



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E
MATERIAIS AVANÇADOS

Fernanda Cristina da Rosa

**Bioincorporação covalente de nanopartículas de quitosana contendo óleo
essencial de eucalipto e lavanda em tecidos de algodão**

Blumenau
2023

Fernanda Cristina da Rosa

Bioincorporação covalente de nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto e lavanda em tecidos de algodão

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientadora: Profa. Larissa Nardini Carli, Dra.

Coorientadora: Profa. Patrícia Bulegon Brondani, Dra.

Blumenau

2023

Rosa, Fernanda Cristina da

Bioincorporação covalente de nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto e lavanda em tecidos de algodão / Fernanda Cristina da Rosa ; orientadora, Larissa Nardini Carli, coorientadora, Patrícia Bulegon Brondani, 2023. 90 p.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Óleos essenciais. 3. Nanopartículas de quitosana. 4. Lacase. 5. Algodão. I. Carli, Larissa Nardini. II. Brondani, Patrícia Bulegon. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. IV. Título.

Fernanda Cristina da Rosa

Bioincorporação covalente de nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto e lavanda em tecidos de algodão

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 16 de outubro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Johnny de Nardi Martins, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Profa. Larissa Nardini Carli, Dra.
Orientadora

Blumenau, 2023.

À mini Fernanda, que um dia sonhou em ser cientista.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por sempre me incentivarem e me permitirem todas as oportunidades possíveis de estudo; em especial minha mãe, que não me deixou desistir e, sempre que necessário, me lembrou do meu objetivo.

Às minhas orientadoras, Profa. Dra. Larissa Nardini Carli e Profa. Dra. Patrícia Bulegon Brondani, por acreditarem nesse projeto, pela ajuda tanto com a parte experimental quanto com a parte escrita e, principalmente, por toda paciência e compreensão.

À Amanda e ao Pedro, meus “estagiários” maravilhosos, que foram parte essencial desse trabalho, pela ajuda no desenvolvimento do projeto, pelo companheirismo e pela amizade.

À Chris, que me deu um suporte incrível e aguentou com muito carinho as minhas inseguranças e desabafos.

Aos professores do PPGNPMat por compartilharem seu conhecimento e contribuírem no meu desenvolvimento.

A todos os meus colegas de classe, laboratório e congresso pela companhia, conversas e risadas.

À banca de qualificação, Prof. Dr. Johnny De Nardi Martins, Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini e Prof. Dra. Andrea Cristiane Krause Bierhalz por todos os questionamentos, contribuições e sugestões realizadas.

Ao Luciano de Oliveira, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pela disponibilização e realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

À Profa. Marília Miotto, do departamento de Ciências e Tecnologia de Alimentos pelo auxílio e realização da análise de atividade antimicrobiana.

À Profa. Andrea Cristiane Krause Bierhalz pelo auxílio nos processos de alvejamento e na análise de cor das amostras.

Ao Leandro Guarezi Nandi, do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos-EQA, pela realização da análise de cromatografia gasosa acoplado ao detector por espectrometria de Massa.

Ao Prof. Dr. Tales da Silva Daitx, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela realização da análise de TGA.

Ninguém consegue saber de antemão se um projeto resultará em algo útil. Resultados são frequentemente negativos. Aprendemos o que algo não é; para o homem que assumir a partir daí, isso é tão importante quanto uma descoberta positiva. Pelo menos ele sabe o que não fazer. (Keys, 2018, p. 200)

RESUMO

O algodão é uma das fibras mais utilizadas no setor têxtil e, como fibra natural, está propícia ao desenvolvimento de microorganismos. Visando resolver esse problema e conceder novas propriedades a esse produto, a funcionalização superficial da fibra pode ser realizada. O objetivo desse trabalho foi desenvolver uma nova metodologia para a funcionalização superficial de fibra de algodão, realizando a biooxidação catalisada por lacases seguida da incorporação covalente das nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto ou lavanda, para obtenção de tecidos com propriedades antibacterianas. O processo de biooxidação da celulose foi otimizado considerando o tipo de lacase e o tipo de mediador empregados, assim como as condições de pós-tratamento. Através dos ensaios de tingimento e análises de FTIR, constatou-se que as condições ótimas consistem no sistema empregando lacase de *Pleurotus ostreatus*, TEMPO como mediador e, um pós-tratamento com solução 1 mol/L de NaOH. As nanopartículas foram sintetizadas através do método de emulsificação óleo-em-água seguida de gelificação iônica. A caracterização das nanopartículas confirmou a formação de nanopartículas esféricas com diâmetros em torno de 20 nm e a presença do óleo essencial de lavanda (OEL, 12,54%) ou de óleo essencial de eucalipto (OEE, 31,17%) no seu interior. As nanopartículas de quitosana foram então incorporadas ao tecido biooxidado através da reação dos grupamentos NH_2 da quitosana aos grupamentos COOH da celulose oxidada, gerando uma ligação covalente. As caracterizações do tecido modificado indicaram que a oxidação empregando lacase foi realizada com sucesso. O ensaio antibacteriano com *E. coli* e *S. aureus* demonstrou uma redução no crescimento bacteriano dos tecidos funcionalizados com as nanopartículas de quitosana pura e contendo óleos essenciais, em comparação com a amostra controle. Além disso, o tecido modificado foi estável a, pelo menos, 5 lavagens, mostrando a efetividade da ligação das nanopartículas na superfície da fibra. Portanto, o presente trabalho desenvolveu uma metodologia branda e efetiva para biofuncionalização de fibra de algodão com nanopartículas de quitosana.

Palavras-chave: Óleos essenciais. Nanopartículas de quitosana. Algodão. Lacase. Atividade antibacteriana.

ABSTRACT

Cotton is one of the most used fibers in the textile sector and, as a natural fiber, it is prone to the development of microorganisms. In order to solve this problem and grant new properties to this product, surface functionalization of the fiber can be carried out. The objective of this work was to develop a new methodology for the surface functionalization of cotton fiber, carrying out biooxidation catalyzed by laccases followed by the covalent incorporation of chitosan nanoparticles containing eucalyptus or lavender essential oil, to obtain fabrics with antibacterial properties. The cellulose biooxidation process was optimized considering the type of laccase and the type of mediator used, as well as the post-treatment conditions. Through dyeing tests and FTIR analyses, it was found that the optimal conditions consist of the system using laccase from *Pleurotus ostreatus*, TEMPO as a mediator and a post-treatment with 1 mol/L NaOH solution. The nanoparticles were synthesized using the oil-in-water emulsification method followed by ionic gelation. The characterization of the nanoparticles confirmed the formation of spherical nanoparticles with diameters of about 20 nm and the presence of lavender essential oil (OEL, 12.54%) or eucalyptus essential oil (OEE, 31.17%) inside them. The chitosan nanoparticles were then incorporated into the biooxidized fabric through the reaction of the NH₂ groups of chitosan with the COOH groups of the oxidized cellulose, generating a covalent bond. Characterizations of the modified fabric indicated that oxidation using laccase was carried out successfully. The antibacterial assay with *E. coli* and *S. aureus* demonstrated a reduction in bacterial growth in fabric functionalized with pure chitosan nanoparticles and containing essential oils, compared to the control sample. Furthermore, the modified fabric was stable for at least 5 washes, showing the effectiveness of the nanoparticles' binding to the fiber surface. Therefore, the present work developed a mild and effective methodology for biofunctionalization of cotton fiber with chitosan nanoparticles.

Keywords: Essential oils. Chitosan nanoparticles. Cotton. Laccase. Antibacterial activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de compostos terpenóides e fenilpropanóides.	21
Figura 2 – Componentes majoritários do óleo essencial de lavanda.	22
Figura 3 – Componente majoritário do óleo essencial de eucalipto.	23
Figura 4 – Processo de desacetilação da quitina para a formação da quitosana.....	26
Figura 5 – (A) Representação esquemática da formação de partículas através da gelificação iônica entre a quitosana positivamente carregada e o reticulador negativamente carregado. (B) Diagrama esquemático da preparação das nanopartículas de quitosana ionicamente carregadas via técnica de gelificação iônica.....	28
Figura 6 – Mecanismos da reação catalisada pela lacase	30
Figura 7 – Representação da reação de oxirredução em um sistema mediado por lacase.....	31
Figura 8 – Estrutura da celulose.....	33
Figura 9 – Esquema geral da metodologia.....	39
Figura 10 – Esquema do processo de preparação das nanopartículas: (A) emulsificação e (B) gelificação iônica.....	42
Figura 11 – Espectro de FTIR do óleo essencial de lavanda.	52
Figura 12 – Espectro de FTIR do óleo essencial de eucalipto.	54
Figura 13 – Imagens de MET das nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto.	55
Figura 14 – Espectro de FTIR da quitosana pura.....	55
Figura 15 – Curvas de (A) TGA e (B) DTG da quitosana pura e das nanopartículas de quitosana sem óleo essencial.	56
Figura 16 – Espectro comparativo das nanopartículas de quitosana (QNP) e das nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de lavanda (QNP/OEL).....	57
Figura 17 – Espectro comparativo das nanopartículas de quitosana (QNP) e das nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto (QNP/OEE).	58
Figura 18 – Curvas de (A) TGA e (B) DTG das nanopartículas de quitosana sem óleo essencial e contendo óleo essencial de lavanda e eucalipto.	60

Figura 19 – Coloração da amostra (A) antes do processo de biooxidação; (B) após o processo de biooxidação com o sistema lacase/ABTS; (C) após o pós-tratamento com NaOH 1 mol/L.....	61
Figura 20 – Espectro de UV-Vis da água residual do tingimento do tecido oxidado com azul de metileno em comparação com a amostra controle.....	62
Figura 21 – Espectros de FTIR comparando o tecido alvejado (Controle) com o tecido oxidado com lacase de <i>Pleurotus ostreatus</i> e TEMPO.....	63
Figura 22 – Comparativo do ensaio de tingimento para avaliação do grau de impregnação das QNpsOEE utilizando diferentes quantidades de nanopartículas: (A) controle; (B) 5%; (C) 15%; (D) 25%; (E) 35%; (F) <i>pad-dry</i>	65
Figura 23 – Comparação entre os tecidos: (A) oxidado, sem impregnação e impregnados com 25% de (B) QNPs, (C) QNPsOEE e (D) QNPsOEL.....	66
Figura 24 – Espectro de FTIR comparativo das amostras CO-Oxi, CO-QNPs, CO-QNPsOEE e CO-QNPsOEL.....	68
Figura 25 – Análise de (A) TGA e (B) DTG do tecido sem nanopartículas (CO-Oxi), impregnado com nanopartículas de quitosana (CO-QNPs), impregnado com nanopartículas contendo óleo essencial de eucalipto (CO-QNPsOEE) e impregnado com nanopartículas contendo óleo essencial de lavanda (CO-QNPsOEL).....	69
Figura 26 – Imagem de MEV das fibras do tecido de algodão impregnado com a nanopartículas de quitosana pura (A; B) e contendo óleo essencial de eucalipto (C;D) e óleo essencial de lavanda (E; F).....	70
Figura 27 – Espectro de UV-Vis da água residual do tingimento com corante ácido dos tecidos funcionalizados com (A) OEL e (B) OEE antes do ensaio de lavagem (controle) e após as extrações com etanol.....	71
Figura 28 – Percentual de redução bacteriana em relação à amostra controle para CO-QNPs, CO-QNPsOEE e CO-QNPsOEL contra <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Reagentes e equipamentos utilizados.....	40
Quadro 2 – As diferentes expressões dos deltas.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do óleo essencial de lavanda. Os componentes majoritários estão destacados em vermelho.	51
Tabela 2 – Composição química do óleo essencial de eucalipto. O componente majoritário está destacado em vermelho.	53
Tabela 3 – Resultado da atividade enzimática para lacase de <i>Pleurotus ostreatus</i> . .	64
Tabela 4 – Variação dos deltas de luminosidade (ΔL), vermelho/verde (Δa) e amarelo/azul (Δb) e os resultados da diferença total de cor (ΔE) do controle (tecido alvejado) comparado com as amostras analisadas.	67
Tabela 5 – Contagem de bactéria das amostras (UFC/mL) após o ensaio antimicrobiano.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABTS - 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-ácido sulfônico)

CO-Oxi - Tecido oxidado

CO-QNPs - Tecido impregnado com nanopartículas de quitosana

CO-QNPsOEE - Tecido impregnado com nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto

CO-QNPsOEL - Tecido impregnado com nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de lavanda

DTG – Termogravimetria derivada

EE - Eficiência de encapsulação

FTIR-ATR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NPs - Nanopartículas

OE - Óleo essencial

OEE - Óleo essencial de eucalipto

OEL - Óleo essencial de lavanda

TEMPO – 2,2',6,6'-tetrametilpiperidina-N-oxil

TGA – Análise termogravimétrica

TPP – Tripolifosfato de sódio

UV – Ultravioleta

UV-Vis - Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos Específicos.....	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	ÓLEOS ESSENCIAIS.....	19
2.1.1	Óleo essencial de lavanda.....	21
2.1.2	Óleo essencial de eucalipto.....	23
2.2	QUITOSANA.....	25
2.3	LACASES.....	29
2.4	TECIDO DE ALGODÃO.....	33
2.5	QUITOSANA NA FUNCIONALIZAÇÃO DO ALGODÃO.....	34
2.6	ÓLEOS ESSENCIAIS NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	36
3	METODOLOGIA.....	39
3.1	MATERIAIS.....	39
3.2	PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	41
3.3	BIOOXIDAÇÃO SUPERFICIAL DA FIBRA DE ALGODÃO.....	43
3.4	IMPREGNAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NA SUPERFÍCIE DO TECIDO	
	43	
3.4.1	Impregnação através do método <i>pad-dry</i>.....	44
3.4.2	Impregnação através de método adaptado.....	44
3.5	CARACTERIZAÇÕES.....	44
3.5.1	Caracterização dos óleos essenciais.....	44
3.5.2	Ensaio da atividade enzimática.....	45
3.5.3	Caracterização das nanopartículas.....	46
3.5.4	Caracterização do tecido oxidado.....	47
3.5.5	Caracterização do tecido incorporado com nanopartículas de	
	quitosana.....	47
3.5.6	Ensaio Antibacteriano.....	49
4	resultados e discussão.....	50
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS.....	50

4.1.1	Óleo essencial de lavanda	50
4.1.2	Óleo essencial de eucalipto	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	54
4.3	BIO-OXIDAÇÃO DO TECIDO	60
4.4	IMPREGNAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NO TECIDO	64
4.5	ATIVIDADE ANTIBACTERIANA	72
5	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

Dentre os substratos têxteis utilizados na indústria, o algodão é a fibra natural mais popular. Sua ampla aplicabilidade ocorre devido as suas características únicas, como maciez, versatilidade e respirabilidade (Rahman Bhuiyan *et al.*, 2017). Estas fibras naturais, porém, possuem maior susceptibilidade a ataques microbianos devido à sua maior porosidade e hidrofiliidade que criam um ambiente propício para a proliferação de microrganismos (Javid *et al.*, 2014; Yilmaz, 2021).

A funcionalização de têxteis, de maneira geral, é uma alternativa para melhorar as propriedades pré-existentes, assim como para conceder novas funcionalidades a esses produtos, como propriedades antimicrobianas, retardamento de chamas, propriedades antiestáticas, atividade fotocatalítica e resistência aos raios ultravioleta (UV) (Javid *et al.*, 2014). O acabamento de substratos têxteis com agentes antimicrobianos, por exemplo, dificulta o desenvolvimento de microrganismos, reduzindo o mau odor de roupas, como meias, roupas íntimas e roupas de ginástica, além de minimizar as chances de uma infecção cruzada em ambientes hospitalares (Ghayempour; Montazer, 2016; Javid *et al.*, 2014).

Dentre os métodos que podem ser empregados na funcionalização de têxteis, a modificação superficial tem sido considerada o melhor caminho, uma vez que permite o nível necessário de efeito benéfico ao mesmo tempo que minimiza o ataque à fibra e a deterioração da qualidade da fibra (Bashar; Khan, 2013). Para realizar a funcionalização superficial do algodão, é comum a utilização de polímeros que melhorem a ligação entre os grupos ativos e o tecido (Abidi; Hequet; Tarimala, 2007; Li *et al.*, 2018; Pinho; Soares, 2018; Saleh *et al.*, 2021). Um dos polímeros satisfatoriamente empregados nesse processo é a quitosana (Cheng *et al.*, 2014), um polissacarídeo de origem natural obtido a partir da desacetilação da quitina e considerado altamente reativo devido à presença de grupamentos amino e hidroxil (Arias *et al.*, 2021). Além disso, a biocompatibilidade, biodegradabilidade e habilidade de formar partículas que a quitosana possui a torna particularmente adequada para aplicação como material encapsulante externo para diversos compostos (Kaczmarek *et al.*, 2019).

Uma classe de ativos comumente encapsulada pela quitosana é a dos óleos essenciais. Estes ativos são líquidos oleosos extraídos de plantas aromáticas caracterizados por seus odores, aparência oleosa e fácil volatilização à temperatura ambiente, além de apresentarem diferentes atuações terapêuticas que são influenciadas pela sua composição química (Asbahani *et al.*, 2015; Wolffenbüttel, 2019). O óleo essencial de lavanda, cujos componentes majoritários são o linalol e o acetato de linalila, tem uma tradição bem estabelecida como remédio popular e, suas aplicações mais conhecidas são como analgésico, antidepressivo, antisséptico, antimicrobiano e cicatrizante. O óleo essencial de eucalipto possui propriedades semelhantes, atuando como analgésico, antisséptico, antiviral, cicatrizante, estimulante e antimicrobiano (Lawless, 2002). Apesar das vantajosas propriedades dos óleos essenciais, estas muitas vezes não são aproveitadas como poderiam, devido à fragilidade dos seus constituintes, que são facilmente degradados por oxidação, volatilização e exposição à luz. Assim, para proteger os óleos essenciais de uma rápida degradação, eles são, geralmente, encapsulados por materiais poliméricos para melhorar a sua biodisponibilidade (Asbahani *et al.*, 2015; Ghayempour; Montazer, 2016).

Diversos estudos têm sido desenvolvidos no sentido de funcionalizar tecidos por meio da aplicação de micro e nanopartículas contendo óleos essenciais. Para que as cápsulas sejam eficientemente incorporadas nos tecidos, alguns métodos são conhecidos, como impregnação (İpek; Ertekin, 2021; Monllor; Bonet; Cases, 2007), banho de exaustão (Bonet Aracil *et al.*, 2015; Bonet *et al.*, 2012) ou *padding* (Atav; Akkuş; Ergünay, 2021; Khatri *et al.*, 2013), sendo este último o mais utilizado em aplicações industriais.

Para que haja uma incorporação mais efetiva, ou seja uma ligação tipo covalente, pode-se utilizar um agente de reticulação que faça a ligação dos grupos ativos das nanopartículas e do tecido (Salaün, 2016). Pode-se ainda, modificar os grupamentos superficiais do tecido para que este possa reagir covalentemente com as nanopartículas. Nesse sentido, as enzimas, particularmente as oxidoredutases, têm atraído atenção por realizarem a oxidação da celulose como forma de facilitar a funcionalização do tecido ao aumentar o número de grupos carboxila presentes na superfície do algodão (Quartinello *et al.*, 2019). Dentre as enzimas oxirredutases

comumente utilizadas em substratos têxteis, a lacase é preferida por ter o oxigênio comoceptor de elétrons, destacando-se na oxidação de fenóis e aminas aromáticas, bem como na redução de moléculas de oxigênio a água (Kim *Et Al.*, 2018; SHEIKH; BRAMHECHA, 2018).

Estudos prévios relataram a utilização das lacases na oxidação de celulose em nanofibras, na lã e, até mesmo no algodão, com os mais diversos objetivos (Bai *et al.*, 2018; Jaušovec; Vogrinčič; Kokol, 2015; Yu *et al.*, 2016). No entanto, não é conhecida a aplicação de lacases em procedimentos que visem a incorporação de nanopartículas de quitosana contendo óleos essenciais. Mesmo assim, é possível visualizar a incorporação através da ligação dos grupos nucleofílicos da quitosana na superfície da celulose oxidada, visto que outros métodos que geraram a oxidação do algodão já foram relatados interagindo com o biopolímero (Liu *et al.*, 2001). Sendo assim, uma boa maneira de funcionalizar o algodão com óleos essenciais seria realizar a oxidação dos grupos superficiais da celulose constituinte através do emprego de uma lacase, e aplicar ao tecido oxidado nanopartículas de quitosana contendo óleos essenciais. Dessa maneira, é possível conferir propriedades antimicrobianas ao tecido através de um novo processo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma nova metodologia para a funcionalização superficial de fibra de algodão, realizando a biooxidação catalisada por lacases seguida da incorporação covalente das nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto ou lavanda, para obtenção de tecidos com propriedades antibacterianas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a morfologia e características químicas das nanopartículas obtidas a partir da encapsulação de óleos essenciais de eucalipto ou lavanda, bem como a eficiência do processo de encapsulação;

- b) Estudar e otimizar a biooxidação superficial do algodão através do emprego de lacases e diferentes mediadores;
- c) Avaliar o processo de bioincorporação das nanopartículas preparadas no tecido funcionalizado com diferentes teores de nanopartículas, de diferentes composições;
- d) Analisar o grau de oxidação, estabilidade térmica, interações entre o tecido e as nanopartículas e atividade antibacteriana dos tecidos gerados pela metodologia desenvolvida.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

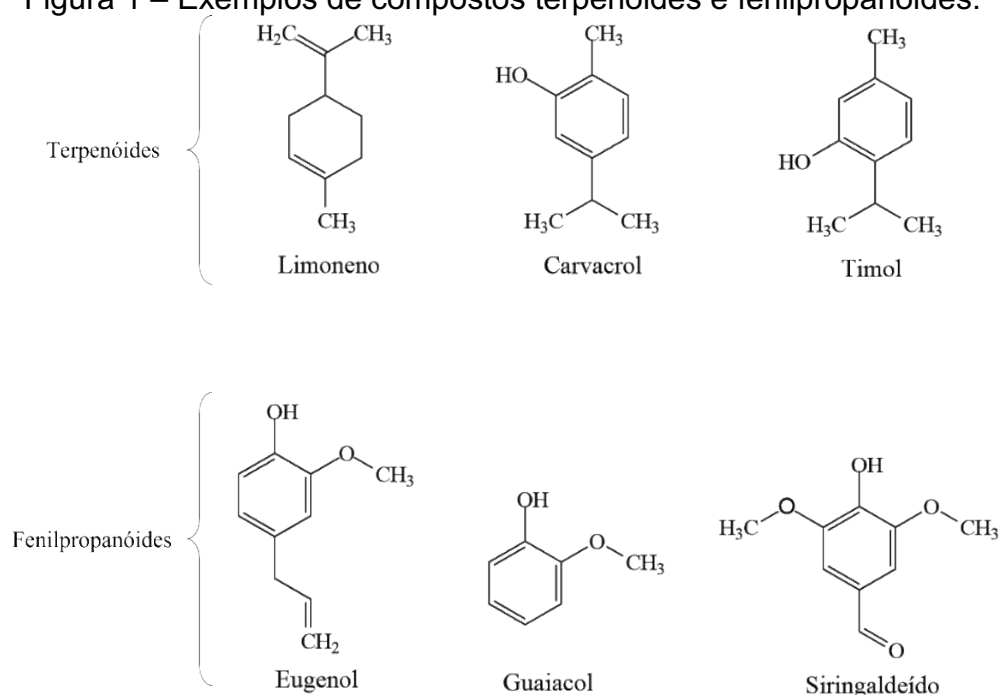
Os óleos essenciais são misturas complexas de compostos voláteis e semivoláteis produzidos por organismos vivos e extraídos de uma planta inteira ou de partes de uma planta (Asbahani *et al.*, 2015; Zuzarte; Salgueiro, 2015). Esses óleos normalmente caracterizam-se como líquidos oleosos incolores ou levemente amarelados à temperatura ambiente e possuem forte odor característico, sendo solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água (Dhifi *et al.*, 2016). Além disso, como são metabólitos secundários das plantas aromáticas, os óleos essenciais exercem importantes funções, como: autodefesa contra outras plantas, insetos predadores, microrganismos e herbívoros; atração de insetos polinizadores e animais dispersores de frutas; e proteção contra a perda de água (Franz; Novak, 2010; Wolffenbüttel, 2019).

Entre outros fatores, a diversidade de funções ecológicas que os óleos essenciais exercem faz com que haja um número quase incontável de substâncias isoladas e uma enorme variação na composição desses óleos (Franz; Novak, 2010). Como o óleo essencial pode estar presente em diferentes partes das plantas aromáticas, como nas flores, folhas, raízes, rizomas, sementes, frutas e casca, a composição química também é influenciada pela parte da planta utilizada no processo de extração (Hanif *et al.*, 2019). Além disso, outros fatores intrínsecos

(genéticos, sexuais e sazonais) e extrínsecos (aspectos ambientais e geológicos) podem variar consideravelmente a sua composição (Zuzarte; Salgueiro, 2015). Em outras palavras, uma vez que os óleos essenciais fazem parte do metabolismo da planta, enquanto houver vida eles estão em constante flutuação. Assim, um óleo essencial de composição química específica é produzido conforme as condições de adversidade a que a planta está submetida durante o seu crescimento (Wolffenbüttel, 2019).

Os constituintes dos óleos essenciais se enquadram em duas classes químicas distintas: os terpenóides e os fenilpropanóides. Os terpenóides são bastante variáveis e apresentam diferentes estruturas de carbono e uma ampla variedade de derivados oxigenados que incluem álcoois, ésteres, cetonas, aldeídos, fenóis, peróxidos e éteres (Dhifi *et al.*, 2016). Os fenilpropanóides, responsáveis por fornecer à planta odor e sabor específicos, consistem em um anel benzênico com uma cadeia lateral de três carbonos, que sempre contém uma ligação dupla e, ocasionalmente, um grupo funcional oxigenado (Montanari, 2010; Zuzarte; Salgueiro, 2015). Alguns exemplos de terpenóides e fenilpropanóides são apresentados na Figura 1. Os componentes desses óleos também podem ser categorizados em fração volátil e resíduo não volátil. O primeiro constitui entre 90-95% da massa total do óleo e abrange, principalmente, os monoterpenos, sesquiterpenos e seus derivados oxigenados. O resíduo não volátil, por outro lado, integra apenas de 1-10% da massa total do óleo e é composto por ácidos graxos, hidrocarbonetos, ceras, flavonóides e carotenóides (Hanif *et al.*, 2019).

Figura 1 – Exemplos de compostos terpenóides e fenilpropanóides.

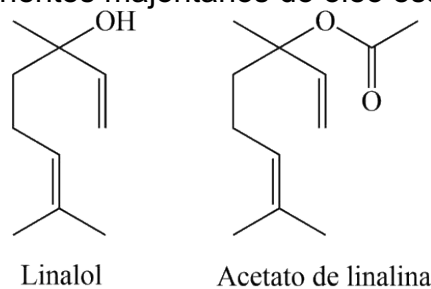


Fonte: Adaptado de Amorati; Foti; Valgimigli, 2013.

2.1.1 Óleo essencial de lavanda

O óleo essencial de lavanda, como a maioria dos óleos essenciais, possui uma composição química complexa, dentre as quais destacam-se os seus componentes majoritários: linalol e acetato de linalila, apresentados na Figura 2 (Lawless, 2002; Rungwasantisuk; Raibhu, 2020; Zhang *et al.*, 2020). O linalol possui propriedades bactericidas, fungicidas, acaricidas (An *et al.*, 2021; Aprotosoiaie *et al.*, 2014) e atua como ansiolítico, sedativo, anticonvulsivante (Aprotosoiaie *et al.*, 2014; Pereira *et al.*, 2018) e antidepressivo (Pereira *et al.*, 2018), enquanto o acetato de linalila apresenta atuação anti-inflamatória (Khayyat, 2020). Além disso, o acetato de citronelila, que possui atividade antimicrobiana e bactericida, e a cânfora, estimulante da pressão sanguínea, antisséptico e anestésico, então presentes em menores quantidades na sua composição (Wolffenbüttel, 2019).

Figura 2 – Componentes majoritários do óleo essencial de lavanda.



Fonte: Adaptado de Elsharif; Banerjee; Buettner, 2015.

A sinergia entre os componentes majoritários e também entre aqueles presentes em menores quantidades fornecem a atuação terapêutica do óleo essencial de lavanda, que pode ser empregado como sedativo suave e antidepressivo e é indicado para alívio em processos de cicatrização e queimadura e inflamação proveniente de picadas de inseto, contusões e dores musculares, reumáticas e articulares (Wolffenbüttel, 2019).

Tais propriedades inerentes ao óleo essencial de lavanda, particularmente as propriedades calmantes e antimicrobianas, fazem com que este óleo seja aplicado tanto no campo da medicina natural quanto na indústria, principalmente nas áreas cosmética, farmacêutica e de perfumaria (Yuan *et al.*, 2019). Zhang *et al.* (2013), por exemplo, desenvolveram filmes de quitosana com óleo essencial de lavanda incorporado e testaram sua atividade antibacteriana contra quatro bactérias diferentes: *E. coli*, *S. aureus*, *B. cereus* e *B. megatherium*. O resultado do teste mostrou que o aumento da concentração de óleo essencial de 0 a 1,5% (v/v; OEL/quitosana) aumentou a zona de inibição para todas as bactérias testadas (Zhang *et al.*, 2013). Em outro estudo, Ben Djemaa *et al.* (2016) avaliou a atividade cicatrizante de feridas por excisão e a propriedade antioxidante do óleo essencial de lavanda em uma formulação de pomada. Os resultados obtidos mostraram que, nos animais tratados com pomada de lavanda, o ferimento cicatrizou completamente em 14 dias, ao contrário do grupo de controle, mostrando que o potencial de cicatrização do óleo essencial de lavanda apresenta efeitos comparáveis aos medicamentos de referência (Ben Djemaa *et al.*, 2016).

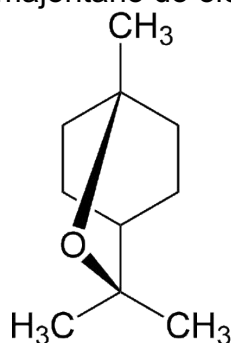
Além disso, o óleo essencial de lavanda também tem sido muito estudado na melhora da qualidade do sono de estudantes universitários (Kawai *et al.*, 2018) e de pacientes com câncer em quimioterapia (Özkaraman *et al.*, 2018). Na avaliação de

15 estudos relacionando o efeito da aromaterapia com óleo essencial e a qualidade do sono realizado por Lillehei e Halcon (2014), observou-se que a maioria desses estudos reportou efeitos positivos dos óleos essenciais na qualidade do sono, e o óleo essencial de lavanda foi o mais frequentemente utilizado (Lillehei; Halcon, 2014). Algumas pesquisas, ainda, mostram que o óleo essencial de lavanda pode ajudar a diminuir a ansiedade de pacientes em unidades de tratamento intensivo (UTI) (Karadag *et al.*, 2017), em hemodiálise (Bagheri-Nesami *et al.*, 2017) e durante a espera por tratamento odontológico (Lehrner *et al.*, 2005).

2.1.2 Óleo essencial de eucalipto

Dentre as 900 espécies de eucalipto, cerca de 300 espécies contêm óleos essenciais voláteis em suas folhas (Dhakad *et al.*, 2018). Cerca de 20 dessas espécies possuem uma concentração de 1,8-cineol (Figura 3) maior que 70%, constituindo-se como componente majoritário do óleo essencial de eucalipto e sendo responsável por atribuir o odor característico às folhagens do eucalipto (Dhakad *et al.*, 2018; Harkat-Madouri *et al.*, 2015). Além do 1,8-cineol, a presença dos compostos α -pineno, β -pineno e limoneno é de significativa importância para as atividades biológicas desse óleo essencial, particularmente sua atividade antimicrobiana (Dhakad *et al.*, 2018).

Figura 3 – Componente majoritário do óleo essencial de eucalipto.



1,8-cineol

Fonte: Adaptado de Dhakad *et al.*, 2018.

As propriedades antimicrobianas do óleo essencial de eucalipto não podem ser atribuídas a um único componente isoladamente, mas sim à sinergia entre os

componentes majoritários e aqueles presentes em quantidades menos significativas (Dagli *et al.*, 2015). O efeito antibacteriano desse óleo essencial é efetivo tanto para bactérias Gram-positivas quanto para bactérias Gram-negativas, apresentando forte efeito bactericida e citotóxico contra *S. aureus*, *E. coli*, *S. pyogenes*, *H. influenzae*, *S. pneumonia* (Aleksic Sabo; Knezevic, 2019; Dagli *et al.*, 2015). Além disso, a ação contra essas bactérias varia de acordo com a espécie de eucalipto de que é extraído o óleo essencial.

A ação antimicrobiana desse óleo, juntamente com suas propriedades antissépticas e anti-inflamatórias, faz com que seja efetivo no tratamento de feridas, queimaduras, arranhões, escoriações e cortes, podendo também ser aplicado em pomadas e passado em picadas de insetos (Dhakad *et al.*, 2018). Dessa forma, diversos estudos aplicaram o óleo essencial de eucalipto em preparações tópicas. Um exemplo foi o estudo publicado por Saporito *et al.* (2018), em que foram desenvolvidas nanopartículas lipídicas carregadas com óleos essenciais de eucalipto ou alecrim para melhorar a cicatrização de feridas cutâneas. As nanopartículas carregadas com óleo essencial de eucalipto apresentaram propriedades físico-químicas – como tamanho de partícula, dispersividade e estabilidade – adequadas, citocompatibilidade, potencialização da proliferação *in vitro* dos fibroblastos e propriedades cicatrizantes de fibroblastos associadas a propriedades antimicrobianas, evidenciando a capacidade de potencialização do processo de cicatrização (Saporito *et al.*, 2018).

O óleo de eucalipto também tem sido muito visado na atuação como repelente e inseticida devido aos ácidos fenólicos liberados pelas folhas, apresentando efeitos larvicidas e adulticidas contra o *Aedes aegypti*, vetor de doenças como dengue, Zika vírus e chikungunya (Auysawasdi; Chuntranuluck; Phasomkusolsil, 2016; Dhakad *et al.*, 2018; Soonwera; Sittichok, 2020). Por fim, tal óleo também apresenta propriedades antivirais, mostrando, por exemplo, efeito inibitório na ativação do vírus de Epstein-Barr (Dhakad *et al.*, 2018) e atividade antifúngica. No estudo de Rocha *et al.* (2009) o óleo essencial de eucalipto e o 1,8-cineol, seu componente majoritário, foram testados contra *A. flavus* Link e *A. parasiticus* Speare, em que a inibição completa do crescimento fúngico de ambas as espécies foi alcançada com o óleo essencial, enquanto o 1,8-cineol sozinho

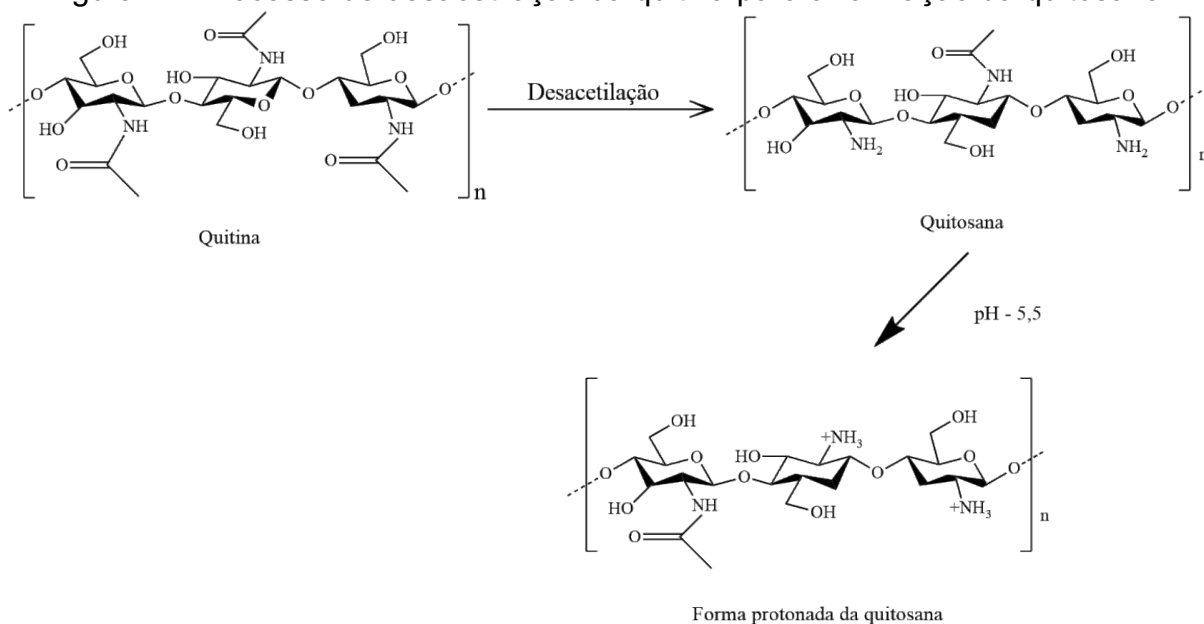
apresentou apenas uma inibição parcial, evidenciando a importância entre a sinergia dos componentes do óleo essencial na efetividade das suas atividades biológicas (ROCHA *et al.*, 2009).

Observando-se as propriedades encontradas nos óleos essenciais de lavanda e de eucalipto, estes possuem capacidade de atuar como agentes antimicrobianos e terapêuticos, podendo agir na inibição do crescimento microbiano quando aplicados em tecidos, ao mesmo tempo que podem atuar na prevenção de uma infecção, se aplicado como curativo, por exemplo. Porém, a alta volatilidade destes óleos faz com que seja necessário protegê-los com uma barreira polimérica como forma de aumentar sua biodisponibilidade e potencializar suas propriedades. Dentre os vários polímeros que já foram empregados com este intuito, a quitosana destaca-se por suas atividades antioxidantes, hipolipemiantes e antimicrobianas, bem como seu potencial de encapsulamento e propriedades formadoras de filme e gelificante (Detsi *et al.*, 2020).

2.2 QUITOSANA

A quitosana é um polissacarídeo linear composto por D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina unidas pela ligação β -1,4 em uma estrutura bastante similar à da celulose (Choi; Nam; Nah, 2016; Shariatnia, 2019). Embora esse polímero tenha ocorrência natural na parede celular de alguns fungos, a sua maior fonte comercial é através da desacetilação da quitina, extraída dos exoesqueletos de crustáceos, como camarões, lagostas, caranguejos e krill (Sahariah; Másson, 2017; Sánchez-Machado *et al.*, 2018). O processo de desacetilação da quitina consiste na remoção dos grupos acetila da N-acetil-D-glucosamina para formar unidades de D-glucosamina que contêm grupamentos amino livres e aumentam a solubilidade do polímero em meio aquoso (Sánchez-Machado *et al.*, 2018). A Figura 4 apresenta as estruturas da quitina e da quitosana.

Figura 4 – Processo de desacetilação da quitina para a formação da quitosana.



Fonte: Adaptado de Saharia; Másson, 2017.

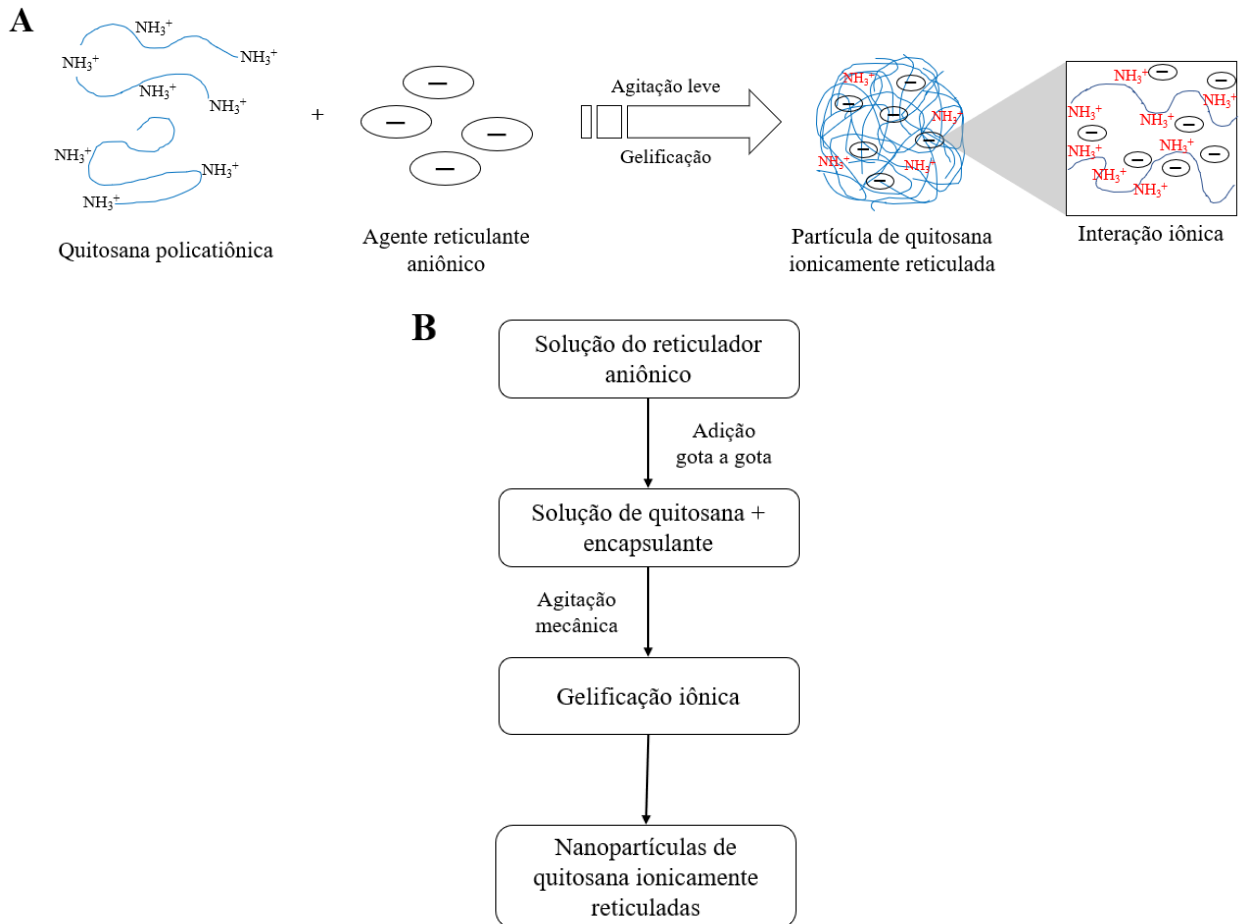
A quitosana é conhecida como um composto bioativo com diversas propriedades biológicas, como atividade antifúngica, antioxidante, antimicrobiana e cicatrizante, em grande parte devido aos numerosos grupamentos amino primários contidos na sua cadeia principal (Choi; Nam; Nah, 2016; Shariatinia, 2019). A junção dessas características com as propriedades de não-toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixo custo fazem com que esse biopolímero tenha extensas aplicações farmacêuticas, incluindo sistemas de liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos, cicatrização de feridas e indústria têxtil (shariatinia, 2019; Krishnan, 2021; Manek; Darvas; Petroianu, 2020).

A aplicação da quitosana na indústria têxtil ocorre na forma de um acabamento multifuncional, podendo ser utilizado para aumentar a força de tingimento e a durabilidade do pigmento, além de contribuir para um aumento considerável na resistência microbiana dos materiais têxteis (Cheng *et al.*, 2014; Eid; Ibrahim, 2021). Além disso, a quitosana também é muito empregada como agente encapsulante de ativos, apresentando diversas vantagens, como a sua capacidade de controlar a liberação, a presença de vários grupos amina livres disponíveis para a reticulação e a não-toxicidade do processo, uma vez que a possibilidade de dissolução do polímero em solução aquosa ácida elimina a necessidade de solvente orgânico tóxico (Yu *et al.*, 2019).

Dentre os vários métodos possíveis para a preparação de nanopartículas de quitosana, a técnica de gelificação iônica tem atraído considerável atenção por ser um processo livre de solvente orgânico, não-tóxico e controlável (Fan *et al.*, 2012a; Hosseini *et al.*, 2013; Algharib *et al.*, 2022). Tal técnica baseia-se na capacidade de reticulação de polieletrólitos na presença de íons multivalentes e pode ser aplicada tanto por extrusão quanto por emulsificação/gelificação (Ozkan *et al.*, 2019). No caso da síntese de nanopartículas de quitosana a partir do método de gelificação, ocorrem interações iônicas entre os grupos amino carregados positivamente da quitosana e os grupos carregados negativamente do poliânion, usualmente o tripolifosfato de sódio (TPP) (Esquivel *et al.*, 2015; Fan *et al.*, 2012b). A Figura 5 consiste em uma representação esquemática do processo de formação das nanopartículas através da gelificação iônica.

Woranuch e Yoksan (2013) e Hasheminejad (2019) sintetizaram nanopartículas de quitosana contendo eugenol e óleo essencial de cravo, respectivamente, através de um método de duas etapas, consistindo na preparação de uma emulsão óleo-em-água seguida da gelificação iônica com TPP. No primeiro estudo, as partículas obtidas possuíam formato esférico com tamanho médio menor que 100 nm e o estudo de estabilidade mostrou que a fibra termoplástica (TPF) contendo eugenol encapsulado apresentou teor de eugenol remanescente 8 vezes maior e uma atividade de eliminação de radicais 2,7 vezes maior do que aquele com o eugenol puro. Assim, de acordo com os resultados, as partículas obtidas podem ser recomendadas para uso como antioxidantes em plásticos bioativos para embalagem alimentícia (Woranuch; Yoksan, 2013). No segundo, as partículas possuíam um tamanho entre 40 e 100 nm, apresentando uma liberação controlada durante 56 dias. Além disso, o óleo essencial nanoencapsulado apresentou um desempenho superior contra *Aspergillus niger*, quando comparado às nanopartículas de quitosana puras ou ao óleo livre, podendo ser usado como um fungicida natural promissor na agricultura (Hasheminejad; Khodaiyan; Safari, 2019).

Figura 5 – (A) Representação esquemática da formação de partículas através da gelificação iônica entre a quitosana positivamente carregada e o reticulador negativamente carregado. (B) Diagrama esquemático da preparação das nanopartículas de quitosana ionicamente carregadas via técnica de gelificação iônica.



Fonte: Adaptado de Desai, 2016.

Em outro estudo, realizado por Ristić *et al.* (2017), nanopartículas de quitosana pura e carregadas com fosfato de clindamicina foram sintetizadas através da técnica de gelificação iônica e posteriormente foram ligadas às fibras de celulose da viscose na forma de dispersão de nanopartículas. As partículas obtidas apresentaram diâmetro de cerca de 232 nm e uma fixação bem-sucedida ao tecido, com alta taxa de dessorção e liberação controlada por até 4 h. Assim, de acordo com os autores, as fibras de viscose funcionalizadas com as nanopartículas possuem grande potencial para serem aplicadas no campo ginecológico como um material têxtil médico preventivo, com potencial para tratamento ginecológico curativo (Ristić *et al.*, 2017). Já no estudo de Scacchetti, Pinto e Soares (2018), um

compósito de quitosana-zeólita foi preparado pelo processo de gelificação com TPP e aplicadas ao tecido de algodão por meio do processo de *pad-dry-cure*. Os resultados obtidos pelos autores nesse estudo indicam que a aplicação dos têxteis funcionalizados com esse compósito possuem propriedades antimicrobianas de interesse, tendo apresentado atividade contra *E. coli*, *S. aureus*, *C. albicans* e *T. rubrum*. Além disso, esse acabamento pode ser combinado com a aplicação de materiais de mudança de fase para a obtenção de têxteis com propriedades termorreguladoras (Scacchetti; Pinto; Soares, 2018).

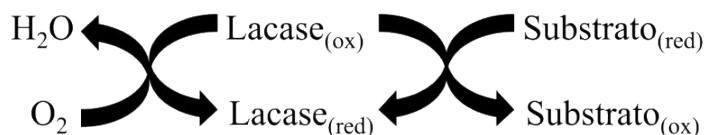
Nos dois estudos citados, a funcionalização do tecido é realizada pelo método de *pad-dry* e *pad-dry-cure*, que consistem em mergulhar as fibras na solução contendo as nanopartículas, que posteriormente passam por um processo de secagem ou secagem seguida de cura, resultando na fixação das partículas ao tecido através de ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals (Ristić *et al.*, 2017) ou de ligações covalentes (Scacchetti; Pinto; Soares, 2018). Contudo, processos alternativos que levem a um produto mais resistente através de métodos mais sustentáveis vêm ganhando cada vez mais espaço na indústria têxtil, reduzindo o uso de produtos químicos agressivos e o custo de fabricação. Neste âmbito, as enzimas podem ser usadas em quase todas as etapas do processamento químico têxtil, resultando em condições brandas de fabricação, menor consumo de energia, melhor qualidade do produto final e maior eficiência de processo (Sheikh; Bramhecha, 2018). Dentre as enzimas já utilizadas no setor têxtil, pode-se destacar as lacases.

2.3 LACASES

As lacases são enzimas encontradas em insetos e bactérias, mas mostram-se especialmente abundantes em fungos (Rodriguez-Couto, 2012). Elas contêm cobre em sua estrutura e catalisam a oxidação de uma grande variedade de substratos orgânicos e inorgânicos, habitualmente compostos fenólicos, como mono, di- e polifenóis, amino fenóis e metóxi fenóis, e aminas aromáticas (Kudanga; Nemadziva; Le Roes-Hill, 2017; Sheikh; Bramhecha, 2018). Essa reação de

oxidação é acoplada a uma redução do oxigênio a água, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Mecanismos da reação catalisada pela lacase.



Fonte: Adaptado de Gu *et al.*, 2021.

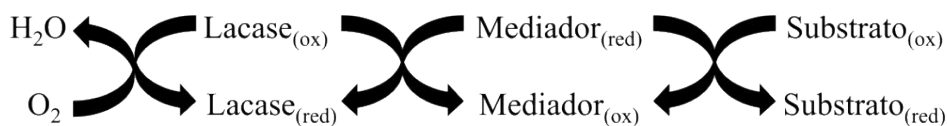
O potencial redox das lacases é intimamente relacionado com a sua atividade enzimática, de forma que a oxidação de compostos fenólicos por essa enzima depende diretamente da diferença do potencial redox entre o centro ativo e o substrato (Baldrian, 2006; Kunamneni *et al.*, 2008). Portanto, as lacases podem ser classificadas como de baixo, médio e alto potencial redox. As lacases provenientes de plantas e bactérias fazem parte do grupo de lacases com baixo potencial redox, enquanto as classes de médio e alto potencial redox são de origem fúngica (Mate; Alcalde, 2017; Moreno *et al.*, 2020). Porém, mesmo lacases com alto potencial redox não conseguem oxidar diretamente substratos com potencial redox mais elevados, acima de 1,3 V, como moléculas não-fenólicas (Moreno *et al.*, 2020).

Visando ultrapassar essas dificuldades, constatou-se que o 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico (ABTS) possui a capacidade de atuar como mediador na oxidação de compostos não fenólicos e que não são diretamente oxidados pela lacase (Bourbonnais *et al.*, 1995; Kunamneni *et al.*, 2008; Thurston, 1994). Atualmente, além do ABTS, outros mediadores sintéticos comumente utilizados em conjunto com as lacases são o 2,2',6,6'-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO), 1-hidroxibenzotriazol (HBT), N-hidroxiacetanilida (NHA) e tiodifenilamina (PT) (Gu *et al.*, 2021; Riva, 2006).

Nesses sistemas, apresentados genericamente na Figura 7, a primeira fase consiste na oxidação do mediador pela lacase, envolvendo a perda de um único elétron e produzindo um intermediário de alto potencial redox, com capacidade de oxidar substratos não fenólicos. Este composto intermediário é então reduzido para restaurar sua forma inicial, promovendo a transferência de elétrons para o substrato

e fechando o ciclo redox. Dessa forma, ocorre uma oxidação indireta do substrato pela lacase (Gu *et al.*, 2021; Singh Arora; Kumar Sharma, 2010).

Figura 7 – Representação da reação de oxirredução em um sistema mediado por lacase.



Fonte: Adaptado de Gu *et al.*, 2021.

Sistemas contendo uma lacase e um mediador são capazes, por exemplo, de oxidar a unidade de estrutura não fenólica da lignina, o que faz com que possa ser aplicado ao branqueamento tanto na indústria de papel quanto na têxtil (Gu *et al.*, 2021). A viabilidade de integrar um tratamento com sistema mediado por lacase para o branqueamento de diferentes polpas foi investigado por Pandi, Gowthaman e Kamini (2021). Em seu estudo, eles investigaram a deslignificação enzimática empregando lacase de alto potencial redox e HBT como mediador para melhorar a deslignificação das polpas de eucalipto, bagaço, bambu e palha de trigo, sendo a eficácia de tal tratamento comparável com lacases comerciais, demonstrando a sua viabilidade para posterior desenvolvimento comercial (Pandi; Gowthaman; Kamini, 2021).

Como exemplo de estudos voltados para a indústria têxtil, tem-se o desenvolvido por Solís-Oba; Almendáriz; Viniegra-González (2008), em que o sistema lacase-ABTS foi aplicado na descolaração bem-sucedida de jeans. O processo desenvolvido apresentou impacto ambiental reduzido, uma vez que não produziu subprodutos halogenados, comum nesse tipo de processo (Solís-Oba; Almendáriz; Viniegra-González, 2008). Outro estudo empregou um sistema mediado por lacase para aumentar a eficiência do processo de branqueamento de tecido de algodão com peróxido de hidrogênio. Os resultados mostraram que, apesar de não obter um grau de branqueamento tão alto quanto o processo químico convencional, o processo desenvolvido é viável, apresentando economia de energia e ambientalmente menos danoso e fornece materiais com melhor molhabilidade e resistência à tração (Tian *et al.*, 2012). No estudo de Kim *et al.* (2018) foi realizada a funcionalização enzimática *in situ* das fibras de algodão empregando ácido cafeico e

morina como substratos reativos da lacase. O objetivo foi a produção de fibras de algodão com novas funcionalidades, como proteção UV e atividade antioxidante, através da utilização de polímeros de alta massa molar na modificação da superfície dessas fibras. Tanto o ácido cafeico quanto a morina atuam como agentes ativos para proteção UV e atividade antioxidante, e essas propriedades foram conferidas com sucesso às fibras de algodão tratadas (Kim *et al.*, 2018).

As lacases também já foram empregadas para realizar a oxidação superficial de nanofibras de celulose, lã e algodão. No estudo desenvolvido por Bai *et al.* (2018), pirrol foi utilizado na modificação superficial de fibra de lã por meio de polimerização *in situ* com lacase para o desenvolvimento de um tecido condutor, o que melhorou seu processo de tingimento. As caracterizações realizadas no tecido demonstram que o polipirrol formado através de catálise pela lacase se fixou na fibra de lã, com a profundidade de tingimento do tecido aumentando gradativamente com o prolongamento do tempo e aumento da concentração de lacase e pirrol, de maneira que o tecido final apresentou boa atividade eletroquímica em termos de polimerização *in situ* utilizando lacase em solução. Em outro estudo, realizado por Jaušovec, Vogrinčič e Kokol (2015), os autores realizaram a modificação quimio-enzimática de nanofibras de celulose usando a lacase como biocatalisador e TEMPO ou 4-amino-TEMPO como mediadores, sendo esse último mais ativo. Os autores também estudaram a influência de diferentes pós-tratamentos na oxidação da celulose. A reação aumentou em cerca de 140% a quantidade de aldeídos localizados no C6 da celulose, de forma que os resultados deste estudo indicam uma nova forma de preparar e estabilizar aldeídos altamente reativos na celulose. O sistema lacase/TEMPO também foi usado por Yu *et al.* (2016) no preparo de tecidos de algodão hidrofóbicos através do enxerto de octadecilamina (ODA) na superfície das fibras de algodão. As fibras foram oxidadas por lacase/TEMPO para introduzir grupos aldeído, que reagiram com os grupos amino da ODA para formar uma base de Schiff, cuja formação foi comprovada pelas análises de FTIR e espectrometria de massas MALDI-TOF. A hidrofobicidade superficial dos tecidos de algodão aumentou após a reação de graftização enzimática.

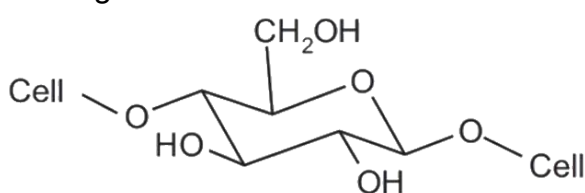
Portanto, pode-se observar que as lacases já são empregadas na oxidação de polímeros orgânicos e mostram um grande potencial para serem utilizadas na

modificação e funcionalização superficial de fibras têxteis, como o algodão. Nenhum estudo encontrado, porém, emprega a lacase na oxidação da celulose das fibras de algodão com o objetivo de fortalecer a graftização com nanopartículas de quitosana contendo óleos essenciais para o desenvolvimento de tecidos com propriedades antimicrobianas.

2.4 TECIDO DE ALGODÃO

De forma geral, as fibras vegetais possuem diversas vantagens, como o baixo custo, biodegradabilidade, baixa densidade, boa resistência à temperatura e solventes e atoxicidade (Albinante; Pacheco; Visconte, 2013). Dentre essas fibras, o algodão, composto majoritariamente por celulose (Figura 8) é a fibra com maior representatividade no cenário econômico nacional e mundial, em grande parte por suas características intrínsecas, tais como o conforto térmico, hidrofiliabilidade, facilidade de modificações químicas e físicas e tecnologias de produção e processamento bem-estabelecidas (Fujita; Jorente, 2015). Porém, os tecidos feitos da fibra de algodão apresentam também certas propriedades indesejáveis, como fácil sujidade e enrugamento, suscetibilidade a ataque microbiano, baixa proteção UV e suporte ao crescimento de microrganismos (Ibrahim *et al.*, 2013).

Figura 8 – Estrutura da celulose.



Fonte: Jaušovec, Vogrinčič e Kokol, 2015.

Em vista disso, e com o objetivo de aumentar a competitividade do algodão para com as fibras sintéticas, pesquisas têm sido desenvolvidas visando a sua modificação superficial com múltiplas funcionalidades, o que aumentaria seu escopo de aplicação. Assim, vários tratamentos químicos e poliméricos têm sido empregados para atribuir certas funcionalidades, como melhor tingimento e acabamentos de prensagem durável, atividades antimicrobianas, resistência ao

enrugamento, retardante de chamas, repelente de água e óleo, perfume e resistência à abrasão (Costa *et al.*, 2020; Vigneshwaran; Arputharaj, 2020).

Nesse sentido, Trad *et al.* (2018) sintetizaram um hidrogel de quitosana e o empregaram para conferir sensibilidade ao pH e acabamento antimicrobiano ao tecido de algodão. Os resultados desse estudo mostraram que essa funcionalização aumenta significativamente a atividade antibacteriana da fibra de algodão tanto contra bactérias Gram-positivas (*S. aureus* e *L. monocytogene*) quanto bactérias Gram-negativas (*E. coli*). Além disso, houve uma melhora no comportamento de gerenciamento de umidade do material e nas propriedades de recuperação de vinco após a aplicação do hidrogel (Trad *et al.*, 2018). Em outra pesquisa, desenvolvida por Wang *et al.* (2011), nanobastões de ZnO-SiO₂ foram aplicados em tecidos de algodão com o objetivo de obter tecidos com propriedades superhidrofóbicas e de bloqueio ultravioleta (UV). Pelas análises, foi verificado que o tecido tratado possuía um grande fator de proteção UV, juntamente com uma superhidrofobicidade resistente aos raios UV (Wang *et al.*, 2011).

Percebe-se, portanto, que devido à sua importância dentro da indústria têxtil e suas propriedades já relatadas, nos últimos anos tem havido um movimento no sentido de desenvolver novas metodologias para a funcionalização do algodão. Assim, com o intuito de melhorar ainda mais a aplicabilidade do algodão, diversos grupos químicos e materiais têm sido empregados ao algodão, como quitosana (Xu *et al.*, 2017), nanopartículas de prata (Jiang; Liu; Yao, 2011; Vigneshwaran *et al.*, 2007) e óleos essenciais (Fiedler *et al.*, 2020; Sadannavar *et al.*, 2021).

2.5 QUITOSANA NA FUNCIONALIZAÇÃO DO ALGODÃO

A importância da quitosana dentro da indústria têxtil tem crescido nos últimos anos como uma alternativa “verde” para os processos de tingimento dos tecidos, uma vez que reduz a necessidade de grandes quantidades de sais e álcalis (Costa *et al.*, 2022). Por isso, a quitosana tem sido cada vez mais utilizada na indústria têxtil devido à sua capacidade de conceder propriedades antimicrobianas aos tecidos, torná-los à prova de encolhimento, conceder maior resistência à ruptura

e à formação de vincos e auxiliar no processo de tingimento (Benltoufa, *et al.* 2020; Li *et al.*, 2021).

Costa *et al.* (2022) estudou um novo processo de tingimento de tecidos à base de quitosana, sem sal e sem químicos, para o desenvolvimento de têxteis bioativos. Para isso, os autores encapsularam o corante Everzol Navy Blue em nanopartículas de quitosana e empregaram no tingimento do tecido de algodão. Como resultado, foi obtido um tecido de algodão tingido com propriedades antimicrobianas significativas contra *Staphylococcus aureus* metilicina-resistente (MRSA), *Staphylococcus aureus* metilicina-sensível (MSSA) and *A. baumannii*.

Em outro estudo, Mosaad *et al.* (2022) sintetizaram nanopartículas de quitosana através do método de gelificação iônica, que foram utilizadas no tratamento do algodão para melhorar a tingibilidade e atividade antimicrobiana do tecido. De acordo com os autores, houve uma melhora nas propriedades mecânicas devido à nanoestrutura das nanopartículas, sua penetração no tecido e à ligação entre a celulose e as nanopartículas. Além disso, como a quitosana pode produzir novas cargas catiônicas a partir da protonação dos grupos amino na superfície dos têxteis celulósicos, a capacidade de tingimento dos tecidos de algodão aumentou. Por fim, os tecidos também apresentaram propriedades antifúngicas e antimicrobianas contra bactérias gram-positivas e bactérias gram-negativas (Mosaad *et al.*, 2022).

Tawfik e El-Masry (2021) realizaram o pré-tratamento do tecido de algodão com nanopartículas de quitosana com o objetivo de melhorar as propriedades de tingimento e atividade antimicrobiana desses tecidos. Como resultado desse estudo, obteve-se um tecido com capacidade de tingimento melhorada e com atividade antimicrobiana contra bactérias gram-positivas, gram-negativas e fungos. Além disso, devido ao alto poder de penetração das nanopartículas e à retenção física nos tecidos de algodão (presença de grupos OH e NH₂), as propriedades físico-químicas e mecânicas do tecido também foram melhoradas (Tawfik *et al.*, 2021).

Analisando a literatura disponível, nota-se uma crescente no estudo da quitosana e suas nanopartículas aplicadas à indústria têxtil não apenas pelos benefícios que traz ao produto, mas também pela sua tecnologia verde, que reduz o

uso de solventes, sais e álcalis, diminuindo a necessidade de realizar complexos tratamentos de efluentes e poupando o meio ambiente.

2.6 ÓLEOS ESSENCIAIS NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Conforme já comentado, os óleos essenciais possuem diversas propriedades químicas e biológicas que fazem com que tenham um grande interesse comercial, além de serem compostos naturais (Asbahani *et al.*, 2015). Um dos seus campos de aplicação se dá na indústria têxtil, beneficiando materiais têxteis através da incorporação do óleo puro ou encapsulado, sendo este último o mais importante por aumentar a durabilidade da funcionalização ao proteger o óleo essencial contra reações com umidade, luz e oxigênio, além de promover a sua liberação prolongada. Essa categoria de produto se encaixa nos têxteis funcionais, que podem ser divididos, basicamente, em têxteis médicos, perfumados, antimicrobianos, mosquito-repelentes e cosmetotêxteis (Ghayempour; Montazer, 2016).

A incorporação de determinado aroma a uma fibra consiste no processo de tratar os têxteis com sistemas bioativos (Cerempei, 2017). Nesse sentido, cápsulas aromáticas, que liberam lentamente seu conteúdo através de paredes permeáveis ou semipermeáveis, têm sido elaboradas para aplicações em suéteres, camisetas e jaquetas (Abdul Aziz *et al.*, 2015). As forças mecânicas atuantes sobre essas cápsulas com o movimento do usuário levam ao rompimento da parede por fricção ou pressão mecânica e consequente liberação do aroma (Boh; Knez, 2006; Ghayempour; Montazer, 2016).

Rodrigues *et al.* (2008), por exemplo, desenvolveram microcápsulas de poliuretano-ureia (PUU) contendo óleo de limoneno por meio da técnica de polimerização interfacial, que posteriormente foram aplicadas em tecidos com o objetivo de produzir tecidos perfumados. Como resultado dessa pesquisa, os pesquisadores desenvolveram uma marca de roupas masculinas perfumadas (Rodrigues *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2008). Além disso, diversas marcas de roupas têm aplicado a tecnologia de aromas para aumentar a sensação de bem-estar do usuário, especialmente na categoria de roupas íntimas, mostrando o

potencial de aplicação dessa tecnologia na obtenção de produtos com valor agregado (Cerempei, 2017).

Em função das suas características e proximidade com o corpo humano, os têxteis constituem um excelente meio de transferência, adesão e propagação de infecções causadas por espécies microbianas, o que faz com que o acabamento antimicrobiano venha sendo cada vez mais estudado (Das *et al.*, 2021). Javid *et al.* (2014), por exemplo, aplicaram microcápsulas de quitosana contendo os óleos essenciais de eucalipto e sândalo no tecido de algodão usando um agente de crosslinking de baixa temperatura e verificaram a atividade antibacteriana desse tecido. Em ambos os casos, o tecido apresentou maior resistência contra a *S. aureus* comparado à *E. coli*, bactérias gram-positiva e gram-negativa, respectivamente. Segundo Emam (2019), porém, o acabamento antimicrobiano de têxteis não apenas deve inibir a propagação de doenças e eliminar microrganismos indesejáveis, mas também deve cumprir três requisitos básicos: (1) deve ser atóxico para o ser humano, não resultando em alergias e irritações na pele; (2) o agente antimicrobiano empregado não deve causar efeitos negativos nas propriedades do tecido nem na sua aparência, além de ser compatível com o processo comum da indústria têxtil; (3) o acabamento deve ser capaz de suportar os processos de lavagem, secagem e lixiviação, conferindo durabilidade à propriedade antimicrobiana.

Os têxteis médicos funcionais, além de possuir propriedades antimicrobianas que diminuem a possibilidade de ocorrência de infecção cruzada em roupas para pacientes e produtos de saúde como curativos e luvas, podem ser empregados como depósito temporário de fármaco a serem liberados pela ação de fatores específicos da pele, como transpiração, fricção e enzimas da pele. Assim, esses têxteis permitem uma terapia contínua de problemas de saúde, dentre os quais cita-se dermatite alérgica e infecciosa, queimadura, psoríase, câncer de pele, sem a contribuição ativa e consciente do paciente (Radu *et al.*, 2017).

Outra classe são os cosmetotêxteis, têxteis de alto desempenho que representam uma combinação de substâncias ativas cosméticas com materiais têxteis. Esses materiais, em contato com a pele, transferem a substância ativa para fins cosméticos. Os óleos essenciais estão dentro da classe de substâncias que

podem ser aplicadas com propósito cosmético afim de promover o brilho na pele, hidratação, refrescância e outros efeitos de bem-estar. Os óleos essenciais mais proeminentes nesse campo incluem os óleos de lavanda, camomila, eucalipto, jasmim, rosa, sálvia e hortelã-pimenta (Abdul Aziz *et al.*, 2015; Denisa-Maria *et al.*, 2019). Como exemplo de cosmetotêxtil, têm-se o estudo realizado por Sarişik, Okur e Asma (2012), em que óleos aromáticos foram encapsulados em β -ciclodextrina e aplicados em toalhas 100% algodão para uso em centro de spas ou cuidados pessoais com o objetivo de melhorar a saúde dos usuários utilizando produtos multifuncionais hidratantes, aromatizados, relaxantes e antienvhecimento (Sarişik; Okur; Asma, 2012).

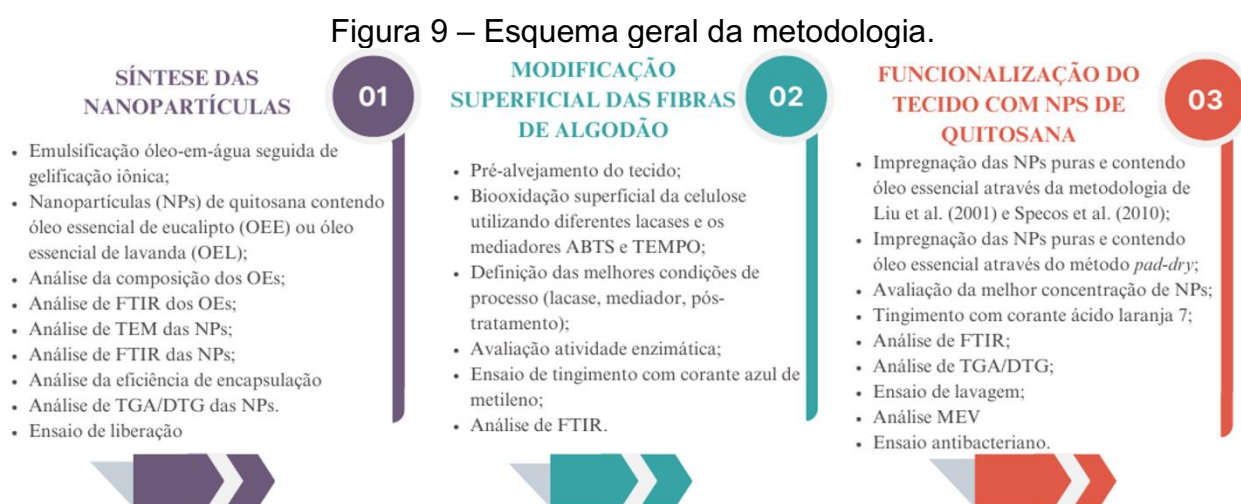
Por fim, os óleos essenciais também são muito empregados no desenvolvimento de têxteis repelentes e, devido ao aumento de doenças transmitidas por vetores, como Zika vírus, malária e dengue, tais têxteis têm se tornado cada vez mais procurados por atuarem como barreira contra a picada de mosquitos adultos (Halbkat *et al.*, 2019; Raja; Kawlekar; Saxena, 2015). Dentre os óleos essenciais, aqueles extraídos de citronela, gerânio, cedro, hortelã-pimenta, alho, manjeriço, tomilho, eucalipto e alecrim são alguns dos principais ingredientes ativos encontrados em repelentes botânicos (Abdul Aziz *et al.*, 2015; Halbkat *et al.*, 2019). Destes, o óleo essencial de citronela tem recebido especial atenção nas pesquisas voltadas para a repelência de insetos, particularmente o *Aedes aegypti*. Specos *et al.*, 2010 sintetizaram microcápsulas contendo óleo essencial de citronela e aplicaram em tecidos de algodão para avaliar a eficácia repelente dos tecidos tratados. A atividade repelente foi avaliada através da exposição de uma mão e braço humanos cobertos com o tecido tratado aos mosquitos *Aedes aegypti*, tendo-se observado uma maior proteção e durabilidade dos tecidos tratados com as microcápsulas contendo o óleo essencial quando comparados aos tecidos borrifados com solução de etanol do óleo essencial, garantindo efeito repelente superior a 90% por três semanas (Specos *et al.*, 2010).

Com base nos estudos apresentados, observa-se a grande gama de aplicações que podem ser alcançadas ao realizar a funcionalização de fibras e tecidos de algodão com óleos essenciais, particularmente óleos essenciais encapsulados em materiais poliméricos. Isso se torna ainda mais promissor quando

a partícula contendo o composto ativo encontra-se covalentemente ligada ao tecido, melhorando o grau de interação tecido/partícula e oferecendo um efeito gradual e prolongado.

3 METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho consiste, de forma geral, em três etapas principais: a preparação das nanopartículas, a modificação superficial das fibras de algodão, a funcionalização do tecido de algodão com as nanopartículas (NPs) produzidas e o estudo das propriedades do tecido tratado. Cada uma das etapas citadas deve passar por uma caracterização e otimização. As etapas podem ser observadas na Figura 9 e serão descritas em detalhes a seguir.



3.1 MATERIAIS

Os reagentes e equipamentos empregados durante a pesquisa são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Reagentes e equipamentos utilizados.

(continua)

Material	Identificação
Óleo essencial de lavanda	<i>Lavandula angustifolia</i> , Empório Laszlo
Óleo essencial de eucalipto	<i>Eucalyptus globulus Labillardiere</i> , Sigma-Aldrich
Tecido	Algodão plano cru
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO), Sigma-Aldrich
ABTS	Ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico (ABTS), Sigma-Aldrich
Quitosana	Massa molar média, Sigma-Aldrich, 78% desacetilação
Ácido acético	Ácido acético glacial P.A ACS, Êxodo Científica
Tween® 80	Tween® 80 BioXtra, viscous liquid, Sigma-Aldrich
Tripolifosfato (TPP)	Tripolifosfato de sódio PA, Dinâmica
Etanol	Álcool etílico absoluto PA, Êxodo Científica
Lacase	Novoprime Base 268
Lacase	<i>Trametes versicolor</i> , liofilizada, atividade ≥ 13,5 U/mg, Sigma-Aldrich
Lacase	<i>Pleurotus ostreatus</i> , liofilizada, atividade ≥ 9,7 U/mg, Sigma-Aldrich
Lacase	<i>Rhus vernificera</i> , liofilizada, atividade ≥ 50 U/mg, Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	Hidróxido de sódio PA – ACS (Microperlas), Dinâmica
Peróxido de hidrogênio	Peróxido de hidrogênio 110 Vol (30%), Anidrol
Sequestrador de ferro	WK COMPLEX FE – 2, Werken
Dispersante umectante	COLORSWET DTU-M, Color Química do Brasil
Citrato de sódio	Citrato de sódio dihidratado reagente ACS, Sigma-Aldrich
Ácido cítrico	Ácido cítrico monohidratado, Sigma-Aldrich
Corante ácido	Corante ácido laranja 7 Triacet RN (Color Index (C.I.) Acid Orange 7), TMX
Azul de metileno	Azul de metileno, Vetec
Solução detergente	Agente de lavagem Ekotex Clean, Ekotex
Centrífuga	Centrífuga Bancada NOVA INSTRUMENTS, modelo NI 1811-A
Agitador orbital	Agitador orbitalar/incubadora SOLAB® Shaker SL-22
Agitador magnético	Agitador magnético com aquecimento SolidSteel, modelo: SSAGa – 10L
Dispersor Ultra-Turrax®	Ultra-Turrax® IKA (T 18 DI com elemento de dispersão S 18 N)
Centrífuga	Centrífuga Bancada NOVA INSTRUMENTS, modelo NI 1811-A

Quadro 1 – Reagentes e equipamentos utilizados.

(conclusão)

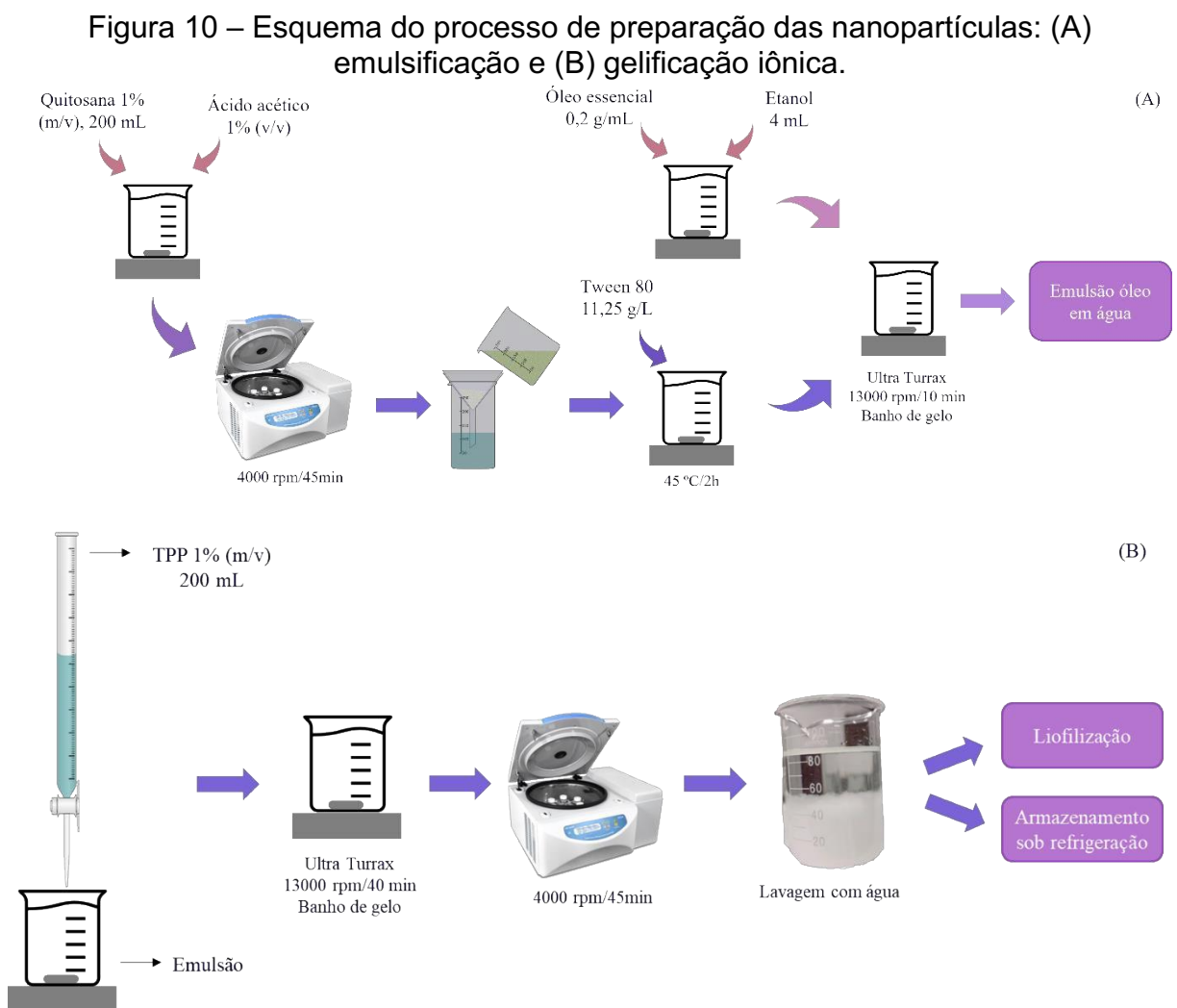
Material	Identificação
Estufa	Estufa de secagem NOVA INSTRUMENTS, modelo NI1513-CR
Espectrofotômetro UV-Vis	Espectrofotômetro UV-Vis Shimatzu® UV-Probe 2.5 na faixa de 800-200 nm
Microscópio eletrônico de transmissão	Microscópio Jeol JEM-1011 (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME)
Microscópio eletrônico de varredura	Microscópio JEOL JSM-6060 operando a 10 kV (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME)
Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier	PerkinElmer Frontier, por reflectância total atenuada (FTIR-ATR) comprimentos de onda entre 4000 e 450 cm^{-1}
Analisador TGA	TA Instruments, TGA Q50
Cromatógrafo Gasoso	Agilent GC 7890A acoplado com detector MS Agilent 5975C
Liofilizador	Terroni Fauvel LT 1000/8
Espectrofotômetro visível	Datacolor® 500
Ultrassom	Cuba de Ultrassom Cristófoli

3.2 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial foram preparadas conforme uma adaptação da metodologia descrita por Hosseini *et al.* (2013). A metodologia consiste em um processo de duas etapas: emulsificação óleo-em-água seguida por gelificação iônica. Para a fase aquosa, foi preparada a solução de quitosana (1% m/v, 200 mL) através da agitação da quitosana em solução de ácido acético (1% v/v) à temperatura ambiente por 12 h. A mistura foi então centrifugada a 4000 rpm por 45 min e, após, o sobrenadante foi removido e submetido ao processo de filtração a vácuo. Por último, Tween 80 (11,25 g/L) foi adicionado à solução como surfactante, mantendo-se a agitação por 2 h a 45 °C para a obtenção de uma solução homogênea.

O óleo essencial de eucalipto (OEE) ou lavanda (OEL) foi dissolvido em etanol (0,2 g/mL) para a formação da fase oleosa. Essa solução foi adicionada lentamente à fase aquosa durante a homogeneização a 13000 rpm no dispersor Ultra-Turrax® sob banho de gelo por 10 min para a formação de uma emulsão óleo-em-água. A Figura 10 demonstra as etapas do processo de emulsificação.

Na etapa de gelificação iônica, 200 mL de tripolifosfato (TPP) 1% (m/v) foram adicionados gota a gota na emulsão formada na etapa de emulsificação e a agitação a 13000 rpm no Ultra-Turrax® foi mantida por 40 min. As nanopartículas obtidas foram coletadas por centrifugação a 4000 rpm por 45 min e lavadas com água deionizada. O material obtido foi armazenado em água destilada sob refrigeração. Uma alíquota de cada amostra foi liofilizada por 48h. Para comparação, nanopartículas de quitosana sem óleo essencial também foram preparadas seguindo o mesmo procedimento descrito acima.



Fonte: Adaptado de Hosseini *et al.* (2013).

3.3 PRÉ-ALVEJAMENTO DA FIBRA DE ALGODÃO

A preparação do tecido para a funcionalização consistiu em realizar o pré-alvejamento deste. Para isso, a amostra (5 g) foi pré-alvejada empregando solução 3 g/L de NaOH , solução 3 g/L de H₂O₂ , 1 g/L de sequestrador de ferro e 2 g/L de dispersante umectante. A amostra foi mantida na solução a 90 °C por 30 min.

3.4 BIOOXIDAÇÃO SUPERFICIAL DA FIBRA DE ALGODÃO

A biooxidação foi baseada nas metodologias presentes no estudo de Hossain *et al.* (2009) e Jaušovec, Vogrinčič e Kokol (2015).

As amostras de tecido foram cortadas em tamanhos de 6 cm x 6 cm e adicionadas em um Erlenmeyer contendo 48 mL de solução tampão citrato 0,4 mol/L pH 5/etanol (80/20), 5 mL de solução 5 mmol/L de ABTS ou TEMPO e 3 mg de lacase. A solução foi então levada ao agitador orbital a 40 °C e 60 rpm por 8 h, sob oxigenação constante, em uma adaptação do estudo de Aracri, Vidal e Ragauskas (2011).

O processo de oxidação foi seguido pelo pós-tratamento com 50 mL NaOH 1 mol/L sob agitação por 10 min a 60 °C. Após o pós-tratamento, as amostras foram lavadas com solução tampão/etanol (80/20) por 1 h a temperatura ambiente seguida pela lavagem com água destilada a 60 °C por 30 min e, por fim, com água gelada.

3.5 IMPREGNAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NA SUPERFÍCIE DO TECIDO

Obtidas as amostras oxidadas, foi realizada a funcionalização do tecido com duas metodologias diferentes: a técnica de *pad-dry* (adaptada), extensivamente empregada na literatura (Javid *et al.*, 2014; Specos *et al.*, 2010; Štular *et al.*, 2019), e uma metodologia adaptada dos estudos de Liu *et al.* (2001) e Specos *et al.* (2010).

3.5.1 Impregnação através do método *pad-dry*

Uma dispersão aquosa contendo as nanopartículas de quitosana com óleo essencial foi preparada na concentração de 35% (m/v). As amostras de tecido (6 cm x 6 cm) em triplicata foram imersas em 50 mL da solução por 1 min. Para retirar o excesso de solução, as amostras foram colocadas entre duas folhas de papel toalha sob a pressão exercida por um béquer contendo 500 mL de água durante 10 s. Por fim, as amostras foram secas em estufa a 50 °C por 2 h (JAVID *et al.*, 2014; SPECOS *et al.*, 2010; ŠTULAR *et al.*, 2019).

3.5.2 Impregnação através de método adaptado

Essa metodologia é uma adaptação das metodologias utilizadas nos estudos realizados por Liu *et al.* (2001) e Specos *et al.* (2010). Neste método, as amostras (3 cm x 3 cm) foram imersas em 25 mL de uma dispersão contendo as nanopartículas nas concentrações de 5%, 15%, 25% e 35% (m/v), sob agitação constante por 2 h a 60 °C em agitador orbital. Em seguida, o tecido foi lavado várias vezes com água deionizada e imerso em 25 mL de água deionizada com agitação por 24 h em temperatura ambiente. A amostra resultante foi seca em estufa a 50 °C por 2 h.

3.6 CARACTERIZAÇÕES

3.6.1 Caracterização dos óleos essenciais

Os óleos essenciais de lavanda e eucalipto foram submetidos ao método analítico de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (GC-MS) para obtenção da composição química desses óleos e avaliação dos componentes majoritários nele presentes e por FTIR-ATR.

O equipamento de GC-MS (Central de Análises do EQA, UFSC) possui coluna capilar de sílica HP-5MS (30 m x 0,25 mm e espessura de 0,25 µm) conectada a um detector quadrupolo operando no modo impacto de elétrons a 70 eV e intervalo de massa de 50 a 300 m/z. Hélio foi usado como gás de arraste a uma

vazão de 1,0 mL/min. A temperatura do injetor foi ajustada de 40 °C até 145 °C por 3 °C/min, mantido por 1 min, e novamente aquecido até 280 °C a 10 °C/min, mantida por 10 min. A velocidade de injeção foi de 0,5 µL/min, proporção de divisão de 1:50. A identificação dos compostos foi realizada através da biblioteca NIST 11, banco de dados de índice de retenção/método GC associado à análise. A análise de FTIR-ATR foi realizada utilizando 16 varreduras em uma resolução de 4 cm⁻¹ em comprimentos de onda entre 4000 e 450 cm⁻¹.

3.6.2 Ensaio da atividade enzimática

Uma unidade de atividade da lacase é definida como a quantidade de enzima que oxida 1 mmol de ABTS por minuto (Johannes; Majcherczyk, 2000). Para determinação de tal parâmetro, foram adicionados 0,5 mmol/L de ABTS e 1 g/L de lacase de *Pleurotus osteratus* em uma cubeta contendo solução tampão com pH 5,0. A reação foi acompanhada em espectrofotômetro UV-Vis observando-se a absorvância no comprimento de onda de 420 nm por 3 min (Fernandes, 2015).

O cálculo da atividade enzimática foi realizado através de duas equações distintas: uma para obtenção da atividade em U.L⁻¹ (Equação 1) e outra para obtenção do resultado em U.mg⁻¹ (Equação 2).

$$U = \frac{\Delta A * V_{reacional} * 10^6 * 1000}{\Delta t * \epsilon_{ABTS} * d} \quad (1)$$

$$U = \frac{\Delta A * V_{reacional} * 10^6}{\Delta t * \epsilon_{ABTS} * m_{enzima}} \quad (2)$$

onde ΔA é a diferença entre a absorvância final e a absorvância inicial, $V_{reacional}$ é o volume total da reação (3 mL), Δt é o tempo de reação (3 min), ϵ_{ABTS} é o coeficiente de absorvância molar do ABTS ($\epsilon_{420} = 36.000 \text{ mol/L.cm}$), d é a distância do caminho óptico (1 cm) e m_{enzima} é a massa de enzima adicionada na reação (Baltiera-Trejo et al, 2015).

3.6.3 Caracterização das nanopartículas

As características químicas de superfície das nanopartículas de quitosana foram observadas através de FTIR-ATR, seguindo o procedimento descrito anteriormente. Os espectros foram normalizados em 1025 cm^{-1} .

A avaliação da morfologia e da estrutura das nanopartículas obtidas foi por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para tal, as nanopartículas liofilizadas foram dispersas em água destilada utilizando ultrassom por 20 min. Em seguida, uma gota dessa dispersão foi depositada sobre um grid de cobre com filme de carbono (300 mesh) e deixada secar por 48 h, sendo posteriormente analisada no microscópio eletrônico de transmissão.

A eficiência de encapsulação das nanopartículas de quitosana foi determinada através da espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis). As nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial liofilizadas (10 mg) foram adicionadas a 4 mL de solução aquosa de ácido hidrocloreídrico 2 mol/L e aquecidas a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min. Após resfriar, 2 mL de etanol foram adicionados à mistura, seguida de centrifugação a 3000 rpm por 5 min a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. O sobrenadante foi então coletado e o conteúdo de óleo essencial foi medido usando espectrofotômetro UV-vis na faixa comprimento de onda de 300 a 190 nm. A quantidade de óleo essencial presente foi calculada pela curva de calibração de óleo essencial livre em solução etanol/ácido hidrocloreídrico 2 mol/L (2:1). A Equação 3 foi empregada no cálculo da eficiência de encapsulação (Hosseini *et al.* 2013).

$$EE (\%) = \frac{\text{quantidade total de óleo essencial carregado nas NPs}}{\text{quantidade teórica de óleo essencial}} * 100 \quad (3)$$

Por fim, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) (LAMAT, UFRGS) da quitosana pura, das nanopartículas e das amostras de tecido, de modo a quantificar o teor de óleos essenciais encapsulados nas nanopartículas e verificar a estabilidade térmica. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), da temperatura ambiente até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ com aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.6.4 Caracterização do tecido oxidado

O êxito na oxidação da celulose do algodão foi avaliado através de duas análises: FTIR e ensaio de tingimento com azul de metileno. A análise de FTIR-ATR foi empregada para avaliar o surgimento de bandas que indiquem a oxidação dos grupos carboxílicos da celulose. O equipamento utilizado e as condições de análise foram as mesmas descritas anteriormente. Os espectros foram todos normalizados em 1315 cm^{-1} (banda referente ao dobramento CH_2 , que não sofre alteração significativa após o processo de oxidação).

O ensaio de tingimento empregando o corante azul de metileno teve como base o trabalho de Eren *et al.* (2018) e foi realizado com o objetivo de avaliar se houve oxidação e qual metodologia apresentou o melhor grau de oxidação. Como diversas condições foram empregadas, com diferentes lacases e mediadores, o tingimento com azul de metileno auxiliou na definição da melhor metodologia para a biooxidação do tecido. Esse ensaio consiste em colocar as amostras submetidas ao processo de oxidação em uma solução com o corante azul de metileno 0,1% (m/v) a $25\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min no agitador orbital. Após o tingimento, o tecido tingido foi lavado com água destilada por 10 min sob agitação a $25\text{ }^\circ\text{C}$. A água da lavagem dessas amostras foi analisada por espectroscopia UV-Vis, sendo que quanto menor a absorbância medida, maior a quantidade de corante retida no tecido e maior o grau de oxidação.

3.6.5 Caracterização do tecido incorporado com nanopartículas de quitosana

A incorporação das nanopartículas ao tecido de algodão foi avaliada através da análise de FTIR-ATR para observar alterações no espectro que acusem a formação de grupos funcionais específicos ou ligações químicas entre a quitosana das nanopartículas e a celulose da fibra de algodão. O equipamento utilizado e as condições de análise foram as mesmas descritas anteriormente.

Além disso, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para analisar a presença das nanopartículas entre as tramas do tecido. Nessa análise, as amostras foram colocadas em um porta amostra com fita de

carbono e metalizadas com ouro e foram analisadas a uma tensão de 10 kV com ampliação de 30.000 a 200.000.

Outro ensaio realizado foi o tingimento com corante ácido laranja 7 para avaliar se o processo de impregnação foi bem-sucedido e qual concentração de nanopartículas foi mais efetiva, uma vez que o corante interage com o grupamento amina (NH₂) da quitosana. Nesse ensaio, 100 µL da solução de corante ácido laranja 7 (1:100) foram adicionados em 50 mL de água destilada, ajustando o pH da solução para pH 3,0 com solução de HCl 1mol/L. A amostra foi adicionada à solução e submetida a agitação a 150 rpm por 30 min a 30 °C, sendo em seguida lavada em água destilada por 10 min sob agitação a temperatura ambiente (Jordanov, 2019).

A variação na coloração do tecido após o teste de tingimento foi avaliada através das medidas de espaço de cor CIELAB em um espectrofotômetro visível. Essa análise fornece as coordenadas cromáticas, sendo luminosidade (L), coordenada vermelho/verde (a) e coordenada amarelo/azul (b) (Ganesan; Rajini; Rajkumar, 2010; Wilson *et al.*, 2008). Além disso, a caracterização também permite avaliar as diferenças de cor entre a amostra e o padrão através dos deltas (Δ), que podem ser positivos ou negativos e são empregados no cálculo da obtenção da diferença total de cor (ΔE). As diferentes expressões dos deltas são apresentadas na Quadro 2.

Quadro 2 – As diferentes expressões dos deltas.

Delta	Indicação	Expressão
ΔL	Luminosidade	(+) = Mais claro (branco) (-) = Mais escuro (preto)
Δa	Vermelho/Verde	(+) = Vermelho (-) = Verde
Δb	Amarelo/Azul	(+) = Amarelo (-) = Azul

Fonte: adaptado de Wilson *et al.* (2008) e Atodiresei *et al.* (2013).

O cálculo da diferença total de cor a partir das três coordenadas, empregando o tecido alvejado como amostra controle, é realizado com a Equação 4 (Gómez-Polo, 2016).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (4)$$

O ensaio de lavagem foi realizado com o objetivo de avaliar a duração da funcionalização do tecido, ou seja, quantas lavagens o tecido suporta antes de perder o óleo essencial impregnado ao tecido e, conseqüentemente, as propriedades adquiridas com a funcionalização. Para essa análise, a solução de lavagem foi preparada com 10 mL de água e 0,1 mL de solução detergente (solução 1:10 v:v). O tecido foi adicionado a essa solução e deixado sob agitação no agitador orbital por 15 min a 25 °C e 100 rpm. Uma alíquota da solução pós-lavagem foi coletada para análise no espectrofotômetro UV-Vis. A amostra foi seca à temperatura ambiente por três dias e submetida ao processo novamente. Esse processo foi repetido cinco vezes. Ao término destes ciclos de lavagem, o tecido foi submetido a uma extração do óleo residual em etanol absoluto. Nesse processo, as amostras foram adicionadas em 10 mL de etanol e submetidas a 1 h de ultrassonicação. Esse processo foi repetido 3 vezes para cada amostra (Dhineshbabu, Bose, 2019).

3.6.6 Ensaio de atividade antibacteriana

O ensaio de atividade antibacteriana (LABCAL, UFSC) realizado com base no método AATCC 100 Test Method. As bactérias *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 25923) foram empregadas como microrganismos modelo, utilizando uma concentração inicial de inóculo de $2,0 \times 10^5$ UFC/mL e $5,6 \times 10^4$ UFC/mL, respectivamente. O número de colônias nos tecidos funcionalizados e não funcionalizado (utilizado como controle), após 24 h de incubação, foi determinado. A redução percentual foi calculada com base na Equação 5, comparando-se a contagem nos tecidos funcionalizados com a contagem no tecido controle, após 24 h de contato (Guo *et al.*, 2022).

$$\text{Percentual de redução (\%)} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} * 100 \quad (5)$$

onde α e β são o número de bactérias recuperadas dos tecidos não funcionalizados e funcionalizados, respectivamente, após 24 h de inoculação e incubação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais de eucalipto e lavanda foram analisados através das técnicas de GC-MS e FTIR. Os resultados serão apresentados a seguir de forma separada para cada um dos óleos utilizados.

4.1.1 Óleo essencial de lavanda

De acordo com a literatura, os componentes majoritários do OEL são o linalol e o acetato de linalila, em quantidades maiores que 20% (Crisan *et al.*, 2023). Białon *et al.* (2019) avaliaram a composição química do óleo essencial de *Lavandula angustifolia L.* presente na literatura, e chegaram na seguinte variação da quantidade dos componentes majoritários presentes no óleo: 4,91-57,48% linalol e 4,01-35,39% de acetato de linalila.

No estudo conduzido por Dong *et al.* (2020), a análise da composição química identificou o acetato de linalila como o composto presente em maior quantidade (26,61%), seguido do linalol (19,71%). Ciocarlan *et al.* (2021) estudaram a composição química do óleo essencial de *Lavandula angustifolia L.* de diferentes produtores; os componentes majoritários foram identificados nas seguintes concentrações: 23,54-40,68% de linalol e 16,68-33,30% de acetato de linalila.

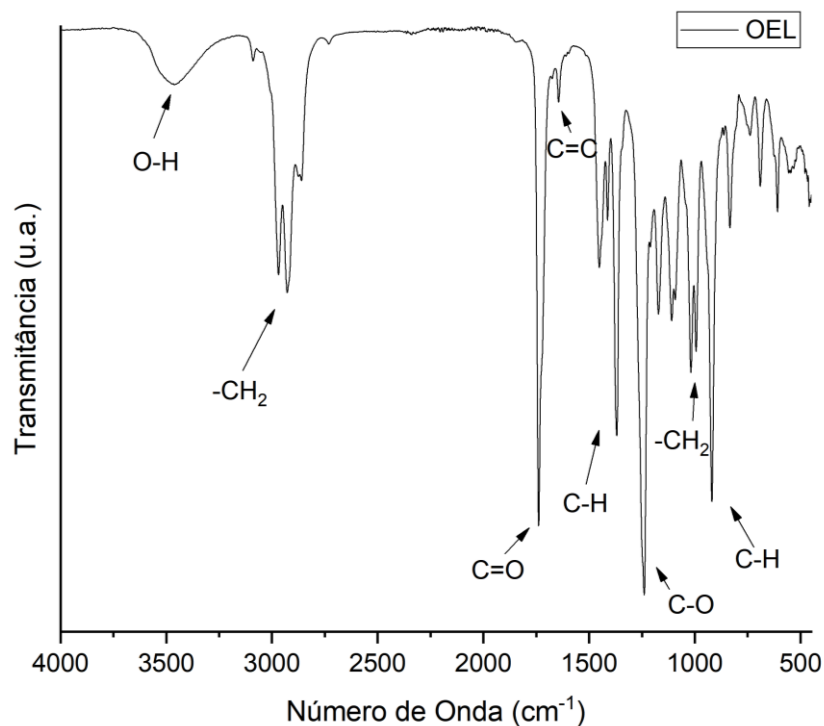
Neste trabalho, a análise de CG-MS confirmou o linalol e o acetato de linalila como os majoritários, apresentando-se na quantidade de 28,22% e 39,35%, respectivamente. A composição química do óleo essencial é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do óleo essencial de lavanda. Os componentes majoritários estão destacados em vermelho.

Nº	Tempo de retenção (min)	Componente	Quantidade (%)
1	5,93	α -Pinoeno	0,27
2	6,33	Canfeno	0,78
3	7,12	β -Pinoeno	0,84
4	7,34	3-Octanona	2,78
5	7,48	β -Mirceno	0,77
6	7,63	Ácido butanóico, éster butílico	0,65
7	8,13	3-Carene	0,70
8	8,20	Ácido acético, éster hexílico	0,29
9	8,52	o-Cimeno	0,58
10	8,61	p-Cimeno	1,01
11	8,75	D-Limoneno	0,44
12	8,86	Eucaliptol	0,10
13	9,04	cis- β -Ocimeno	2,78
14	9,41	trans- β -Ocimeno	0,76
15	10,32	cis-óxido de linalol (furanóide)	1,18
16	10,92	trans-óxido de linalol (furanóide)	0,93
17	11,45	Linalol	28,22
18	11,82	acetato de 1-octen-3-ilo	1,98
19	13,13	Cânfora	1,27
20	14,30	endo-Borneol	1,90
21	14,49	Terpinen-4-ol	1,08
22	15,06	α -Terpinol	1,45
23	17,90	Acetato de linalila	39,35
24	19,06	Acetato de Bornil	0,15
25	19,29	Acetato de lavandulila	0,16
26	22,43	Acetato de neril	0,26
27	23,42	Acetato de geranila	0,59
28	24,60	Cariofileno	3,23
29	25,27	α -trans-Bergamoteno	0,24
30	26,19	trans- β -farneseno	0,61
31	31,07	Óxido de cariofileno	0,33
Compostos minoritários			1,25
Total identificado			96,92
Compostos não identificados			3,08

A Figura 11 apresenta o espectro de FTIR do óleo essencial de lavanda. A banda presente em 3471 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H, indicando a presença de álcool (linalol e 4-terpenol). Na região entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, as bandas em 2970 , 2926 e 2856 cm^{-1} correspondem ao estiramento de ligações $\text{Csp}^3\text{-H}$, presentes nos grupamentos CH_2 e CH_3 , de componentes como linalol, 4-terpenol e acetato de linalila. O estiramento da ligação C=O de ésteres, tais como o acetato de linalila, são observados pela intensa banda em 1735 cm^{-1} , enquanto o estiramento C=C que aparece em 1643 cm^{-1} e, está associada à presença do acetato de linalila, cânfora e acetato de lavandulila. Na região abaixo de 1500 cm^{-1} , é possível visualizar inúmeros modos de vibração, incluindo: as bandas identificadas em 1453 , 1409 e 1361 cm^{-1} , que correspondem aos dobramentos dos grupos CH_2 e CH_3 ; a banda intensa em 1238 cm^{-1} que, juntamente com as bandas em 1117 e 1106 , representam o estiramento C-O , confirmam a presença dos ésteres na composição; e, finalmente, as bandas em 921 e 829 cm^{-1} , que representam os dobramentos fora do plano das partes hidrocarbônicas (El-Tokhy *et al.*, 2023; Sofi *et al.*, 2019).

Figura 11 – Espectro de FTIR do óleo essencial de lavanda.



4.1.2 Óleo essencial de eucalipto

De acordo com a literatura, o componente majoritário do óleo essencial de *Eucalyptus globulus* é o 1,8-cineol, mais conhecido como eucaliptol, normalmente presente em uma concentração maior que 70% (Dhakad, 2018). Cmíková *et al.* (2023) analisaram a composição química desse óleo essencial e encontraram o eucaliptol a uma concentração de 63,1%. Em outro estudo, Adenubi *et al.* (2021) avaliaram que o eucaliptol constituía 77,62% do óleo essencial. Já no estudo de Boukhatem *et al.* (2020), o óleo essencial de *Eucalyptus globulus* era constituído por 94,03% de eucaliptol.

O óleo essencial de eucalipto empregado nessa pesquisa apresentou uma concentração de eucaliptol igual a 93,16%, condizente com o apresentado literatura. A composição completa é apresentada na Tabela 2.

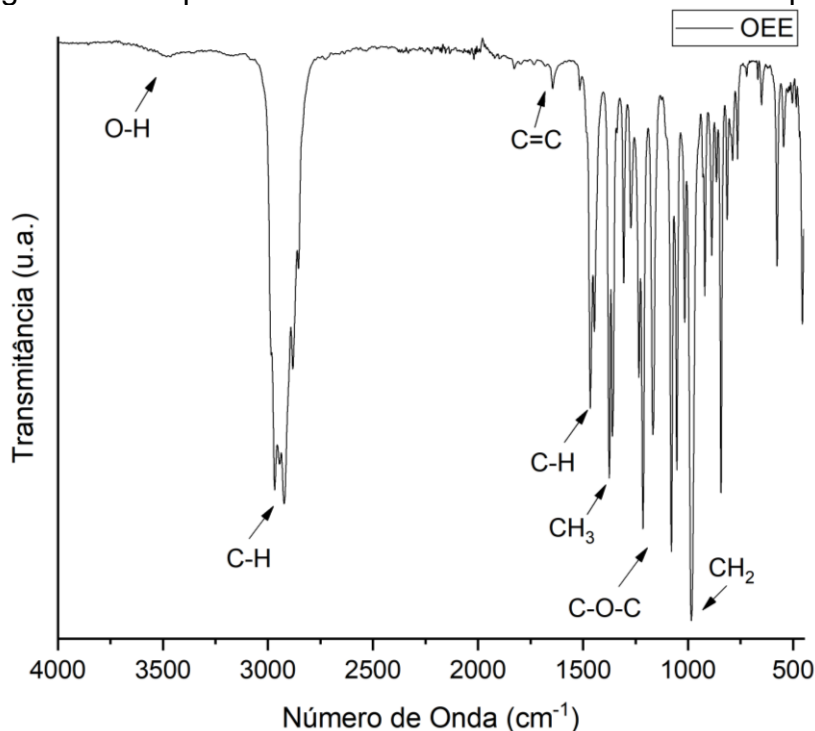
Tabela 2 – Composição química do óleo essencial de eucalipto. O componente majoritário está destacado em vermelho.

Nº	Tempo de retenção (min)	Componente	Quantidade (%)
1	8,7165	α -pineno	4,67
2	10,397	Biciclo[3.1.0]hexano, 4-metileno-1-(1-metiletil)-	0,09
3	12,4807	o-Cimeno	1,21
4	12,7404	Eucaliptol	93,16
5	14,0205	γ -terpineno	0,87
Total identificado			100,00

No espectro de FTIR do óleo essencial de eucalipto, apresentado na Figura 12, observa-se uma banda em torno de 3489 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação OH dos álcoois, mais especificamente o eucaliptol. As bandas características em 2970, 2917 e 2878 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\text{Csp}^3\text{-H}$. A banda em 1735 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=O e o estiramento da ligação C=C é representado pelas bandas em 1673 e 1647 cm^{-1} . As bandas intensas em 1466 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} correspondem ao dobramento simétrico no plano das ligações CH_2 e CH_3 , respectivamente. Por fim, as bandas em 1211 e 1079 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-O-C ; e a banda intensa em 983

cm^{-1} é atribuída ao dobramento simétrico e fora do plano dos grupos CH_2 (Alipanah *et al*, 2022; Matche; Adeogun, 2022; Kringel *et al.*, 2017).

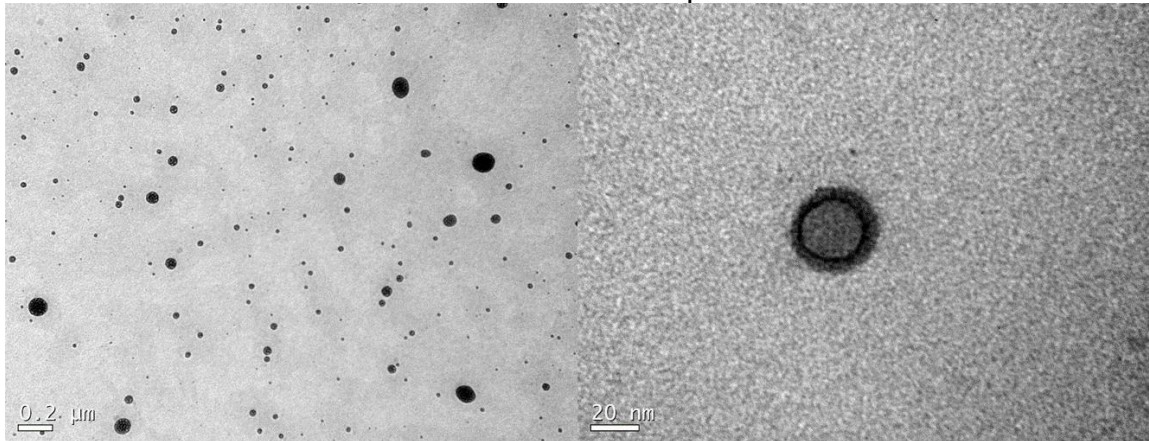
Figura 12 – Espectro de FTIR do óleo essencial de eucalipto.



4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

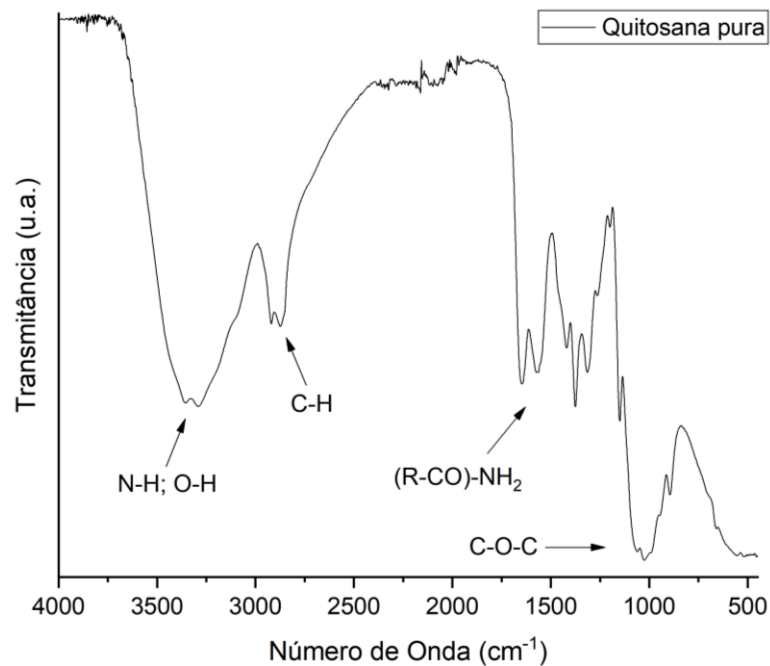
A morfologia das nanopartículas foi observada através da microscopia eletrônica de transmissão (MET). A partir destas imagens, apresentadas na Figura 13, pode-se observar que as nanopartículas obtidas a partir da metodologia de síntese por emulsificação seguida de gelificação iônica demonstram distribuição regular, parecendo estar bem dispersas, possuem formato esférico e seguem a estrutura esperada para uma nanopartícula polimérica: a camada externa da parede, formada pelo material polimérico – neste caso a quitosana; e o núcleo da nanopartícula, contendo o óleo essencial. Além disso, também pode-se observar que as nanopartículas obtidas possuem um tamanho nanométrico, em torno de 20 nm.

Figura 13 – Imagens de MET das nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto.



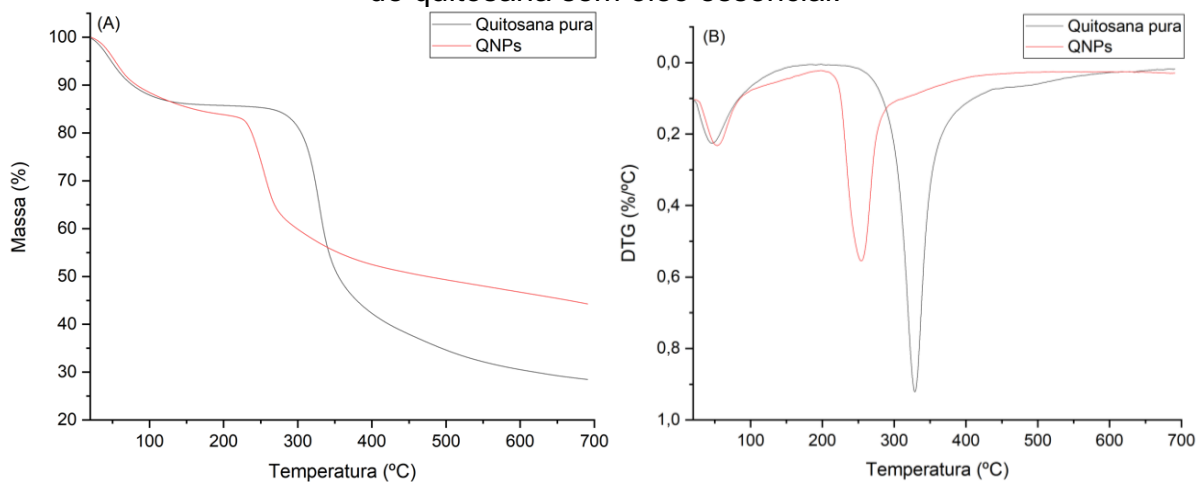
Sobre a análise de FTIR, de acordo com Branca *et al.* (2016), o espectro da quitosana pura apresenta três regiões principais: (i) Região de 3500 a 2800 cm^{-1} , onde uma banda alargada entre 3500 e 3100 cm^{-1} abrange os estiramentos das ligações O-H e N-H, e uma banda referente aos estiramentos das ligações $\text{Csp}^3\text{-H}$ que aparece entre 2879 e 2923 cm^{-1} ; (ii) uma região entre 1700 e 1200 cm^{-1} característica dos grupos amida; e (iii) uma região de forte absorção entre 1200 e 800 cm^{-1} , característica da estrutura sacarídica da quitosana, conforme observa-se na Figura 14.

Figura 14 – Espectro de FTIR da quitosana pura.



A análise termogravimétrica (TGA) da quitosana pura e das nanopartículas de quitosana sem óleo essencial é apresentada na Figura 15(A). Dois estágios característicos de degradação são observados na quitosana. O primeiro, entre 50-150 °C pode ser atribuída à desidratação dos anéis sacarídeos. O segundo estágio, que ocorre entre 250-400 °C, corresponde à decomposição e despolimerização das unidades acetiladas e desacetiladas do polímero (Panwar, 2015; Song, 2021; Antoniou, 2015). Na curva correspondente às nanopartículas, observa-se uma decomposição cerca de 36% menor em comparação à quitosana pura. De acordo com Facchi *et al.* (2016), a interação entre a quitosana e o tripolifosfato (TPP) diminui a afinidade da quitosana com a água, uma vez que os grupos -NH₂ não estão livres para interagir com tais moléculas, preferindo a interação com os sítios aniônicos do TPP. As degradações são confirmadas pela termogravimetria diferencial (DTG), apresentada na Figura 15(B). A temperatura com maior taxa de desidratação é validada pelos picos em 45 °C (quitosana pura) e 53 °C (QNPs). A validação do segundo estágio de degradação é representada pelos picos mais intensos a 329 °C (quitosana pura) e 254 °C (QNPs).

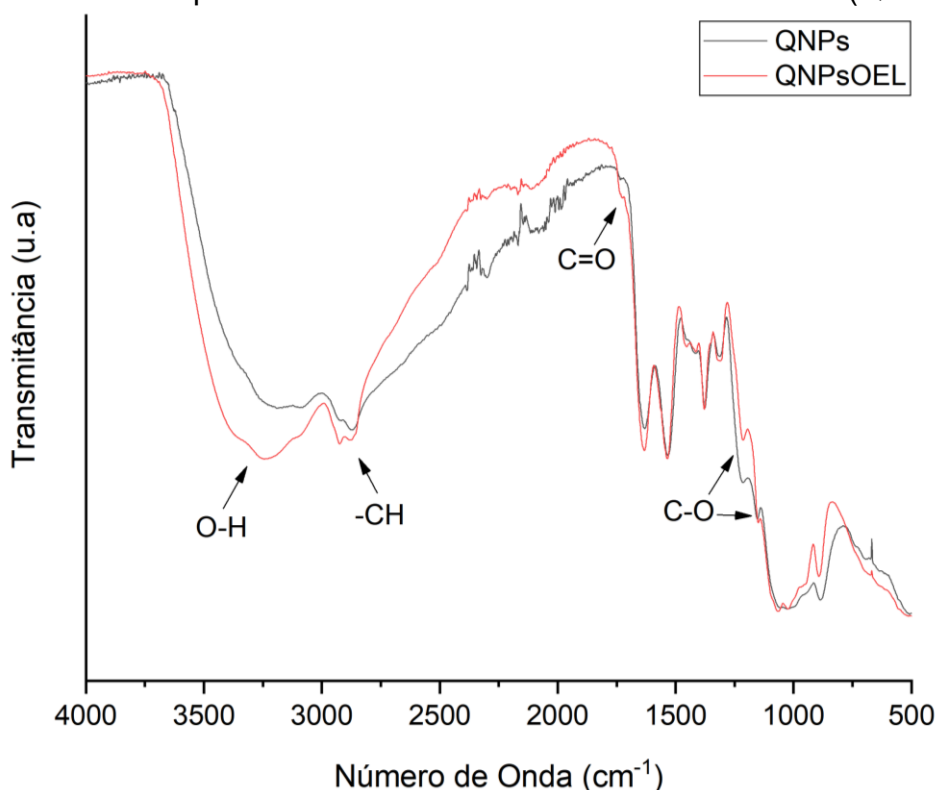
Figura 15 – Curvas de (A) TGA e (B) DTG da quitosana pura e das nanopartículas de quitosana sem óleo essencial.



O espectro do óleo essencial de lavanda possui algumas bandas características que podem ser observadas no espectro das nanopartículas contendo o óleo (QNPsOEL): a banda em 1735 cm⁻¹ está relacionada com as vibrações de estiramento dos ésteres, enquanto as bandas em 1146 e 1207 cm⁻¹ estão

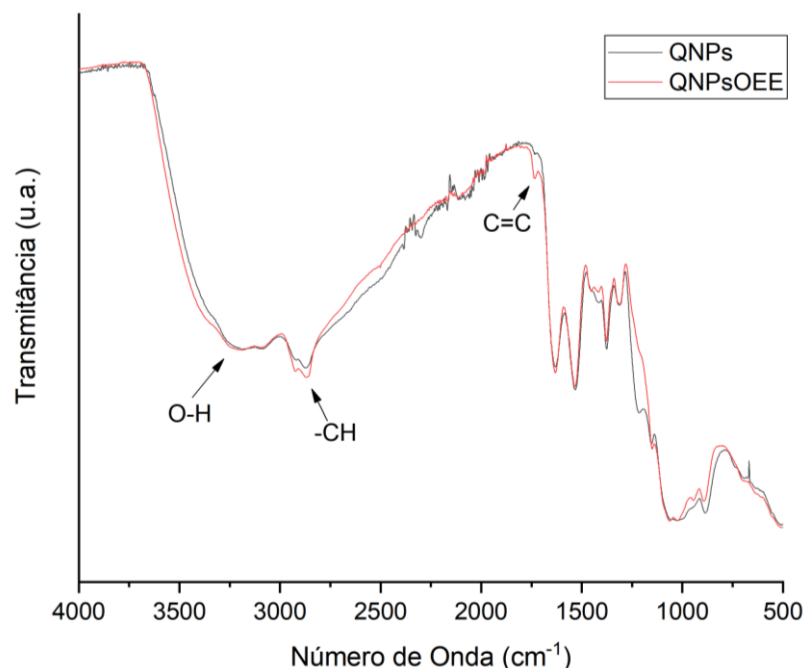
relacionadas com o estiramento C-O, que confirmam a presença dos ésteres, como acetato de linalila, nas nanopartículas. As outras bandas características são aquelas presentes na região de 3000-2800 cm^{-1} , que correspondem à presença do acetato de linalila, linalol e 4-terpenol. A banda em 3471 cm^{-1} , relacionada à presença do linalol, muito provavelmente está sobreposta pela banda da quitosana (Sofi *et al.*, 2019). O espectro comparativo é apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Espectro comparativo das nanopartículas de quitosana (QNPs) e das nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de lavanda (QNPsOEL).



A Figura 17 apresenta o espectro de FTIR das nanopartículas de quitosana contendo o óleo essencial de eucalipto. A presença do óleo essencial nas nanopartículas pode ser observada principalmente pelo surgimento de uma nova banda a 1735 cm^{-1} , que indica o estiramento das ligações C=C. Outro ponto que pode indicar o sucesso na encapsulação é o aumento da intensidade de algumas bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} , relacionadas com a vibração do estiramento C-H e, da banda acima de 3000 cm^{-1} , indicando um aumento nos grupos O-H associado à presença do eucaliptol (Herculano *et al.*, 2015; Kringel *et al.*, 2017).

Figura 17 – Espectro comparativo das nanopartículas de quitosana (QNPs) e das nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial de eucalipto (QNPsOEE).



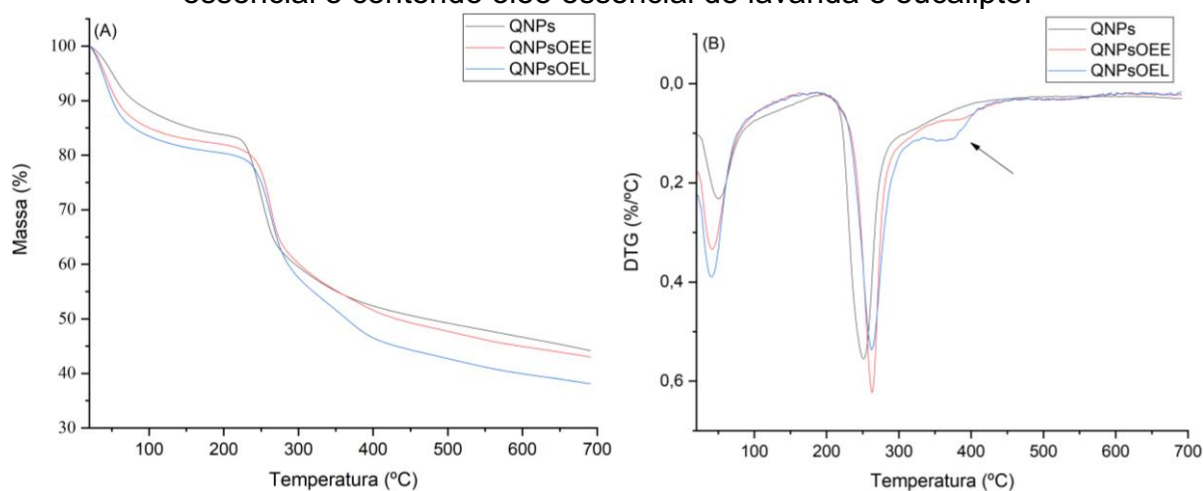
Em ambos os espectros apresentados, é possível observar que algumas das bandas correspondentes às nanopartículas de quitosana contendo óleo essencial foram mais intensas que as bandas do espectro das nanopartículas sem óleo essencial (QNPs). Esse fato pode ser um indicativo de um processo de encapsulação bem-sucedido (Alipanah *et al.*, 2022).

A quantidade de óleo essencial encapsulada pelas nanopartículas foi determinada utilizando-se um ensaio de liberação quantificado através de espectroscopia no UV-Vis. A eficiência de encapsulação foi então calculada usando a Equação 3. De acordo com os resultados de UV-Vis, a eficiência de encapsulação do óleo essencial de eucalipto (OEE) foi de 31,17%, maior que os valores encontrados na literatura, cuja eficiência foi de 8,53% (Hosseini *et al.*, 2013) e 24,89-26,80% (Herculano *et al.*, 2015). A EE (%) do óleo essencial de lavanda (OEL) foi consideravelmente menor que o OEE, apresentando uma eficiência de 12,54%. Esse valor é similar ao encontrado no estudo de Sangsuwan *et al.* (2019), que apresentou uma EE de 16,48% e menor que o valor encontrado por Velmurugan *et al.* (2017), que foi igual a 34,34%.

A eficiência de encapsulação, conforme demonstrado por Hosseini *et al.* (2013) e Hernández-Nava *et al.* (2020) está diretamente relacionada com a concentração inicial de óleo essencial presente na emulsão, assim como a relação emulsificante:óleo essencial. De acordo com os autores desses estudos, uma concentração muito baixa de óleo essencial fornece pouco material a ser encapsulado, enquanto um aumento na concentração leva à saturação da solução, em ambos os casos diminuindo a eficiência de encapsulação. Além disso, um aumento da concentração do óleo mantendo uma baixa concentração de surfactante reduz a formação de coacervados que, conseqüentemente, diminui a quantidade de material encapsulado. Outro fator citado por Hernández-Nava *et al.* (2020) é o tamanho das partículas. Segundo os autores, quanto menor o tamanho de partículas, maior o espaço entre as nanopartículas, fato que dificulta a interação do óleo essencial com as nanopartículas e, portanto, diminui a eficiência de encapsulação. Sendo assim, um estudo para obtenção da concentração de óleo essencial, relação emulsificante:óleo essencial e tamanho de partícula ideais, pode aumentar a eficiência de encapsulação do processo.

Assim como a quitosana pura (Figura 15), as nanopartículas de quitosana apresentam duas perdas de massa (Figura 18(A)), cujas temperaturas de máxima taxa de degradação encontram-se em 50 °C e 250 °C. Já as nanopartículas contendo óleos essenciais apresentam-se ligeiramente mais estáveis termicamente ($T_d \sim 263$ °C), com um terceiro evento térmico entre 360°C - 370 °C, que pode ser melhor observado nas curvas de DTG da Figura 18(B). De acordo com a literatura, os óleos essenciais de lavanda (Pimentel *et al.*; 2023) e de eucalipto (Silveira *et al.*, 2022) apresentam perda de massa total em torno de 150 °C. Segundo Hosseini *et al.* (2013), este terceiro pico apresentado na DTG corresponde à temperatura de degradação do óleo essencial encapsulado. Baseado nos resultados da análise termogravimétrica, pode-se apontar que a temperatura de degradação dos óleos essenciais aumentou de 150 °C no óleo livre para cerca 360 °C após a encapsulação nas nanopartículas de quitosana, indicando que o processo de encapsulação aumenta satisfatoriamente a estabilidade térmica dos óleos essenciais.

Figura 18 – Curvas de (A) TGA e (B) DTG das nanopartículas de quitosana sem óleo essencial e contendo óleo essencial de lavanda e eucalipto.



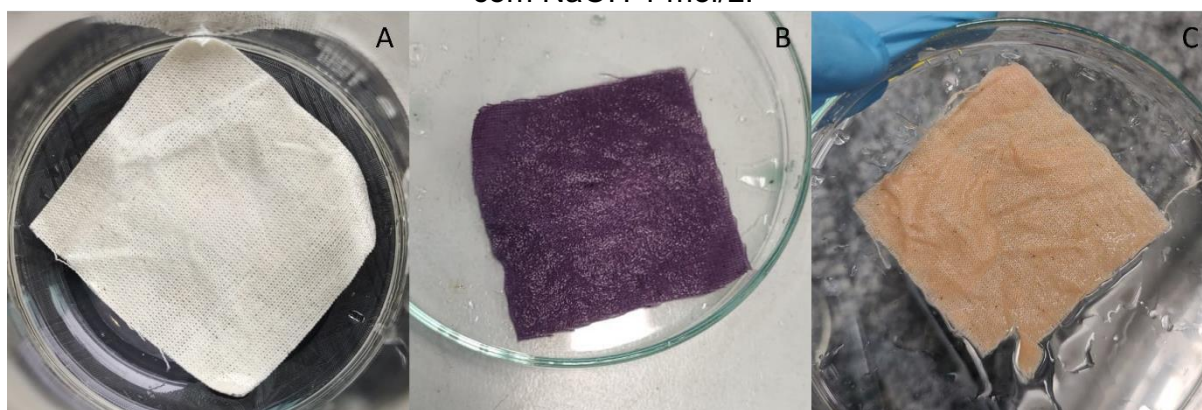
4.3 BIO-OXIDAÇÃO DO TECIDO

A oxidação dos tecidos de algodão foi realizada em duas metodologias diferentes utilizando dois mediadores diferentes – ABTS ou TEMPO, para avaliar qual condição fornecia o melhor resultado quanto à oxidação. Além disso, quatro diferentes lacases foram testadas: lacase liofilizadas de *Trametes versicolor*, de *Pleurotus ostreatus* ou de *Rhus vernificera* e, uma lacase imobilizada, novoprime base 268.

No estudo conduzido por Jaušovec; Vogrinčič; Kokol (2015), diferentes pós-tratamentos foram empregados na oxidação da celulose com o objetivo de melhorar o grau de oxidação, sendo o pós-tratamento com solução 1mol/L NaOH o mais eficiente. Portanto, inicialmente, o processo foi realizado empregando o ABTS como mediador no processo e, submetendo ou não as amostras ao pós-tratamento com solução 1mol/L NaOH para avaliar o impacto na oxidação. As soluções contendo o sistema lacase/ABTS apresentaram coloração verde. De acordo com Ilyasov *et al.* (2020), o ABTS adquire a cor verde ao ser oxidado a ABTS⁺. Já as amostras de tecido submetidas ao tratamento foram adquirindo uma coloração roxa. Ainda segundo Ilyasov *et al.* (2020), o acoplamento do ABTS com um composto monofenol pode resultar na formação de um aduto de cor púrpura. Portanto, a coloração arroxeada observada nas amostras pode ser um resultado secundário da reação de oxidação ocorrendo entre a enzima, o mediador e o tecido.

Para as reações que foram submetidas ao pós-tratamento com solução 1 mol/L de NaOH, observou-se que os tecidos apresentaram uma coloração mais avermelhada. Essa mudança de coloração após o tratamento com NaOH pode indicar o êxito na oxidação da celulose do algodão, já que o mesmo não ocorre na ausência da enzima, mesmo na presença de ABTS. Em alguns casos é observada uma coloração similar em ensaios contendo ABTS que causam a oxidação do substrato (Gramss, 2017). A Figura 19 apresenta as diferentes colorações obtidas durante o processo de oxidação com o sistema lacase Novoprime Base 268/ABTS.

Figura 19 – Coloração da amostra (A) antes do processo de biooxidação; (B) após o processo de biooxidação com o sistema lacase/ABTS; (C) após o pós-tratamento com NaOH 1 mol/L.

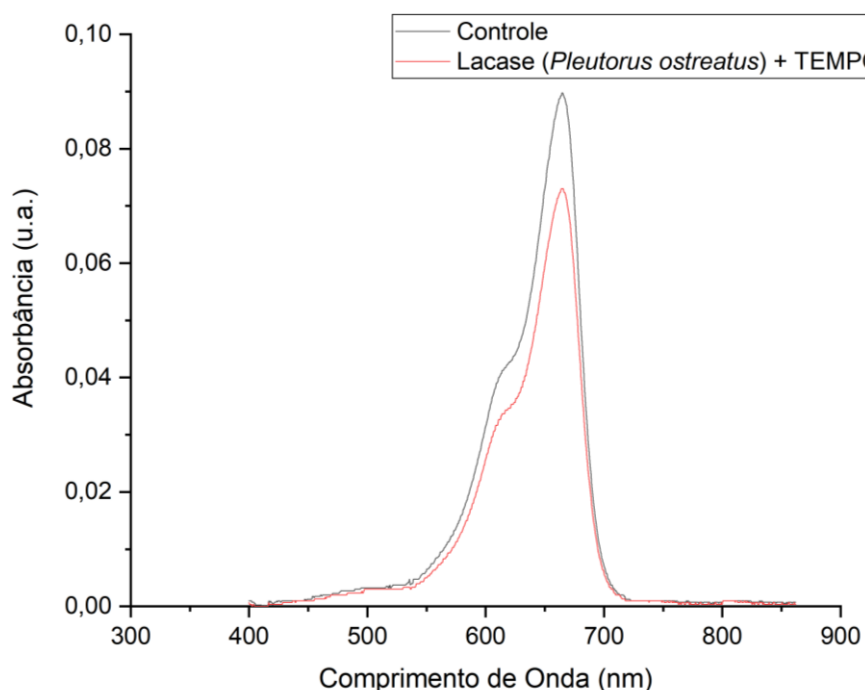


Após os testes iniciais, porém, foi observada a necessidade de substituir o mediador empregado para o processo de biooxidação devido à característica do ABTS de tingir o tecido, fato que restringe a sua aplicação. Dessa forma, uma vez definidas as condições do processo, passou-se a utilizar o TEMPO como mediador. Para avaliar qual dos mediadores e lacases compunham o melhor sistema, os ensaios de tingimento com azul de metileno foram realizados.

De acordo com Eren *et al.* (2018), a oxidação da celulose das fibras de algodão produz grupos carbonila e carboxila. O grupo carboxila pode ser facilmente tingido por corantes catiônicos e, portanto, quanto maior o grau de oxidação do tecido, maior a quantidade de grupos carboxila e, mais corante será adsorvido pelo tecido. Nesse caso, a análise foi realizada na água de lavagem do tecido após o tingimento com o corante azul de metileno. Seguindo o raciocínio exposto anteriormente, quanto maior a quantidade de corante adsorvido pelo tecido, menor a

quantidade de corante que deve ser observada na água de lavagem. Assim, uma diminuição na banda de absorbância em torno 650 nm^{-1} em relação ao tecido não oxidado deve ser notada em um processo de oxidação com resultados positivos. A Figura 20 apresenta o espectro de UV-Vis comparativo entre amostra controle e a amostra tratada com o sistema lacase de *Pleurotus ostreatus*, que demonstrou o melhor resultado.

Figura 20 – Espectro de UV-Vis da água residual do tingimento do tecido oxidado com azul de metileno em comparação com a amostra controle.

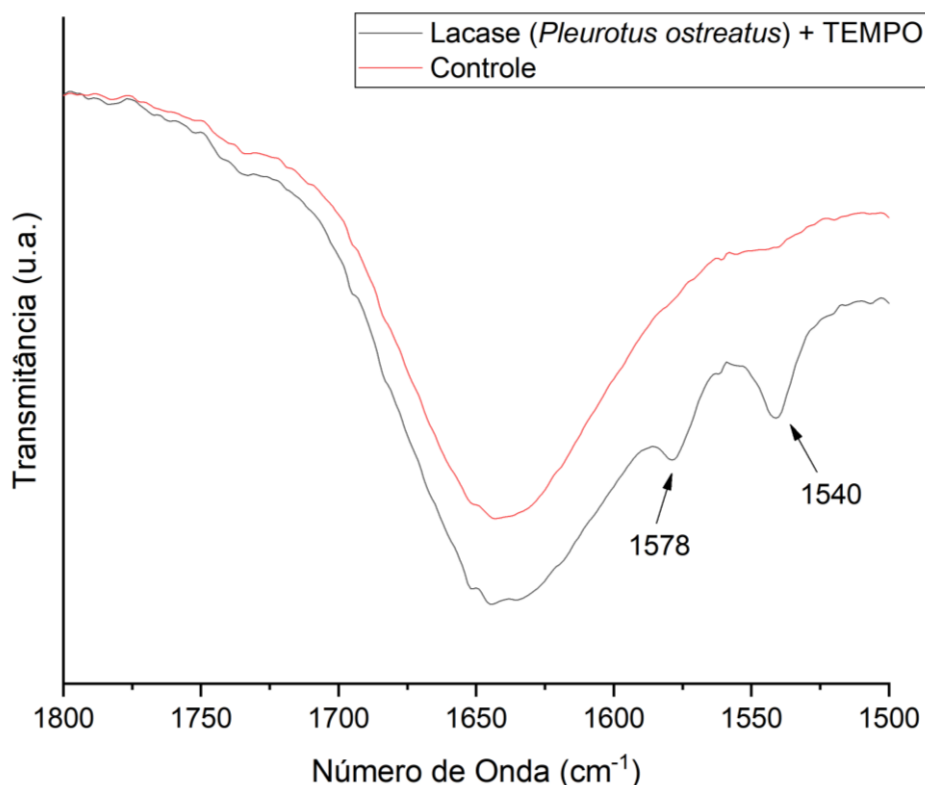


A metodologia empregando a lacase de *Pleurotus ostreatus* na presença do mediador TEMPO foi a que apresentou maior redução na intensidade da banda a 650 nm^{-1} , sendo a única banda com menor intensidade que o tecido não oxidado (Controle). Portanto, este sistema foi selecionado por ter obtido maior grau de oxidação.

Esta amostra foi então analisada por FTIR para avaliar a ocorrência de alguma alteração no espectro que confirmasse a oxidação bem-sucedida. No espectro apresentado na Figura 21, destaca-se o surgimento de duas novas bandas a 1540 e 1578 cm^{-1} , condizente com os resultados obtidos por Jaušovec, Vogrinčič e Kokol (2015). Os autores realizaram a oxidação de nanofibras de celulose com o

sistema lacase/TEMPO seguido do pós-tratamento com NaOH. Ao final do processo, foi possível observar o surgimento de duas novas bandas: uma em aproximadamente 1585 cm^{-1} e outra em 1638 cm^{-1} . Ainda segundo os autores, o surgimento dessas bandas está atrelado ao surgimento dos íons carboxilato (COO^-).

Figura 21 – Espectros de FTIR comparando o tecido alvejado (Controle) com o tecido oxidado com lacase de *Pleurotus ostreatus* e TEMPO.



Como a oxidação da celulose leva à produção de grupos carbonila e carboxila, o aumento dos íons carboxilato indica o êxito na oxidação do tecido de algodão através do sistema lacase de *Pleurotus ostreatus*/TEMPO seguido de pós-tratamento com NaOH.

Baseado no melhor resultado obtido, a atividade enzimática da lacase de *Pleurotus ostreatus* foi calculada através de duas equações diferentes para obter o resultado em U.L^{-1} e em U.mg^{-1} . O valor de cada uma das variáveis empregadas no cálculo e o resultado obtido em cada um dos casos é apresentado na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Resultado da atividade enzimática para lacase de *Pleurotus ostreatus*.

Variáveis de cálculo	Atividade enzimática (U.L ⁻¹)	Atividade enzimática (U.mg ⁻¹)
Varição absorbância (ΔA)	2,6464	2,6464
Volume da reação (V_t)	3 mL	3 mL
Tempo de reação (Δt)	3 min	3 min
Coefficiente de absorvidade molar (ϵ_{ABTS})	36.000 (M ⁻¹ cm ⁻¹)	36.000 (M ⁻¹ cm ⁻¹)
Distância do caminho óptico (d)	1 cm	-
Massa de enzima (m_{enzima})	-	3 mg
Atividade enzimática (U)	73.510 U.L⁻¹	24,5 U.mg⁻¹

De acordo com Baltierra-Trejo, Márquez-Benavides e Sánchez-Yáñez (2015), a literatura indica que a atividade enzimática da lacase pode variar de 3,5 a 484.000 U.L⁻¹. No estudo de Marino *et al.* (2022), foi indicado que a atividade enzimática da lacase obtida de *Pleurotus ostreatus* varia de 12,1 a 377 U.mg⁻¹. Em ambos os casos, é possível observar que a lacase utilizada no processo de biooxidação da celulose está dentro da faixa esperada de atividade dessa enzima.

4.4 IMPREGNAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NO TECIDO

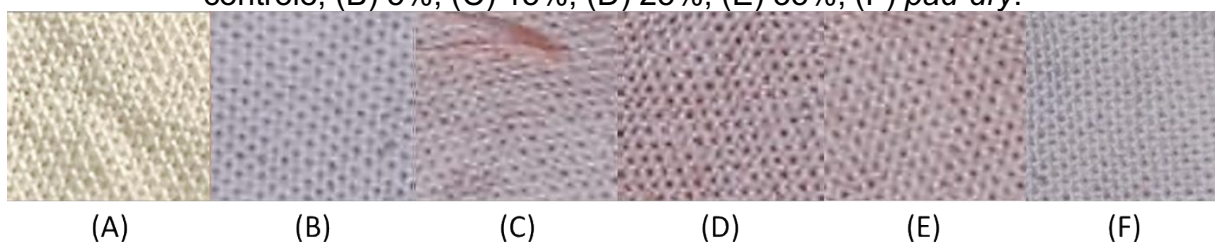
Para estudo da metodologia de impregnação das nanopartículas no tecido oxidado e definição da melhor técnica de impregnação e concentração de nanopartículas no meio, aquelas contendo óleo essencial de eucalipto (QNpsOEE) foram utilizadas. Foram realizados ensaios de impregnação utilizando 5%, 10%, 15% e 35% de nanopartículas no meio (m/v), além de ensaios com um método *pad-dry* adaptado contendo 35% (m/v) de nanopartículas no meio para comparação.

Ensaio de tingimento dos tecidos modificados com corante ácido foram realizados para identificar se o processo de impregnação foi bem-sucedido e verificar comparativamente a taxa de impregnação das nanopartículas na superfície da fibra. Nessa avaliação, o corante interage com o grupamento amina (NH₂), que é o grupo ativo da quitosana. Portanto, ao fazer este ensaio, uma coloração mais alaranjada no tecido indica a presença de uma maior quantidade de nanopartículas de quitosana em sua superfície e, conseqüentemente, melhor foi o processo de impregnação (Jordanov *et al.*, 2019).

Como é possível observar na Figura 22, a coloração alaranjada das amostras se torna mais intensa com o aumento da concentração de nanopartículas utilizadas

na impregnação. Assim, verifica-se que a amostra impregnada com uma solução com 5% (m/v) de nanopartículas tem uma coloração mais próxima à da amostra controle; a amostra impregnada com a solução a 15% apresenta um leve alaranjado na sua coloração; as amostras a 25% e 35% apresentam o tom mais intenso de laranja, havendo pouca diferença perceptível entre a coloração de ambas. A amostra impregnada através do método *pad-dry* também foi avaliada pelo ensaio do tingimento. Apesar de ter sido impregnada com uma solução de nanopartículas 35%, a sua coloração apresenta-se mais próxima da amostra de 5%; ou seja, a impregnação por esse método foi menos efetiva que pelo método de impregnação adaptado.

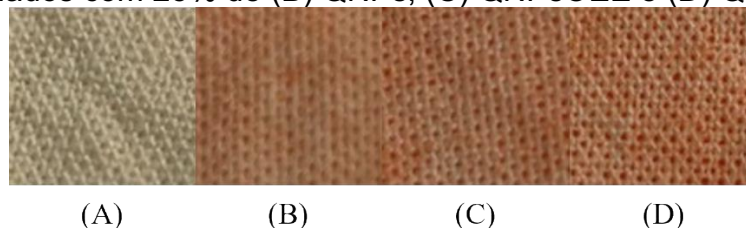
Figura 22 – Comparativo do ensaio de tingimento para avaliação do grau de impregnação das QNpsOEE utilizando diferentes quantidades de nanopartículas: (A) controle; (B) 5%; (C) 15%; (D) 25%; (E) 35%; (F) *pad-dry*.



Conforme avaliado, as amostras impregnadas com solução a 25% ou 35% apresentaram resultados similares, portanto foi escolhido continuar com a concentração de 25% para o restante do estudo.

A impregnação com as nanopartículas sem óleo essencial (QNPs) e com as nanopartículas contendo óleo essencial de lavanda (QNPsOEL) foi, então, realizada utilizando o método já otimizado e foram também avaliadas pelo teste de tingimento (Figura 22), para confirmar a ocorrência da impregnação. Como pode ser observado tanto na Figura 22 quanto na Figura 23, as amostras de tecido alvejado e oxidado não foram tingidas pelo corante, uma vez que este interage com o grupamento amino da quitosana (Jordanov, 2019).

Figura 23 – Comparação entre os tecidos: (A) oxidado, sem impregnação e impregnados com 25% de (B) QNPs, (C) QNPsOEE e (D) QNPsOEL.



A variação na coloração do tecido após o teste de tingimento foi avaliada através das medidas de espaço de cor CIELAB em um espectrofotômetro visível. Os valores dos deltas (Δ), que permitem analisar as diferenças de cor entre a amostra e o padrão, são apresentadas na Tabela 4 e é confirmado pela variação dos deltas: ΔL positivo (+), indicando uma cor mais clara/branca; o Δa negativo (-), indicando uma cor mais esverdeada; e o Δb positivo (+) indicando uma cor mais azulada. Além disso, é possível observar que a diferença total de cor entre as amostras sem impregnação das nanopartículas foi consideravelmente menor que para as demais amostras.

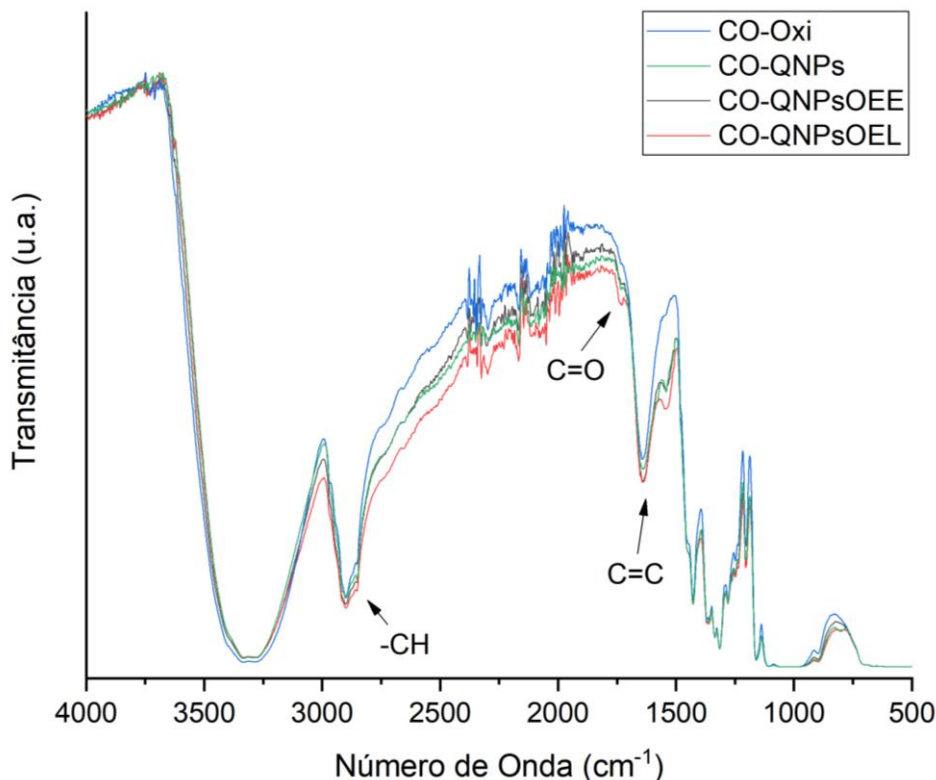
As amostras que foram impregnadas com as nanopartículas, por outro lado, já apresentam características diferentes: ΔL negativo (-), representando uma cor mais escura; Δa positivo (+), que indica uma coloração mais avermelhada; e Δb positivo (+), indicando uma coloração mais amarelada. Esses resultados condizem com o que pode ser observado na Figura 23, em que as amostras impregnadas com as nanopartículas apresentam uma coloração alaranjada devido à interação do corante com a quitosana. Outro ponto importante a ser notado é que a variação total de cor apresenta uma grande diferença entre o tecido impregnado com as QNPs e aqueles impregnados com as nanopartículas contendo óleos essenciais, especialmente as que contêm o óleo essencial de lavanda. Isso pode indicar que o óleo essencial possui um impacto na interação entre as nanopartículas e o tecido, influenciando na eficiência da impregnação.

Tabela 4 – Variação dos deltas de luminosidade (ΔL), vermelho/verde (Δa) e amarelo/azul (Δb) e os resultados da diferença total de cor (ΔE) do controle (tecido alvejado) comparado com as amostras analisadas.

Amostra	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Tecido Alvejado	1,48	-4,07	-1,60	-
Tecido Oxidado	1,53	-3,72	-1,39	4,26
Tecido impregnado com QNPs	-7,10	9,50	3,55	12,39
Tecido impregnado com QNPsOEE	-7,44	11,15	4,44	14,13
Tecido impregnado com QNPsOEL	-10,74	16,28	8,38	21,23

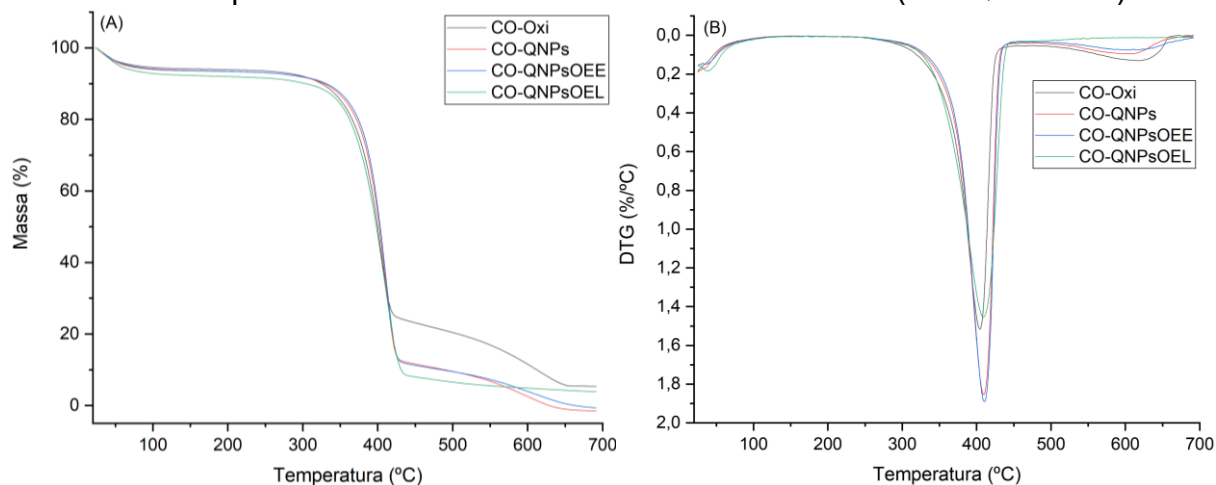
O tecido funcionalizado também foi caracterizado por FTIR. Nos espectros das três variações de funcionalização (QNPs, QNPsOEL e QNPsOEE), apresentados na Figura 24, observa-se a presença de três bandas características que podem ser relacionadas com a presença das nanopartículas no tecido. A região entre 2900 e 2800 cm^{-1} representa o estiramento das ligações $\text{Csp}^3\text{-H}$ presentes no espectro da quitosana pura e das nanopartículas. A banda que surgiu em 1735 cm^{-1} , que indica o estiramento da ligação C=O , que pode ser observada tanto no espectro dos óleos puros quanto no das nanopartículas contendo o óleo. O estiramento da ligação C=C é observada na região de 1700-1500 cm^{-1} , confirmando também a presença das nanopartículas. Além disso, a variação na intensidade das bandas de acordo com a condição da funcionalização condiz com o que foi observado na análise de cor: o tecido funcionalizado com o óleo essencial de lavanda apresentou maior intensidade nas bandas, seguido pelo tecido funcionalizado com o óleo essencial de eucalipto e, por último, o tecido funcionalizado com as nanopartículas sem óleo essencial. Essa comparação pode ser realizada pela normalização dos espectros. Portanto, a soma dos resultados apresentados indica o sucesso na funcionalização do tecido de algodão com as nanopartículas de quitosana.

Figura 24 – Espectro de FTIR comparativo das amostras CO-Oxi, CO-QNPs, CO-QNPsOEE e CO-QNPsOEL



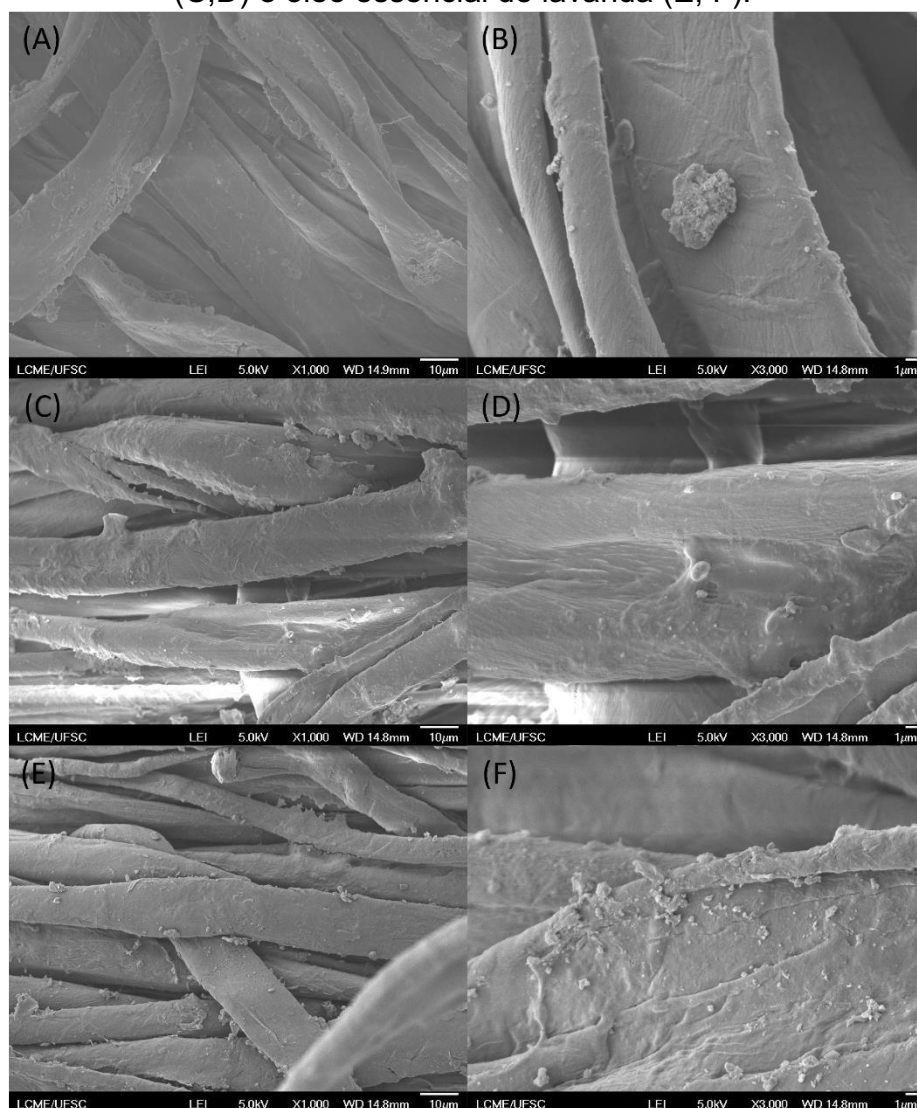
Os resultados de TGA evidenciaram que a principal etapa da degradação térmica do algodão não funcionalizado (CO-Oxi) ocorre na faixa de temperatura de 280-450 °C, decorrente da despolimerização da celulose por meio das reações de transglicosilação (Liu et al., 2016), como pode ser observado na Figura 25(A). Também é possível notar que não houve variação nas temperaturas características de degradação dos tecidos funcionalizados com as nanopartículas (Figura 25(B)). O CO-Oxi, ao final do primeiro estágio de degradação, tem uma massa residual de 28% e, a 700 °C, essa massa cai para 5%. Na amostra contendo as nanopartículas sem óleo essencial (CO-QNPs), a massa residual após o primeiro estágio é de 16%, enquanto, ao final da análise, a amostra foi completamente degradada. A amostra CO-QNPsOEE apresentou resultados semelhantes, com 13% de resíduo após o primeiro estágio, tendo se degradado completamente a 700 °C. O CO-QNPsOEL, apesar de apresentar a menor massa residual após a primeira degradação (8%), não foi totalmente degradada ao final da análise, possuindo ainda 4% de resíduo.

Figura 25 – Análise de (A) TGA e (B) DTG do tecido sem nanopartículas (CO-Oxi), impregnado com nanopartículas de quitosana (CO-QNPs), impregnado com nanopartículas contendo óleo essencial de eucalipto (CO-QNPsOEE) e impregnado com nanopartículas contendo óleo essencial de lavanda (CO-QNPsOEL).



Por fim, o tecido impregnado foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para confirmar a presença das nanopartículas entre as fibras do algodão e, portanto, o sucesso do processo de impregnação. A análise de MEV foi realizada na amostra funcionalizada com uma dispersão 25% de nanopartículas de quitosana pura e contendo óleo essencial de eucalipto e lavanda, e a imagem obtida é apresentada na Figura 26, na qual pode-se avaliar a presença das nanopartículas entre as fibras do algodão.

Figura 26 – Imagem de MEV das fibras do tecido de algodão impregnado com a nanopartículas de quitosana pura (A; B) e contendo óleo essencial de eucalipto (C;D) e óleo essencial de lavanda (E; F).

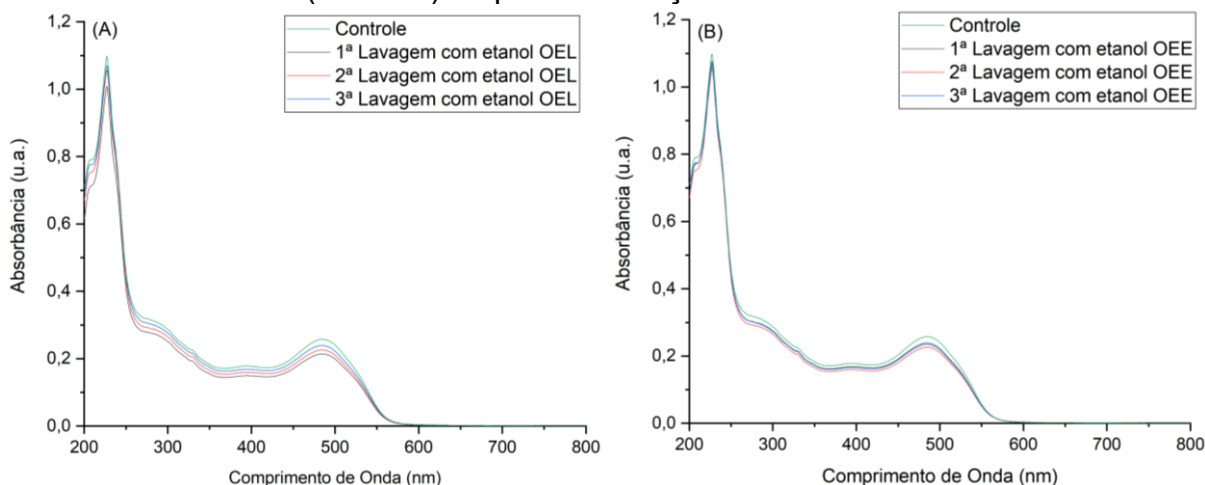


O ensaio de lavagem, realizado para avaliar a estabilidade e durabilidade da funcionalização do tecido, consistiu em duas etapas: 5 ciclos de lavagem tradicional com detergente e, 3 ciclos de lavagem com etanol. Após 5 lavagens tradicionais com detergente, não houve quantidades significativas de óleo essencial detectados na solução residual pós-lavagem. Sendo assim, procedeu-se a lavagem dos mesmos tecidos com etanol para verificar se o óleo essencial estava ainda, de fato, no tecido. Ao longo dos 5 ciclos de lavagens com etanol, cerca de 3,6 mmol/L de OE foram extraídos do tecido (89% do total encapsulado). Esse resultado indica que, mesmo após os 5 ciclos de lavagem tradicionais, o óleo essencial encapsulado ainda estava

presente no tecido, indicando a estabilidade da funcionalização por, no mínimo, 5 lavagens.

Posteriormente, o ensaio de tingimento com corante ácido foi realizado nas amostras que passaram pelas etapas de lavagem tradicional e lavagem com etanol para analisar a presença de quitosana nas amostras. A análise da solução residual de lavagem das amostras após o tingimento foi analisado e comparado com os resultados obtidos pelo tingimento de amostra que não sofreu nenhuma lavagem. A figura 26 apresenta os resultados obtidos e indica que a quantidade de corante retido na fibra é bastante similar comparando a amostra não lavada (amostra controle) com as amostras que passaram por lavagens. Tais resultados indicam que, apesar do óleo essencial ter sido extraído, as nanopartículas de quitosana permanecem impregnadas no tecido, confirmando o sucesso da metodologia desenvolvida na construção covalente de ligações entre as nanopartículas e tecido oxidado.

Figura 27 – Espectro de UV-Vis da água residual do tingimento com corante ácido dos tecidos funcionalizados com (A) OEL e (B) OEE antes do ensaio de lavagem (controle) e após as extrações com etanol.



Portanto, a partir dos resultados obtidos com os ensaios de tingimento, ensaios de lavagem e com as caracterizações por MEV e FTIR, é possível confirmar a presença das nanopartículas de quitosana ligadas covalentemente no tecido algodão oxidado. Sendo assim, o processo conseguiu atingir o objetivo de

funcionalizar o tecido de algodão com as nanopartículas de quitosana gerando um material com boa estabilidade.

4.5 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Os resultados de contagem de células das amostras após o período de 24 h de incubação são apresentados na Tabela 5. A partir dos resultados apresentados na Tabela 5 observa-se que, mesmo com os tecidos funcionalizados com as nanopartículas contendo os óleos essenciais, houve um crescimento bacteriano nos tecidos.

Tabela 5 – Contagem de bactéria das amostras (UFC/mL) após o ensaio antimicrobiano.

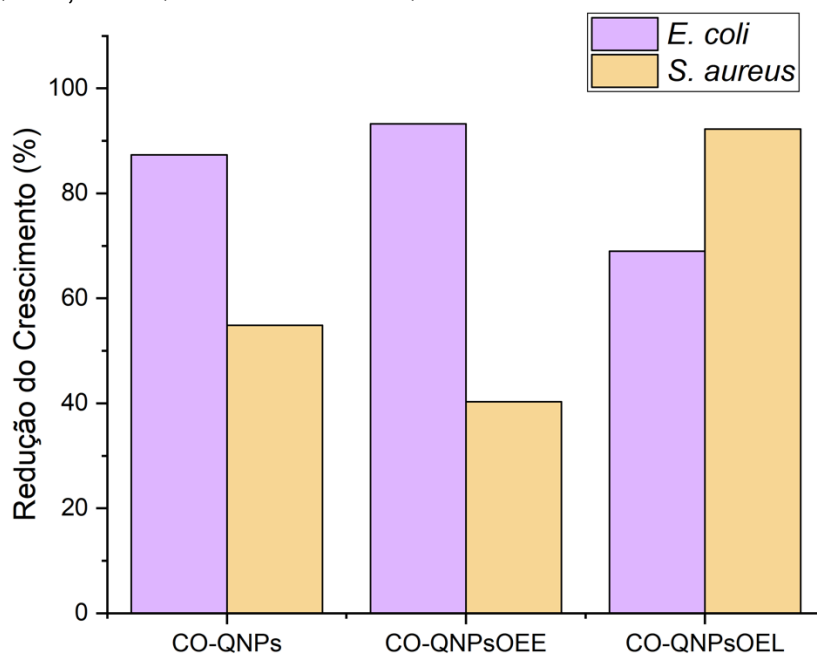
Bactéria	Amostra	Contagem Inóculo no tempo zero (UFC/mL)	Contagem de bactérias após 24h (UFC/mL)
<i>E. coli</i>	Controle (CO-Alv)	$2,0 \times 10^5$	$2,5 \times 10^7$
	CO-QNPs	$2,0 \times 10^5$	$3,1 \times 10^6$
	CO-QNPsOEE	$2,0 \times 10^5$	$1,7 \times 10^6$
	CO-QNPsOEL	$2,0 \times 10^5$	$7,6 \times 10^6$
<i>S. aureus</i>	Controle (CO-Alv)	$5,6 \times 10^4$	$6,2 \times 10^6$
	CO-QNPs	$5,6 \times 10^4$	$2,8 \times 10^6$
	CO-QNPsOEE	$5,6 \times 10^4$	$3,7 \times 10^6$
	CO-QNPsOEL	$5,6 \times 10^4$	$4,8 \times 10^5$

Guo *et al.* (2022), em seu estudo, desenvolveram um curativo de algodão com propriedades antibacterianas através da modificação do algodão com polihexametileno biguanida (PHMB). Os resultados do ensaio antibacteriano do estudo demonstraram que nenhuma bactéria viva foi observada após contato com o algodão modificado. No estudo realizado por Raeisi *et al.* (2021), os autores avaliaram a redução no crescimento bacteriano do tecido funcionalizado com nanopartículas de quitosana pura e quitosana/TiO₂. De forma a avaliar a atividade antibacteriana do tecido, os autores calcularam a redução no percentual de crescimento das bactérias. Os resultados demonstram que a quitosana pura reduziu o crescimento bacteriano contra *E. coli* e *S. aureus* em 74,4 e 62,7%, respectivamente. A redução do crescimento de bactérias nas amostras

funcionalizadas com nanopartículas de quitosana foi de 87,35% para *E. coli* e 54,84% para *S. aureus*. A diferença com os valores da literatura pode ter diversas causas, como o processo de biooxidação da celulose, um processo de impregnação diferente, reagentes empregados durante o desenvolvimento e as diferenças entre os próprios óleos essenciais, que podem variar de acordo com a região, método de extração, entre outros fatores.

Os resultados da atividade bacteriana foram calculados seguindo a mesma metodologia de Reisi *et al.* (2021), representada pela Equação 5. O tecido tratado com as nanopartículas contendo óleo essencial de lavanda demonstraram uma redução mais significativa no crescimento da *S. aureus* (92,26%) do que da *E. coli* (68,98%). Esse resultado está de acordo com a literatura, em que diferentes estudos demonstraram que o óleo essencial de lavanda possui maior capacidade antibacteriana para a *S. aureus* do que para a *E. coli* (Danh *et al.*, 2013; Farouk *et al.*, 2022; Yuan *et al.*, 2019). O tecido funcionalizado com as nanopartículas contendo óleo essencial de eucalipto, por outro lado, apresentou maior redução no crescimento da *E. coli* (93,22%) do que da *S. aureus* (40,32%) em comparação à amostra controle. Esse resultado também está condizente com a literatura, que demonstra um melhor resultado da atividade antibacteriana do óleo essencial de eucalipto contra *E. coli* do que contra *S. aureus* (Sebei *et al.*, 2015; Vieira *et al.*, 2017; Aneur *et al.*, 2021). Portanto, apesar do tecido funcionalizado com as nanopartículas contendo óleo essencial não inibir completamente o crescimento de bactérias, ele diminuiu de forma significativa o seu crescimento. O gráfico comparativo do percentual de redução bacteriana é apresentado na Figura 28.

Figura 28 – Percentual de redução bacteriana em relação à amostra controle para CO-QNPs, CO-QNPsoEE e CO-QNPsoEL contra *E. coli* e *S. aureus*.



5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, diversos sistemas foram avaliados para a biooxidação da celulose do tecido de algodão. Esses sistemas foram testados empregando diferentes lacases, mediadores e pós-tratamento, mas o que apresentou maior grau de oxidação da celulose foi aquele empregando o sistema lacase de *Pleurotus ostreatus*, TEMPO e pós-tratamento com NaOH 1 mol/L. O ensaio de FTIR confirmou a oxidação bem-sucedida através do surgimento de duas novas bandas atreladas ao aumento dos íons carboxilato (COO⁻).

A técnica de emulsificação-evaporação por solvente seguida de gelificação iônica foi bem-sucedida na síntese das nanopartículas de quitosana contendo óleos essenciais, resultando na obtenção de partículas esféricas de tamanho nanométrico que aumentaram de forma significativa a estabilidade térmica dos óleos essenciais. Contudo, a quantidade de óleo essencial encapsulada foi relativamente baixa, apresentando uma eficiência de encapsulação de 31,17% para o óleo essencial de eucalipto e 12,54% para o óleo essencial de lavanda.

Para a funcionalização do tecido oxidado com as nanopartículas de quitosana contendo os óleos essenciais, uma nova metodologia foi desenvolvida e diferentes concentrações de nanopartículas foram utilizadas para avaliar qual obtinha o melhor resultado. Com base nos ensaios de tingimento, a funcionalização empregando a solução de nanopartículas 25% foi a que apresentou melhor resultado em termos de quantidade de nanopartículas na solução vs. quantidade de nanopartículas impregnadas. A efetividade da ligação entre as nanopartículas e as fibras do tecido foi apresentada pelos ensaios de lavagem, que demonstraram a estabilidade do tecido funcionalizado durante, pelo menos, 5 lavagens.

Portanto, os resultados obtidos são promissores, pois indicam que o tecido funcionalizado com as nanopartículas de quitosana contendo óleos essenciais são efetivas na redução do crescimento das bactérias. Porém, ajustes na metodologia são necessários para obter uma maior eficiência de encapsulação e impregnação, uma vez que uma melhora nesses fatores pode resultar em um material com propriedades antibacterianas melhoradas.

REFERÊNCIAS

- ABDUL AZIZ, Fitrah Rabani *et al.* Microencapsulation of Essential Oils Application in Textile: A Review. **Advanced Materials Research**, v. 1113, p. 346–351, 2015.
- ABIDI, Nouredine; HEQUET, Eric; TARIMALA, Sowmitri. Functionalization of Cotton Fabric with Vinyltrimethoxysilane. **Textile Research Journal**, v. 77, n. 9, p. 668–674, 2007.
- ADENUBI, Olubukola T. *et al.* Chemical composition and acaricidal activity of Eucalyptus globulus essential oil against the vector of tropical bovine piroplasmiasis, Rhipicephalus (Boophilus) annulatus. **Experimental and Applied Acarology**, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 301–312, 2021.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y.. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, 2013.
- ALEKSIC SABO, Verica; KNEZEVIC, Petar. Antimicrobial activity of Eucalyptus camaldulensis Dehn. plant extracts and essential oils: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 132, n. November 2018, p. 413–429, 2019
- ALGHARIB, Samah Attia *et al.* Preparation of chitosan nanoparticles by ionotropic gelation technique: Effects of formulation parameters and in vitro characterization. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1252, p. 132129, 2022.
- ALIPANAH, Hiva *et al.* Nanoemulsion and Nanogel Containing Eucalyptus globulus Essential Oil; Larvicidal Activity and Antibacterial Properties. **Interdisciplinary Perspectives on Infectious Diseases**, [s. l.], v. 2022, 2022.
- AMEUR, Elaissi *et al.* Chemical composition of essential oils of eight Tunisian Eucalyptus species and their antibacterial activity against strains responsible for otitis. **BMC Complementary Medicine and Therapies**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 1–16, 2021.
- AMORATI, Riccardo; FOTI, Mario C.; VALGIMIGLI, Luca. Antioxidant activity of essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 46, p. 10835–10847, 2013.
- AN, Qi *et al.* Recent updates on bioactive properties of linalool. **Food and Function**, v. 12, n. 21, p. 10370–10389, 2021.
- ANTONIOU, John *et al.* Characterization of tara gum edible films incorporated with bulk chitosan and chitosan nanoparticles: A comparative study. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 44, p. 309–319, 2015.
- APROTOSOAIE, Ana Clara *et al.* Linalool: A review on a key odorant molecule with valuable biological properties. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 29, n. 4, p. 193–219, 2014.

ARIAS, M. J. L. *et al.* Influence of Chitosan Characteristics in the Microencapsulation of Essential Oils. **Journal of Biomedical Science and Engineering**, v. 14, n. 03, 2021.

ASBAHANI, A. El *et al.* Essential oils: From extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 483, n. 1–2, p. 220–243, 2015.

ATAV, Riza; AKKUŞ, Eray; ERGÜNAY, Uğur. Investigation of the Dyeability of Cotton Fabrics with a Halochromic Dye According to Exhaust and Padding Methods. **Journal of Natural Fibers**, p. 1–14, 2021.

AUYSAWASDI, Nutthanun; CHUNTRANULUCK, Sawitri; PHASOMKUSOLSIL, Siriporn. Improving the effectiveness of three essential oils against *Aedes aegypti* (Linn.) and *Anopheles dirus* (Peyton and Harrison), p. 99–106, 2016.

BAGHERI-NESAMI, Masoumeh *et al.* The effects of lavender essential oil aromatherapy on anxiety and depression in haemodialysis patients. **Pharmaceutical and Biomedical Research**, v. 3, n. 1, p. 8–13, 2017.

BAI, Rubing *et al.* Laccase-mediated in situ polymerization of pyrrole for simultaneous coloration and conduction of wool fabric. **Textile Research Journal**, v. 88, n. 1, p. 17–35 2018.

BALDRIAN, Petr. Fungal laccases-occurrence and properties. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 30, n. 2, p. 215–242, 2006.

BALTIERRA-TREJO, Eduardo; MÁRQUEZ-BENAVIDES, Liliana; SÁNCHEZ-YÁÑEZ, Juan Manuel. Inconsistencies and ambiguities in calculating enzyme activity: The case of laccase. **Journal of Microbiological Methods**, [s. l.], v. 119, p. 126–131, 2015.

BASHAR, M.; KHAN, Mubarak A. An Overview on Surface Modification of Cotton Fiber for Apparel Use. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 181–190, 2013.

BEN DJEMAA, Ferdaous Ghrab *et al.* Antioxidant and wound healing activity of *Lavandula aspic* L. ointment. **Journal of Tissue Viability**, v. 25, n. 4, p. 193–200, 2016.

BENLTOUFA, Sofien *et al.* Chitosan hydrogel-coated cellulosic fabric for medical end-use: Antibacterial properties, basic mechanical and comfort properties. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 227, n. September 2019, 2020.

BIALON, M. *et al.* Chemical Composition of Two Different Lavender Essential Oils and Their Effect on Facial. **Molecules**, [s. l.], p. 1–17, 2019.

BOH, Bojana; KNEZ, Emil. Microencapsulation of essential oils and phase change materials for applications in textile products. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 31, n. 1, p. 72–82, 2006.

BONET ARACIL, M^a Ángeles *et al.* A comparison between padding and bath exhaustion to apply microcapsules onto cotton. **Cellulose**, v. 22, n. 3, p. 2117–2127, 2015

BONET, M. Ángeles *et al.* Studying bath exhaustion as a method to apply microcapsules on fabrics. **Journal of the Textile Institute**, v. 103, n. 6, p. 629–635, 2012.

BOUKHATEM, Mohamed Nadjib *et al.* Eucalyptus globulus essential oil as a natural food preservative: Antioxidant, antibacterial and antifungal properties in vitro and in a real food matrix (orangina fruit juice). **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 10, n. 16, p. 1–17, 2020.

BOURBONNAIS, R. *et al.* Lignin oxidation by laccase isozymes from *Trametes versicolor* and role of the mediator 2,2'-azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonate) in kraft lignin depolymerization. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 61, n. 5, p. 1876–1880, 1995.

BRANCA, C. *et al.* Role of the OH and NH vibrational groups in polysaccharide-nanocomposite interactions: A FTIR-ATR study on chitosan and chitosan/clay films. **Polymer**, v. 99, p. 614–622, 2016.

CEREMPEI, A. **Aromatherapeutic textile**. In: EL-SHEMY, H. A. Active ingredients from aromatic and medicinal plants. 1. ed. InTech, 2017, cap. 6, p. 87-106.

CHENG, Xiaoli *et al.* Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics. **Applied Surface Science**, v. 309, p. 138–143, 2014.

CHOI, Changyong; NAM, Joung Pyo; NAH, Jae Woon. Application of chitosan and chitosan derivatives as biomaterials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, p. 1–10, 2016.

CIOCARLAN, Alexandru *et al.* Chemical composition and assessment of antimicrobial activity of lavender essential oil and some by-products. **Plants**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. 1–14, 2021.

ČMIKOVÁ, Natália *et al.* Chemical Composition and Biological Activities of Eucalyptus globulus Essential Oil. **Plants**, [s. l.], v. 12, n. 5, 2023.

COSTA, Eduardo M. *et al.* Chitosan Nanoparticles as Bioactive Vehicles for Textile Dyeing: A Proof of Concept. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 22, 2022.

CRIȘAN, Ioana *et al.* Current Trends for Lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.) Crops and Products with Emphasis on Essential Oil Quality. **Plants**, [s. l.], v. 12, n. 2,

2023.

DAGLI, Namrata *et al.* Essential oils, their therapeutic properties, and implication in dentistry: A review. **Journal of International Society of Preventive and Community Dentistry**, v. 5, n. 5, p. 335–340, 2015.

DANH, Luu Thai *et al.* Comparison of Chemical Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Lavender (*Lavandula angustifolia* L.) Essential Oils Extracted by Supercritical CO₂, Hexane and Hydrodistillation. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 3481–3489, 2013.

DAS, Subrata *et al.* The antibacterial and aroma finishing of cotton fabrics by mentha pipertia extract. **Journal of the Textile Institute**, v. 112, n. 7, p. 1181–1190, 2021.

DENISA-MARIA, Radulescu *et al.* Rosemary-Loaded Microcapsules on Textile Materials for Skincare. **Revista de Tehnologii Neconventionale**, v. 23, n. 4, p. 83-87 2019.

DESAI, Kashappa Goud H. Chitosan Nanoparticles Prepared by Ionotropic Gelation : An Overview of Recent Advances. **Crit Rev Ther Drug Carrier Syst**, v. 33, n. 2, p. 107–158, 2016.

DETSI, Anastasia *et al.* Nanosystems for the Encapsulation of Natural Products : The Case of Chitosan Biopolymer as a Matrix. **Pharmaceutics**, v. 12, n. 7, 2020.

DHAKAD, Ashok K. *et al.* Biological, medicinal and toxicological significance of Eucalyptus leaf essential oil: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, n. 3, p. 833–848, 2018.

DHIFI, Wissal *et al.* Essential Oils' Chemical Characterization and Investigation of Some Biological Activities: A Critical Review. **Medicines**, v. 3, n. 4, p. 25, 2016.

DHINESHBABU, N. R.; BOSE, Suryasarathi. UV resistant and fire retardant properties in fabrics coated with polymer based nanocomposites derived from sustainable and natural resources for protective clothing application. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 172, n. January, p. 555–563, 2019.

DONG, Guangyao *et al.* Study on lavender essential oil chemical compositions by GC-MS and improved pGC. **Molecules**, [s. l.], v. 25, n. 14, p. 1–8, 2020.

EID, Basma M.; IBRAHIM, Nabil A. Recent developments in sustainable finishing of cellulosic textiles employing biotechnology. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 284, p. 124701, 2021.

ELSHARIF, Shaimaa A.; BANERJEE, Ashutosh; BUETTNER, Andrea. Structure-odor relationships of linalool, linalyl acetate and their corresponding oxygenated derivatives. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, p. 1–10, 2015.

ELSHARIF, Shaimaa A.; BANERJEE, Ashutosh; BUETTNER, Andrea. Structure-odor relationships of linalool, linalyl acetate and their corresponding oxygenated derivatives. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, p. 1–10, 2015.

EL-TOKHY, Fatma Sa'eed *et al.* Boosting the In Vivo Transdermal Bioavailability of Asenapine Maleate Using Novel Lavender Oil-Based Lipid Nanocapsules for Management of Schizophrenia. **Pharmaceutics**, [s. l.], v. 15, n. 2, 2023.

EMAM, Hossam E. Antimicrobial cellulosic textiles based on organic compounds. **3 Biotech**, v. 9, n. 1, p. 0, 2019.

EREN, Semiha *et al.* Waterless bleaching of knitted cotton fabric using supercritical carbon dioxide fluid technology. **Cellulose**, v. 25, n. 10, p. 6247–6267, 2018.

ESQUIVEL, Reynaldo *et al.* Synthesis and Characterization of New Thiolated Chitosan Nanoparticles Obtained by Ionic Gelation Method. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, 2015.

FACCHI, Suelen P. *et al.* Preparation and cytotoxicity of N-modified chitosan nanoparticles applied in curcumin delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 87, p. 237–245, 2016.

FAN, Wen *et al.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Formation mechanism of monodisperse , low molecular weight chitosan nanoparticles by ionic gelation technique. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 21–27, 2012a.

FAN, Wen *et al.* Formation mechanism of monodisperse, low molecular weight chitosan nanoparticles by ionic gelation technique. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, n. 1, p. 21–27, 2012b.

FAROUK, A. *et al.* Highly Durable Antibacterial Properties of Cellulosic Fabric via β -Cyclodextrin/Essential Oils Inclusion Complex. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 22, 2022.

FERNANDES, A. R. A. **Estudo da imobilização da lacase em nanopartículas magnéticas e sua aplicação.** Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade de Aveiro, Portugal, 2015.

FIEDLER, Juliana Oliveira *et al.* Application of Aloe vera microcapsules in cotton nonwovens to obtain biofunctional textiles. **Journal of the Textile Institute**, v. 111, n. 1, p. 68–74, 2020

FRANZ, Chlodwig; NOVAK, Johannes. **Sources of essential oils.** In: BASER, K. Hüsnü Can; BACHBAUER, Gerhard. Handbook of essential oils: Science, technology and applications. 1. ed. CRC Press, 2010, cap. 3, p. 39-82.

FUJITA, Renata Mayumi Lopes;; JORENTE, maria José. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda palavra e-periódico**, v. 8, n. 15, p. 153–174, 2015.

GANESAN, P.; RAJINI, V.; RAJKUMAR, R. Immanuel. Segmentation and edge detection of color images using CIELAB Color Space and Edge detectors. **International Conference on “Emerging Trends in Robotics and Communication Technologies”, INTERACT-2010**, [s. l.], p. 393–397, 2010.

GHAYEMPOUR, Soraya; MONTAZER, Majid. Micro/nanoencapsulation of essential oils and fragrances: Focus on perfumed, antimicrobial, mosquito-repellent and medical textiles. **Journal of Microencapsulation**, v. 33, n. 6, p. 497–510, 2016.

GÓMEZ-POLO, Cristina *et al.* Comparison of the CIELab and CIEDE2000 color difference formulas. **Journal of Prosthetic Dentistry**, [s. l.], v. 115, n. 1, p. 65–70, 2016.

GRAMSS, Gerhard. Reappraising a controversy: Formation and role of the azodication (ABTS 2+) in the laccase-ABTS catalyzed breakdown of lignin. **Fermentation**, v. 3, n. 2, 2017

GU, Yaohua *et al.* Recent developments of a co-immobilized laccase-mediator system: a review. **RSC Advances**, v. 11, n. 47, p. 29498–29506, 2021.

GUO, Chuan *et al.* Polyhexamethylene biguanide chemically modified cotton with desirable hemostatic, inflammation-reducing, intrinsic antibacterial property for infected wound healing. **Chinese Chemical Letters**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 2975–2981, 2022.

HALBKAT, Lilah *et al.* Fabric infused with a botanical repellent for protection against mosquitoes. **Journal of the Textile Institute**, [s. l.], v. 110, n. 10, p. 1468–1474, 2019.

HANIF, Muhammad Asif *et al.* **Essential Oils**. In: MALIK, S. Essential oil research. 1. ed. Springer Nature Switzerland, 2019, cap. 1, p. 3-17.

HARKAT-MADOURI, Lila *et al.* Chemical composition , antibacterial and antioxidant activities of essential oil of Eucalyptus globulus from Algeria. **Industrial Crops & Products**, v. 78, p. 148–153, 2015.

HASHEMINEJAD, Nayeresadat; KHODAIYAN, Faramarz; SAFARI, Mohammad. Improving the antifungal activity of clove essential oil encapsulated by chitosan nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 275, n. April 2018, p. 113–122, 2019.

HERCULANO, Emanuele D. *et al.* Physicochemical and antimicrobial properties of nanoencapsulated Eucalyptus staigeriana essential oil. **Lwt**, [s. l.], v. 61, n. 2, p. 484–491, 2015.

HERNÁNDEZ-NAVA, Ruth *et al.* Encapsulation of oregano essential oil (*Origanum vulgare*) by complex coacervation between gelatin and chia mucilage and its properties after spray drying. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 109, n. May, 2020.

HOSSAIN, Kh M.Gaffar *et al.* Multifunctional modification of wool using an enzymatic process in aqueous-organic media. **Journal of Biotechnology**, v. 141, n. 1–2, p. 58–63, 2009.

HOSSEINI, Seyed Fakhreddin *et al.* Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and in vitro release study. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 50–56, 2013.

IBRAHIM, N. A. *et al.* Multifunctional finishing of cellulosic/polyester blended fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 783–793, 2013.

ILYASOV, Igor R. *et al.* ABTS/PP decolorization assay of antioxidant capacity reaction pathways. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 3, 2020.

IPEK, Yeliz; ERTEKIN, Özlem. Developing Antibacterial Cotton Fabric with Zinc Borate Impregnation Process. **Fibers and Polymers**, v. 22, n. 10, p. 2826–2833, 2021.

JAUŠOVEC, Darja; VOGRINČIČ, Robert; KOKOL, Vanja. Introduction of aldehyde vs. carboxylic groups to cellulose nanofibers using laccase/TEMPO mediated oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 74–85, 2015.

JAVID, Amjed *et al.* Chitosan microencapsulation of various essential oils to enhance the functional properties of cotton fabric. **Journal of Microencapsulation**, v. 31, n. 5, p. 461–468, 2014.

JIANG, Tian; LIU, Lin; YAO, Juming. In situ deposition of silver nanoparticles on the cotton fabrics. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 5, p. 620–625, 2011.

JOHANNES, Christian; MAJCHERCZYK, Andrzej. Laccase activity tests and laccase inhibitors. **Journal of Biotechnology**, v. 78, n. 2, p. 193–199, 2000.

KACZMAREK, Michal Benedykt *et al.* Enzymatic modifications of chitin, chitosan, and chitooligosaccharides. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, 2019.

KARADAG, Ezgi *et al.* Effects of aromatherapy on sleep quality and anxiety of patients. **Nursing in Critical Care**, v. 22, n. 2, p. 105–112, 2017.

KAWAI, Hiroshi *et al.* Effects of essential oil inhalation on objective and subjective sleep quality in healthy university students. **Sleep and Biological Rhythms**, v. 16, n. 1, p. 37–44, 2018.

KHATRI, Zeeshan *et al.* Dyeing and characterization of cellulose nanofibers to improve color yields by dual padding method. **Cellulose**, v. 20, n. 3, p. 1469–1476, 2013.

KHAYYAT, Suzan. Thermal, photo-oxidation and antimicrobial studies of linalyl acetate as a major ingredient of lavender essential oil. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 1575–1581, 2020.

KIM, Suyeon *et al.* Laccase-mediated grafting of polyphenols onto cationized cotton fibers to impart UV protection and antioxidant activities. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 6, p. 1–11, 2018.

KRINGEL, Dianini Hüttner *et al.* Production, Characterization, and Stability of Orange or Eucalyptus Essential Oil/ β -Cyclodextrin Inclusion Complex. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 11, p. 2598–2605, 2017.

KRISHNAN, Uma Maheswari. Biomaterials in the treatment of Parkinson's disease. **Neurochemistry International**, [s. l.], v. 145, n. February, p. 105003, 2021.

KUDANGA, Tukayi; NEMADZIVA, Blessing; LE ROES-HILL, Marilize. Laccase catalysis for the synthesis of bioactive compounds. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 101, n. 1, p. 13–33, 2017.

KUNAMNENI, A. *et al.* Laccases and their application: a patent review. **Recent Patents on Biotechnology**, v. 2, n. 1, p. 10–24, 2008.

LAWLESS, Julia. **The Encyclopedia of Essential Oils**. San Francisco, EUA: Conari Press, 2013.

LEHRNER, J. *et al.* Ambient odors of orange and lavender reduce anxiety and improve mood in a dental office. **Physiology and Behavior**, v. 86, n. 1–2, p. 92–95, 2005.

LI, Jianhui *et al.* Chitosan Natural Polymer Material for Improving Antibacterial Properties of Textiles. **ACS Applied Bio Materials**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 4014–4038, 2021.

LI, Ya Dan *et al.* Chitosan functionalization to prolong stable hydrophilicity of cotton thread for thread-based analytical device application. **Cellulose**, v. 25, n. 8, p. 4831–4840, 2018.

LILLEHEI, Angela S.; HALCON, Linda L. A systematic review of the effect of inhaled essential oils on sleep. **Journal of Alternative and Complementary Medicine**, v. 20, n. 6, p. 441–451, 2014.

LIU, X. D. *et al.* Chitosan coated cotton fiber: Preparation and physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, n. 3, p. 233–238, 2001.

LIU, Yun *et al.* Effect of phosphorus-containing inorganic-organic hybrid coating on the flammability of cotton fabrics: Synthesis, characterization and flammability. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 294, p. 167–175, 2016.

MANEK, Eniko; DARVAS, Ferenc; PETROIANU, Georg A. Use of Biodegradable, Chitosan-Based Nanoparticles in the Treatment of Alzheimer's Disease. [s. l.], p. 1–26, 2020.

MARINO, Ivana *et al.* A comparative screening of laccase-mediator systems by white-rot fungi laccases for biocatalytic benzyl alcohol oxidation. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 1–8, 2022.

MATCHE, Rajeshwar Shantayya; ADEOGUN, Oluwagbenga Oluwasola. Physicochemical characterisations of nanoencapsulated Eucalyptus globulus oil with gum Arabic and gum Arabic nanocapsule and their biocontrol effect on anthracnose disease of Syzygium malaccense Fruits. **Scientific African**, [s. l.], v. 18, p. e01421, 2022.

MATE, Diana M.; ALCALDE, Miguel. Laccase: a multi-purpose biocatalyst at the forefront of biotechnology. **Microbial Biotechnology**, v. 10, n. 6, p. 1457–1467, 2017.

MONLLOR, Pablo; BONET, Maria Angeles; CASES, Francisco. Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2481–2490, 2007.

MONTANARI, R. M. **Composição química e atividades biológicas dos óleos essenciais de espécies de Anacardiaceae, Siparunaceae e Verbenaceae**. Tese de Doutorado (Tese em Agronomia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

MORENO, Antonio D. *et al.* Laccases as versatile enzymes: from industrial uses to novel applications. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 95, n. 3, p. 481–494, 2020.

MOSAAD, Rehab M. *et al.* Enhancement of Antimicrobial and Dyeing Properties of Cellulosic Fabrics via Chitosan Nanoparticles. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 19, 2022.

OZKAN, Gulay *et al.* A review of microencapsulation methods for food antioxidants: Principles, advantages, drawbacks and applications. **Food Chemistry**, v. 272, n. July 2018, p. 494–506, 2019.

ÖZKARAMAN, Ayse *et al.* Aromatherapy: The effect of lavender on anxiety and sleep quality in patients treated with chemotherapy. **Clinical Journal of Oncology Nursing**, v. 22, n. 2, p. 203–210, 2018.

PANDI, Ajitha; GOWTHAMAN, Marichetti Kuppuswami; KAMINI, Numbi Ramudu. Pulp bio-bleaching using a stable and scalable laccase from *Peroneutypa scoparia*. **Wood Science and Technology**, v. 55, n. 5, p. 1509–1525, 2021.

PANWAR, Richa *et al.* Characterization and anticancer potential of ferulic acid-loaded chitosan nanoparticles against ME-180 human cervical cancer cell lines. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 803–813, 2016.

PEREIRA, Irina *et al.* Linalool bioactive properties and potential applicability in drug delivery systems. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 171, n. July, p. 566–578, 2018.

PIMENTEL, Kilma Gabrielle Barbosa *et al.* Evaluation of non-isothermal thermal degradation kinetics of lavender essential oil (*Lavandula angustifolia*). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 148, n. 1, p. 169–175, 2023.

PINHO, E.; SOARES, G. Functionalization of cotton cellulose for improved wound healing. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 13, p. 1887–1898, 2018.

QUARTINELLO, Felice *et al.* Smart textiles in wound care: Functionalization of cotton/PET blends with antimicrobial nanocapsules. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 7, n. 42, p. 6592–6603, 2019.

RADU, C. D. *et al.* The Potential of Improving Medical Textile for Cutaneous Diseases. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 254, n. 6, 2017.

RAEISI, Mahdieh *et al.* Superhydrophobic cotton fabrics coated by chitosan and titanium dioxide nanoparticles with enhanced antibacterial and UV-protecting properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 171, p. 158–165, 2021.

RAHMAN BHUIYAN, M. A. *et al.* Chitosan Coated Cotton Fiber: Physical and Antimicrobial Properties for Apparel Use. **Journal of Polymers and the Environment** v. 25, n. 2, p. 334–342, 2017.

RAJA, Asm; KAWLEKAR, Sujata; SAXENA, Sujata. Mosquito protective textiles-A review ASM Raja, Sujata Kawlekar, Sujata Saxena, A Arputharaj, PG Patil. ~ 49 ~ **International Journal of Mosquito Research**, v. 2, n. 4, p. 49–53, 2015.

RISTIĆ, Tijana *et al.* Chitosan nanoparticles as a potential drug delivery system attached to viscose cellulose fibers. **Cellulose**, v. 24, n. 2, p. 739–753, 2017.

RIVA, Sergio. Laccases: blue enzymes for green chemistry. **Trends in Biotechnology**, v. 24, n. 5, p. 219–226, 2006.

ROCHA, Georgia *et al.* Activity of essential oil and its major compound , 1 , 8-cineole , from *Eucalyptus globulus* Labill ., against the storage fungi *Aspergillus flavus* Link and *Aspergillus parasiticus* Speare. **Journal of Stored Products Research**, v. 45, p. 108–111, 2009.

RODRIGUES, S. N. *et al.* Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 463–472, 2009.

RODRIGUES, Sofia N. *et al.* Microencapsulation of limonene for textile application. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 12, p. 4142–4147, 2008.

RODRIGUEZ-COUTO, S. Laccases for Denim Bleaching: An Eco-Friendly Alternative. **The Open Textile Journal**, v. 5, n. 1, p. 1–7, 2012.

RUNGWASANTISUK, A.; RAIBHU, S. Application of encapsulating lavender essential oil in gelatin/gum-arabic complex coacervate and varnish screen-printing in making fragrant gift-wrapping paper. **Progress in Organic Coatings**, v. 149, n. September, p. 105924, 2020.

SADANNAVAR, M. K. *et al.* Antibacterial cotton functionalized with olive oil for developing medical textiles. **Indian Journal of Fibre & Textile Research** v. 46, p. 303–310, 2021.

SAHARIAH, P.; MÁSSON, M. Antimicrobial Chitosan and Chitosan Derivatives: A Review of the Structure-Activity Relationship. **Biomacromolecules**, v. 18, n. 11, p. 3846–3868, 2017.

SALAÜN, F. **Microencapsulation technology for smart textile coatings**. In: HU, J. Active Coatings for Smart Textiles, Elsevier Science, 2016, cap 9, p. 179-220.

SALEH, Saleh N. *et al.* Antibacterial functionalization of cotton and cotton/polyester fabrics applying hybrid coating of copper/chitosan nanocomposites loaded polymer blends via gamma irradiation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 183, p. 23–34, 2021.

SÁNCHEZ-MACHADO, D. I. *et al.* **Chitosan**. In: NABAVI, S. M.; SILVA, A. S. Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements, Academic Press, 2019, cap 4.2, p. 485-493.

SÁNCHEZ-MACHADO, Dalia I. *et al.* **Chitosan**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2018.

SANGSUWAN, Jurmkwan; SUTTHASUPA, Sutthira. Effect of chitosan and alginate beads incorporated with lavender, clove essential oils, and vanillin against *Botrytis cinerea* and their application in fresh table grapes packaging system. **Packaging Technology and Science**, [s. l.], v. 32, n. 12, p. 595–605, 2019.

SAPORITO, Francesca *et al.* Essential oil-loaded lipid nanoparticles for wound healing. **International Journal of Nanomedicine**, v. 13, p. 175–186, 2018.

SARIIŞIK, M.; OKUR, S.; ASMA, Ş. Odor adsorption kinetics on modified textile materials using quartz microbalance technique. **Acta Physica Polonica A**, v. 121, n. 1, p. 243–246, 2012.

SCACCHETTI, F.A.P.; PINTO, E.; SOARES, G.M.B. Thermal and antimicrobial evaluation of cotton functionalized with a chitosan–zeolite composite and microcapsules of phase-change materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 15, p. 17–20, 2018.

SEBEI, Khaled *et al.* Chemical composition and antibacterial activities of seven

Eucalyptus species essential oils leaves. **Biological Research**, [s. l.], v. 48, p. 1–5, 2015.

SHARIATINIA, Zahra. Pharmaceutical applications of chitosan. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 263, p. 131–194, 2019.

SHEIKH, Javed; BRAMHECHA, Indrajit. Enzymes for green chemical processing of cotton. **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**, p. 135–160, 2018

SILVEIRA, Ana Claudia *et al.* Thermal tool to evaluate essential oil composition of different Eucalyptus genotypes in relation to Glycaspis brimblecombei susceptibility (Hemiptera: Aphalaridae). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 147, n. 13, p. 7363–7371, 2022.

SINGH ARORA, D.; KUMAR SHARMA, R.. Ligninolytic fungal laccases and their biotechnological applications. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, n. 6, p. 1760–1788, 2010.

SOFI, Hasham S. *et al.* Novel lavender oil and silver nanoparticles simultaneously loaded onto polyurethane nanofibers for wound-healing applications. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 569, n. April, 2019.

SOLÍS-OBA, Myrna; ALMENDÁRIZ, Javier; VINIEGRA-GONZÁLEZ, Gustavo. Biotechnological treatment for colorless denim and textil wastewater treatment with laccase and ABTS. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 5–11, 2008.

SONG, Xueying *et al.* Mandarin (*Citrus reticulata* L.) essential oil incorporated into chitosan nanoparticles: Characterization, anti-biofilm properties and application in pork preservation. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 185, n. June, p. 620–628, 2021.

SOONWERA, Mayura; SITTICHOK, Sirawut. Adulticidal activities of *Cymbopogon citratus* (Stapf .) and *Eucalyptus globulus* (Labill .) essential oils and of their synergistic combinations against *Aedes aegypti* (L .), *Aedes albopictus* (Skuse), and *Musca domestica* (L .). [s. l.], p. 20201–20214, 2020.

SPECOS, Miró M.M. *et al.* Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles. **Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 104, n. 10, p. 653–658, 2010.

ŠTULAR, Danaja *et al.* Proactive Release of Antimicrobial Essential Oil from a “Smart” Cotton Fabric. **Coatings**, v. 9, n. 4, 2019.

TAWFIK, Tawfik M.; EL-MASRY, Ahmed M.A. Preparation of chitosan nanoparticles and its utilization as novel powerful enhancer for both dyeing properties and

antimicrobial activity of cotton fabrics. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 13652–13666, 2021.

THURSTON, C. F. The structure and function of fungal laccases. **Microbiology**, v. 140, 1994.

TIAN, Liqiang *et al.* Laccase-mediated system pretreatment to enhance the effect of hydrogen peroxide bleaching of cotton fabric. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, n. 3, p. 782–787, 2012.

TRAD, Mariem *et al.* Chitosan hydrogel-coated cotton fabric: Antibacterial, pH-responsiveness, and physical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 34, p. 1–9, 2018.

VELMURUGAN, Punitha *et al.* Encapsulation of orange and lavender essential oils in chitosan nanospherical particles and its application in leather for aroma enrichment. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 9, n. September, p. 124–132, 2017.

VIEIRA, Maria *et al.* Chemical Composition, Antibacterial, Antibiofilm and Synergistic Properties of Essential Oils from *Eucalyptus globulus* Labill. and Seven Mediterranean Aromatic Plants. **Chemistry and Biodiversity**, [s. l.], v. 14, n. 6, 2017.

VIGNESHWARAN, N. *et al.* Functional finishing of cotton fabrics using silver nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 6, p. 1893–1897, 2007.

VIGNESHWARAN, N.; ARPUTHARAJ, A. **Functional finishing of cotton textiles using nanomaterials**. In: SHAHID, M.; ADIVAREKAR, R. *Advances in functional finishing of textiles*. Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2017, cap. 2, p. 43–56.

WANG, Lingling *et al.* Superhydrophobic and ultraviolet-blocking cotton textiles. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 4, p. 1277–1281, 2011.

WILSON, C. A. *et al.* The Relationship Between UV Transmittance and Color — Visual Description and Instrumental Measurement. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 78, n. 2, p. 128–137, 2008.

WOLFFENBÜTEL, Adriana Nunes. **Base da Química dos Óleos Essenciais e Aromaterapia: Abordagem Técnica e Científica**. 3. ed. Belo Horizonte: Editora Laszlo, 2019.

WORANUCH, Sarekha; YOKSAN, Rangrong. Eugenol-loaded chitosan nanoparticles: I. Thermal stability improvement of eugenol through encapsulation. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 2, p. 578–585, 2013.

XU, Qing Bo *et al.* Antibacterial cotton fabric with enhanced durability prepared using

silver nanoparticles and carboxymethyl chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 177, p. 187–193, 2017.

YILMAZ, Fazlıhan. Investigating the usage of eucalyptus leaves in antibacterial finishing of textiles against Gram-positive and Gram-negative bacteria. **Journal of the Textile Institute**, v. 112, n. 2, p. 341–345, 2021.

YU, Shuangwen *et al.* Chitosan and chitosan coating nanoparticles for the treatment of brain disease. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 560, n. February, p. 282–293, 2019.

YU, Yuanyuan *et al.* Hydrophobic modification of cotton fabric with octadecylamine via laccase / TEMPO mediated grafting. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 549–555, 2016.

YUAN, Chao *et al.* Physicochemical characterization and antibacterial activity assessment of lavender essential oil encapsulated in hydroxypropyl-beta-cyclodextrin. **Industrial Crops and Products**, v. 130, n. December 2018, p. 104–110, 2019.

ZHANG, Rui *et al.* Preparation and release mechanism of lavender oil microcapsules with different combinations of coating materials. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 35, n. 2, p. 157–166, 2020.

ZHANG, Z. H. *et al.* Physical properties and antibacterial activity of a chitosan film incorporated with lavender essential oil. **Advanced Materials Research**, v. 706–708, p. 197–200, 2013.

ZUZARTE, Mónica; SALGUEIRO, Lúgia. **Essential oils chemistry**. In: de Sousa, D. P. Bioactive essential oils and cancer. 1. ed. Springer International Publishing, 2015, cap. 2, p. 19-61.