

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DE FIBRAS DE ALGODÃO ATRAVÉS DA
SÍNTESE *in-situ* DE ZnO

Lauren Arrussul Carús

Porto Alegre, 2019

Lauren Arrussul Carús
Mestre em Engenharia de Materiais

ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DE FIBRAS DE ALGODÃO ATRAVÉS DA
SÍNTESE *in-situ* DE ZnO

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M como requisito parcial para obtenção do título de Doutorado em Engenharia

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antonio Takimi

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Felipe Antonio Lucca Sánchez (UNISINOS)

Prof. Dr. Tiago Moreno Volkmer (UFPEL)

Prof. Dr. Marcelo Barbalho (UFRGS)

Agradecimentos

Somente foi possível realizar esta pesquisa devido a contribuição e ao trabalho de diversas pessoas. O convívio e os ensinamentos de cada uma acrescentaram aos meus dias, não apenas, conhecimentos acadêmicos, mas também, amadurecimento pessoal. Durante esta jornada, que por inúmeras vezes me pareceu difícil, pude contar com o afeto e a compressão de cada um de vocês o que tornou possível a superação de todos obstáculos

Agradeço, inicialmente, aos meus mestres Antonio Takimi e Ramaugusto Vieira que foram meus pilares durante a minha trajetória na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Antonio, meu orientador, professor, doutor mas antes de qualquer título meu amigo e conselheiro. A ti me que me ensinou, desde a escrita do primeiro artigo, que me incentivou e teve paciência, muita paciência, para escutar os meus choros, medos e incertezas. Assim como ao Ramaugusto que acreditou em mim, quando nem eu mesma conseguia fazer-lo, que dedicou seus dias a me acompanhar na parte prática desta pesquisa e, muitas vezes, me auxiliou lendo os textos que escrevi. A vocês, queridos amigos, embora dizer muito obrigado não seja o suficiente, quero agradecer de todo meu coração. Vocês fazem parte da pessoa que me tornei, são eternos modelos a serem seguidos. Obrigada por me concederem a honra de trabalhar ao lado de vocês, espero ser digna de tamanha amizade, e poder contribuir com vocês do mesmo modo e com a mesma dedicação que tiveram a mim.

Agradeço profundamente ao meu pai Nelson Carús, que mesmo distante geograficamente, se fazia presente ouvindo, por telefone, todos os textos que escrevi, examinado as minhas imagens, via whats app, e assistindo as minhas apresentações de trabalhos, via chamadas de vídeo. A distância entre o Alegrete e Porto Alegre não o impediu de acompanhar o desenvolvimento desta pesquisa, que em parte também é dele, devido a sua enorme dedicação e doação a mim e a este doutorado.

Minha eterna gratidão as mulheres da minha família em especial a minha tia “Eara” Arrussul Torres e as minhas primas Aline A. Torres, Heloisa A. Braga e Stephannie C. Weydt. Vocês foram parte essencial desta jornada e eu jamais esquecerei do acolhimento que me foi dado durante o período mais crítico do desenvolvimento desta pesquisa. O cuidado e carinho que vocês dedicaram a mim permitiu que eu acreditasse que não estava sozinha durante essa trajetória que chamamos de vida.

As minhas irmãs Liza e Tayara Carús, a minha prima Priscilla Carús e as minhas amigas Cinthia C. Kulpa e Patrícia Hartmann por entenderem a minha ausência, servirem de apoio e, ao mesmo tempo, de guia, por me mostrarem que mães abrem mão de suas conquistas em prol de seus filhos. Por me

apresentarem uma nova perspectiva em relação ao amor entre mães e filhos, por fazer, depois de 20 anos de ausência, esta tese ser dedicada *in memoriam* de uma mãe.

Ao meu querido Guilherme Gottardo com quem percebi que na vida assumimos diversos papéis hora podemos ser alunos e hora podemos ser mestres. Obrigada por me ensinar novas técnicas de desenho, por conferir e ajustar minhas imagens, e por ter se tornado um bom amigo.

Aos membros da minha banca, no qual tenho um grande carinho e respeito pelo profissionalismo, vocês foram peças fundamentais para a melhoria deste trabalho. Em especial ao professor Marcelo Barbalho que me auxiliou na análise dos dados e me ensinou novas formas de plotar os gráficos.

Também agradeço ao Prof. Dr. Bergmann pelos anos que trabalhei em seu laboratório (LACER) e aos amigos que conquistei durante o período em que estive lá. O LACER que foi, durante muitos anos, uma segunda casa me oportunizou conhecer pessoas que jamais esquecerei como os meus queridos Diogo Topolski, Fenando Bonatto e a Márcia Machado.

Ainda agradeço aos “presentes que a vida trouxe pra perto de mim” Gisele Orlandi, Vinicius Menezes, Fernanda de Azevedo, Luana Oliveira, Arianne Araújo, Rafaela Gonçalves, Débora Ramos, Sabrine Cordeiro, Bruna Zanotto, Josi Gay, Franco Tagliari e Álvaro Cunha. Obrigada pela amizade de vocês ter transcendido ao nosso trabalho e vocês terem se tornado confidentes da minha trajetória e vida.

Por último, e não menos importante, agradeço a todos que torceram por mim e que me fortaleceram com sua amizade.

Não é sobre chegar

No topo do mundo e saber que venceu

É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu

(Ana Vilela – *Trem Bala*)

*Dedico este trabalho a todos que acreditaram em mim
Em especial a memória de Angélica Beatriz Pereira Arrussul*

Resumo

O avanço tecnológico possibilita a ampliação do mercado têxtil por meio do desenvolvimento de novas técnicas de tecelagem, como a tecelagem 3D, e da criação de materiais mais sofisticados, como os tecidos funcionais. Entre os aspectos que possibilitam a geração de tais tecidos, tem-se como ponto principal o estudo da área superficial das fibras e da sua interação com o agente funcionalizador, no qual geralmente são os óxidos inorgânicos.

A impregnação de nanopartículas é uma das técnicas de funcionalização que desperta grande interesse, porque permite aumentar a durabilidade do efeito funcional. Os óxidos mais estudados para funcionalização têxtil são TiO_2 , AgO e ZnO . O óxido de zinco (ZnO) apresenta como vantagens o fato de não ser tóxico à saúde humana e o baixo custo quando comparado com os outros materiais.

Tendo como objetivo a funcionalização de tecidos, este trabalho trata de um novo método de impregnação de nanopartículas de ZnO em tecidos de algodão mercerizado e não mercerizado. A funcionalização têxtil foi realizada por síntese *in-situ* fazendo uso dos agentes precursores HTMA e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O teor de ZnO impregnado e os fenômenos decorrentes desse processo, assim como, as modificações estruturais causadas pela etapa de mercerização foram avaliados por meio das análises de espectroscopia UV-Vis, difração de raios X, perda ao fogo e microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados mostraram que o método desenvolvido viabiliza a síntese de nanoestruturas de ZnO , com morfologia hexagonal, sobre a superfície das fibras de algodão. Os tecidos tratados por esta técnica apresentaram aumento no seu fator de proteção contra radiação ultra violeta. O algodão submetido ao processo estudado pode ter o seu fator de proteção UV duplicado quando comparado com tecido de algodão comum.

Palavras chaves: Síntese *in-situ*; óxido de zinco; nanopartículas; algodão; mercerização

Abstract

The technological advance enables the expansion of the textile market through the development of 3D fabrics and the manufacture of new materials, such as functional textiles. One of the main aspects that makes the conceiving of such fabrics possible is the understanding of the relation between fibers' surface and the agent responsible for providing the functional action, which are usually inorganic oxides.

Among the techniques of textile functionalization, nanoparticles impregnation has attracted considerable interest in recent years, mostly because nanotechnology can provide high durability to the functional effect. The most used inorganic materials in textile research are TiO₂, AgO and ZnO. The zinc oxide (ZnO) presents advantages such as being nontoxic to human health and a low price when compared to other materials.

Aiming to the development of functional fabrics, this project focus on the ZnO nanoparticles impregnation process in mercerized and non-mercerized cotton fabric. The textile functionalization was realized via in-situ utilizing HMTA e Zn (NO₃)₂ .6H₂O as precursor agents. The content of ZnO impregnated and the outcomes of this process, as well as the structural modifications caused by the mercerization stage were evaluated through UV-Vis spectroscopy analysis, XRD, SEM and loss to fire.

The results indicated that the methodology developed promoted the synthesis of ZnO nanostructures with hexagonal morphology on the surface of cotton fibers. The fabrics treated by this technique have an increase in their ultraviolet protection factor. The cotton fabrics subjected to the studied process may have the UV protection factor doubled when compared to the common cotton fabric.

Keywords: *in-situ* Synthesis; zinc oxide; nanoparticles; cotton; mercerization

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação das estruturas têxteis.....	4
Figura 2 – Gama de produtos da área têxtil (a) roupas – calça jeans (b) automóveis – airbag (c) suspensão – compósito de fibra de carbono (d) implante têxtil.....	5
Figura 3 – Fluxograma de classificação das fibras têxteis.....	10
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura química da celulose	13
Figura 5 – Representação esquemática das características da molécula de celulose:.....	14
Figura 6 - Estrutura morfológica da fibra de algodão (Fonte : adaptado de Sinclair, 2014 [25]).....	15
Figura 7 - Estágios de amadurecimento das fibras de algodão (a) imatura (b) secagem do lúmen (c) fibra após colapso.....	16
Figura 8 - Microscopia eletrônica de um única fibra de algodão (a) Secção transversal: lúmen em fase inicial de colapso (b) vista lateral: convoluções (Fonte : Sinclar, 2014 [25]).....	17
Figura 9 – Processo esquematizado da conversão da Celulose nativa em Celulose II	19
Figura 10 –Ilustração esquemática das diferenças, a partir do padrão de ligações de hidrogênio, entre celulose I e celulose II.....	19
Figura 11 – Imagens de microscópio em secção transversal da morfologia das fibras de algodão antes (a) e após o processo de mercerizado (b)	20
Figura 12 – Imagens de microscopia eletrônica, razão de aspecto de fibras de algodão antes (a) e após processo de mercerização (b).....	20
Figura 13 – Ilustração esquematizada dos processos top down e bottom-up para síntese de nanomateriais	22
Figura 14 –Imagem comparativa entre uma superfície não tratada a plasma (a) e uma tratada (b).....	25
Figura 15 - Microscopia eletrônica de fibras de algodão expostas a tratamentos de descarga luminescente (a) sem tratamento a plasma (b) polimerizado com tratamento a plasma	26
Figura 16 – Ilustração esquemática do sistema de descarga corona (Fonte: adaptado de Azevedo, 2016[50])	27
Figura 17 – Espectros de XPS para o algodão exposto a descarga corona.....	28
Figura 18 - Ilustração esquemática da estrutura cristalina wurtzita.....	29
Figura 19 – Microscopia eletrônica das nanoestruturas de ZnO sintetizadas em condições controladas por evaporação térmica de pós sólidos	30
Figura 20 –Imagens de microscópio obtidas por filmagem durante o processo de crescimento de nanopartículas hexagonais de ZnO	33
Figura 21 – Imagens de microscópio obtidas por filmagem do crescimento de nanopartículas de ZnO por coalescência	34
Figura 22 – Ilustração esquemática da estrutura cristalina de ZnO.	35
Figura 23 – Imagens de microscopia do crescimento anisotrópico nano bastões de ZnO	35

Figura 24 - Diagrama de estabilidade de ZnO-H ₂ O cristalino em função do pH.....	36
Figura 25 - Ilustração esquemática mostra os efeitos dos parâmetros de orientação morfológica de cristais de ZnO em soluções.....	37
Figura 26 - Esquema ilustrativo da sintetização hidrotérmica em duas etapas (a) Substrato duro ou flexível	39
Figura 27 - Ilustração do esquema de agregação de partículas coloidais, transição de sol para gel.	40
Figura 28 – Ilustração esquemática das rotas para síntese sol-gel	41
Figura 29 – Microscopia eletrônica de nanoestruturas de ZnO crescidas na ausência de citrato de sódio (a) e (b) Nanoestruturas de ZnO crescidas com 0.10 raio de citrato/Zn (c) e (d)	43
Figura 30 – Ilustração esquemática dos métodos para síntese in-situ de nanopartículas via sistemas de solução	45
Figura 31 – Ilustração esquemática da síntese in-situ via micro-ondas, método desenvolvido pelos pesquisadores da Universidade de Ulsan (a) solução de semente com íons de Zn (b) aquecimento da solução - energia para o processo de síntese de ZnO	46
Figura 32 – Microscopia eletrônica de fibras de algodão submetidas ao processo de síntese in-situ de nanopartículas via micro-ondas (a) amostra de algodão não tratada, (b) amostra tratada com nanobastões de ZnO formados em sua superfície.....	46
Figura 33 - Ilustração esquemática do método de funcionalização têxtil que combina os processos de impregnação do tecido por ultrassom e síntese em autoclave.....	47
Figura 34 - Microscopia eletrônica de fibras de algodão submetidas a síntese in-situ de nanopartículas via autoclave assistida por ultrassom e vácuo	48
Figura 35 - Microscopia eletrônica de fibras celulósicas não tecidas submetidas a síntese in-situ, por chapa aquecida, de nanopartículas (a) fibra celulósica não tratada (b) fibra celulósica semeada (c) fibra celulósica com nanopartículas crescidas.....	49
Figura 36 – Microscopia eletrônica de fibras de algodão funcionalizadas para ação anti-chama(a) Fibra de algodão recoberta com nanobastões de ZnO (b) Tecido com efeito anti-chama.....	51
Figura 37 – Modelagem 3D esquemática do processos de fabricação de superfície super-hidrofóbica (1) substrato de algodão (2) semente de nanopartículas de ZnO (3) crescimento de nanopartículas de ZnO (4) modificação subsequente de DTMS	52
Figura 38 - Microscopia eletrônica de uma amostra de tecido condutivo, diferentes magnificações.....	53
Figura 39 – Microscopia eletrônica de nanoestruturas de ZnO crescidas sobre poliéster	54
Figura 40 - Fluxograma de atividades	55
Figura 41 - Análise da solução de impregnação: medida da Transmitância de luz.....	64
Figura 42 - Difratograma do pó resultante da síntese de impregnação das fases cristalográficas características de ZnO.....	65
Figura 43 - Ilustração esquemática mostrando o ensaio de saturação	66
Figura 44 - Ensaio de saturação: determinação do tempo de imersão do algodão em solução	67

Figura 45 – Curva de degradação térmica da amostra de algodão (ANM)	68
Figura 46 – Difratoograma comparativo entre as das amostras ANM e AM: influência do processo de mercerização sobre a intensidade dos picos de difração	69
Figura 47 – Microscopia eletrônica: Influencia do processo de mercerização sobre a morfologia das fibras de algodão (a) ANM –fibra com convoluções e morfologia “bone dog” em secção transversal (b) AM –fibra sem convoluções, formato tubular e com evidente inchaço em secção transversal.....	70
Figura 48 – Influencia do processo de mercerização sobre as propriedades de absorção d’água: Comparação entre as curvas das amostras ANM (antes do processo) e AM (após o processo)	71
Figura 49 - Espectros de fotoluminescência das amostras de algodão ANM e AM	72
Figura 50 - Ensaio de perda ao fogo: Teor de ZnO impregnado nas amostras de algodão não mercerizado (ANM) e de algodão mercerizado (AM)	73
Figura 51 - Imagens de microscopia eletrônica das amostras ANM e AM em relação ao número de ciclos de exposição (a) ANM submetida a 1 ciclo (b) ANM submetida a 2 ciclos (c) ANM submetida a 3 ciclos (d) AM submetida a 1 ciclo (e) AM submetida a 2 ciclos (f) AM submetida a 3 ciclos.....	74
Figura 52 – Imagens de microscopia eletrônica, amostra AM 3ciclos, análise em software em Image J (a) microscopia com ampliação de 15k (b) região da fibra analisada (c) medida do diâmetro de uma nanopartícula.....	75
Figura 53 – Imagens de microscopia FEG com detector de raios –x (EDS) amostra AM 3 ciclos (a) nanoestruturas sintetizadas sobre a fibra (b) espectro de EDS da superfície.....	76
Figura 54 - Mapeamento químico de uma amostra ANM de 3 ciclos (a) micrografia (b) mapa químico obtido por EDS elemento carbono (c) elemento oxigênio (d) elemento zinco	77
Figura 55 –Espectros de absorvância de ANM, comprimento entre 200 a 400nm, submetidas a 1, 2 e 3 ciclos	78
Figura 56 - Espectros de absorção comparativo entra as amostras ANM e ANM 3 ciclos, comprimento de onda de 300 a 450nm.....	79
Figura 57 - Espectros de absorvância de AM, comprimento entre 200 a 400nm, submetidas a 1, 2 e 3 ciclos	80
Figura 58 - Espectros de absorção comparativo entra as amostras AM e AM 3 ciclos, comprimento de onda de 300 a 450nm	80
Figura 59 - Espectros de fotoluminescência das amostras de algodão ANM e AM tratadas em 1,2 e 3 ciclos	81
Figura 60 – Fotografia com lente macro mostrando a padronagem do tecido (a) Tecelagem plana (b) abertura das tramas (c) medida das aberturas da trama.....	82

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de algumas das propriedades estéticas adicionadas aos tecidos.....	6
Tabela 2 – Exemplos de algumas das propriedades de conforto adicionadas aos tecidos.....	6
Tabela 3 – Exemplos de algumas das propriedades de proteção adicionadas aos tecidos.....	7
Tabela 4 – Exemplos de algumas das propriedades de Easy care.....	7
Tabela 5 - Nomenclatura das amostras conforme os tratamentos submetidos.....	57
Tabela 6 - Tabela de Função de Eficácia Eritemal Relativa ($E\lambda$)	61
Tabela 7 - Irradiação do espectro solar ao meio dia, 3 de julho, luz solar, Albuquerque, NM.....	61
Tabela 8- Resultado de UPF para as amostras não mercerizadas e % de proteção UV-A e UV-B.....	82
Tabela 9 - Resultado de UPF para as amostras mercerizadas e % de proteção UV-A e UV-B	82

Lista de Siglas

AC -Acido cítrico

AM – Amostra de algodão Mercerizada

ANM – Amostra de algodão não mercerizada

ASTM - American Society for Testing and Materials,

ATG – Análise termogravimétrica

DADMAC - Cloreto de dialildimetilamônio

DTMS - *n*-Dodeciltrimetoxisilano

DRX – Análise de difração de raios X

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva por raios x

FPS –Fator de proteção solar

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

HMTA - Hexametilmetilenoamina

OMS – Organização Mundial de Saúde

PET - Polietileno Tereftalato

PQ – Pontos Quânticos

SHP - Hipofosfito de sódio

TG – Curva termogravimétrica

UPF - Fator de Proteção Contra a Radiação Ultravioleta

UV – Ultra Violeta

ZnO – Óxido de zinco

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

1 SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS.....	3
2.1.	Objetivos específicos	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	Materiais Têxteis.....	4
3.1.1	Fibras têxteis.....	9
3.1.1.1	Fibras Manufaturadas.....	10
3.1.1.2	Fibras Naturais	11
3.1.2	Algodão	13
3.1.3	Tratamentos de fibras celulósicas.....	18
3.1.3.1	Mercerização.....	18
3.1.3.2	Modificação de superfície	21
3.1.3.3	Impregnação de nanoestruturas a fibras.....	21
3.1.3.4	Tratamento a plasma.....	24
3.2	Óxido de Zinco.....	29
3.2.1	Processos de obtenção de ZnO	31
3.2.1.1	Síntese em fase líquida.....	31
3.2.1.2	Síntese hidrotermal.....	37
3.2.1.3	Método sol-gel.....	39
3.2.1.4	Precipitação Controlada.....	42
3.3	Impregnação de nanopartículas em tecidos.....	44
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1.	Técnicas de caracterização.....	58
4.1.1.	Difração de raios X (DRX).....	58
4.1.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
4.1.3.	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	59
4.1.4.	Espectroscopia UV-VIS	59
4.1.5.	Fotoluminescência.....	63
4.1.6.	Software Image J	64
4.2.	Pré-testes para determinação dos parâmetros metodológicos	64
4.2.1.	Definição dos parâmetros da solução de impregnação	64

4.2.2. Determinação do tempo de imersão do tecido em solução	66
4.2.3. Avaliação do teor de ZnO impregnado ao tecido.....	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1. Caracterização do tecido de algodão.....	69
5.2. Avaliação do processo de impregnação de ZnO.....	73
6. Conclusões.....	84
Referências Bibliográficas.....	86

1. INTRODUÇÃO

O avanço em pesquisas que unem as áreas de ciência dos materiais e tecnologia têxtil se deve à crescente demanda por produtos que possuam funcionalidades específicas, como têxteis hidrofóbicos, proteção UV, antibacteriano, etc. Em contrapartida, estudos recentes enfatizam o conforto térmico e o bem-estar gerado ao homem pelo uso de tecidos com fibras naturais. A integração entre essas duas frentes de estudo é resolvida com o desenvolvimento de tecidos funcionais tendo como base, fibras naturais [1][2][3].

Entre as possíveis funcionalidades adicionadas às fibras, apresentam maior interesse e necessidade, as atividades de caráter protetivo como proteção UV e bacteriana. Isso ocorre porque investir nas ações de prevenção a doenças, reduz os custos posteriores com procedimentos e tratamentos mais complexos.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), o câncer de pele é um dos maiores problemas da saúde pública especialmente em países de clima tropical, como o Brasil, onde esse tipo de câncer corresponde a 30% dos tumores malignos. No Rio Grande do Sul, o melanoma, câncer de pele maligno, está entre os tipos de câncer mais frequentes na população local. A prevenção dessa complicação fundamenta-se no aconselhamento para a proteção contra a radiação solar por meio da utilização de filtros solares, mínima exposição solar entre 10h e 16h e, também, o uso de vestimentas e acessórios protetores. Devido a isso, a indústria têxtil vem desenvolvendo tecidos que ofereçam maior fator protetivo UV, minimizando os riscos de doenças dermatológicas e contribuindo para a redução da incidência de novos casos de câncer de pele [1][4]. Além disso, têxteis funcionais também estão sendo estudados para aplicações hospitalares, visando reduzir os casos de infecções nosocomiais. Embora essa temática seja alvo de diversas pesquisas no Reino Unido e nos Estados Unidos, no Brasil – onde a cada 100 (cem) pacientes internados, 13 (treze) adquirem infecção durante o período de internação [5][6] – há poucos debates sobre os benefícios que os têxteis antibacterianos poderiam trazer para os hospitais.

O desenvolvimento de têxteis com propriedades inovadoras tem como ponto principal o estudo da área superficial das fibras. Sobre essa temática, diversas técnicas de modificação de superfície têm sido desenvolvidas, as quais estão em constante aperfeiçoamento. Dentre as técnicas que fazem uso de nanotecnologia, a impregnação de nanopartículas apresenta potencial para a obtenção de têxteis com múltiplas propriedades [7][8][9]. Visando ampliar o mercado de atuação têxtil, pesquisadores do setor impulsionaram estudos sobre óxidos nanoestruturados para serem usados em substratos têxteis, a fim de conferir novas propriedades aos tecidos. A nanotecnologia possibilita melhorar a ligação entre a superfície têxtil e as nanopartículas, aumentando a durabilidade do efeito funcional, para essa finalidade são utilizados óxidos como TiO_2 , Ag e ZnO. Entre eles óxido de zinco (ZnO) apresenta como vantagem o seu baixo custo, além disso, trata-se de um agente potencial para funcionalização múltipla de têxteis, pois possui atuação antimicrobiana e capacidade de absorver fótons com comprimento de onda na faixa do UV, quando impregnado em alta quantidade recobre a superfície das fibras e atua como agente antichamas [1][10][11].

Nesse contexto, essa pesquisa visa o desenvolvimento de um método de funcionalização de tecido de algodão utilizando o ZnO nanoestruturado como agente funcional, sua caracterização e a análise dos fenômenos associados ao processo de funcionalização de algodão. O método desenvolvido tem como princípio básico a impregnação via úmida de nanopartículas de ZnO por síntese *in-situ*, tendo a etapa de secagem como a força motriz do processo. E, finalmente, modo de atuação do agente funcionalizante, ZnO, em relação às propriedades adquiridas pelo tecido também é avaliado.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um método de funcionalização de fibras de algodão, baseado em uma rota de impregnação por síntese *in-situ* de ZnO. A técnica visa a viabilidade do processo de síntese ocorrer via o uso da energia térmica do processo de secagem.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o algodão utilizado como substrato base para o processo de síntese *in-situ* de nanopartículas de ZnO;
- Investigar os efeitos do processo de mercerização sobre as propriedades do tecido de algodão;
- Analisar de modo comparativo amostras de algodão não mercerizadas e de algodão mercerizadas, identificando as diferenças e semelhanças existentes entre ambas;
- Estudar a concentração da solução utilizada para impregnação de nanopartículas de ZnO ao tecido de algodão.
- Analisar a morfologia das nanoestruturas de ZnO sintetizadas sobre o tecido;
- Averiguar a influência do teor de ZnO adsorvido as fibras de algodão em relação as melhorias na propriedade de proteção UV;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS TÊXTEIS

A regulamentação têxtil, no âmbito do Mercosul, compreende por materiais têxteis todos aqueles produtos que detenham no mínimo 80% em massa de fibras e/ou filamentos, independente do seus estados – sejam eles brutos, semi-beneficiados, manufaturados, confeccionados, etc. [12].

Materiais têxteis podem ser encontrados no mercado na forma de tecidos ou não tecidos. Esta classificação é dada de acordo com o processo de produção adotado na manufatura do produto (Figura 1). Os não tecidos têm sua estrutura elaborada por fibras e/ou filamentos unidos por processo mecânico (fricção), químico (adesão), térmico (coesão) ou pelas combinações desses processos [12]. Os tecidos, por sua vez, são estruturados por meio do entrelaçamento de fios¹ através das técnicas de tecelagem, malharia ou sistema em camadas [13].

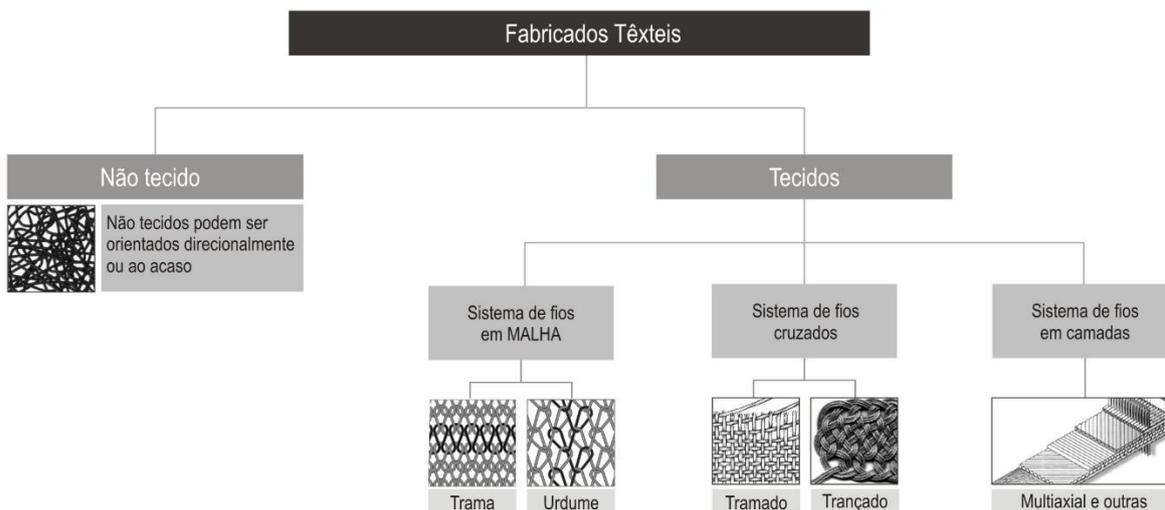


Figura 1 - Classificação das estruturas têxteis (Fonte: Adaptado de Gries, 2015, [14])

¹Fios têxteis – são fibras e/ou filamentos agrupados por meio do processo de fiação [14].

Com amplo mercado de aplicações, os materiais têxteis são empregados na manufatura de uma gama diversificada de produtos como cordas, colchões, artigos automobilísticos, materiais hospitalares e outros (Figura 2). Porém, são as roupas o produto mais comum e também o mais importante em termos de quantidade de produção dessa área[14].

Atualmente, devido ao avanço da nanotecnologia, o mercado têxtil se direcionou para o desenvolvimento de novas funcionalidades e aplicações para os seus materiais. A restrição ao aparecimento de novas fibras sintéticas, assim como o conforto das fibras naturais, tornou a modificação superficial das fibras um dos temas mais importantes para a criação de têxteis tecnológicos. Esses materiais encontram-se na vanguarda do mercado têxtil, e os termos utilizados para designá-los são "inteligentes", "funcionais" e "multifuncionais" [1][15][16].



Figura 2 – Gama de produtos da área têxtil (a) roupas – calça jeans (b) automóveis – airbag (c) suspensão – compósito de fibra de carbono (d) implante têxtil (Fonte: Gries, 2015)

Em sua maioria, os tecidos tecnológicos adquirirão propriedades específicas por meio de tratamentos da superfície das fibras. Embora não exista uma definição unânime a respeito desse tipo de tecidos, estes materiais foram classificados em quatro categorias segundo os modelos de Paul Rousen [16] e T. Afonso[17], quais sejam: estética, conforto, proteção e fácil cuidado (*Easy Care*).

A classificação adotada é fundamentada de acordo com as propriedades funcionais fornecidas aos produtos finais. Algumas das características dos materiais de cada classe estão

apresentadas a seguir. As Tabelas 1 e 2 referem-se às características estéticas e de conforto, enquanto que as Tabelas 3 e 4 apresentam as propriedades de proteção e *Easy Care*.

Tabela 1 – Exemplos de algumas das propriedades estéticas adicionadas aos tecidos

Fotocrômico	Alteração de cor estimulada por exposição à determinadas fontes de luz. Os pigmentos fotocrômicos podem apresentar-se na forma de microcápsulas ou pigmentos fluorescentes.
Hidratante	Capacidade de hidratar a pele adquirida por meio de impregnação de microcápsulas com agentes como aloe e vera.
Perfume	Propriedade de liberar aromas proporcionado por meio de impregnação de microcápsulas aos tecidos.
Aquacrômico	Alteração de cor estimulada pelo contato com um solvente (água). Ocorre geralmente em materiais estampados.
Anti-celulite	Tratamento proporcionado por aplicação de microcápsulas em processos de acabamento.

(Fonte: Adaptadas dos autores de Rousen, 2009, [16] e Afonso, 2014, [17])

Tabela 2 – Exemplos de algumas das propriedades de conforto adicionadas aos tecidos

Anti-odor	Propriedade de absorção, armazenagem e neutralização de odores como fumo, suor, cheiros de gorduras, entre outros. Os tecidos que visam às propriedades de anti-odores têm adição de ciclodextrinas.
Cicatrizante	Aumento das propriedades cicatrizantes proporcionado pelo contato com o tecido, devido aos processos de acabamento da fibra.
Resistência Térmica	O tecido é desenvolvido de modo a facilitar a transferência de calor, visando manter a temperatura do corpo estável.
Anti-suor	Tecnologia de microcanais nos fios, gerenciando a umidade do corpo ao permitir que o suor evapore e seque mais rápido.

(Fonte: Adaptadas dos autores de Rousen, 2009, [16] e Afonso, 2014, [17])

Tabela 3 – Exemplos de algumas das propriedades de proteção adicionadas aos tecidos

Ácaros	Ação de proteção contra ácaros proporcionada pela fibra, ou incorporada a fibra por processos de acabamento.
Bacteriana	Proteção bacteriana adicionada a fibra por processos de impregnação de nanopartículas de óxidos metálicos.
Fúngica	Ação de proteção fúngica incorporada a fibra por meio de processos de acabamento.
UV	Ação de proteção contra radiação ultra violeta, proporcionada pela padronagem do tecido ou adicionada a fibra por meio de processos de impregnação de nanoestruturas.
Insetos	Ação de proteção contra mosquitos incorporada a fibra por meio de processos de acabamento

(Fonte: Adaptadas dos autores de Rousen, 2009, [16] e Afonso, 2014, [17])

Tabela 4 – Exemplos de algumas das propriedades de *Easy care*

Nódoa	Ação de repelência às manchas, aos óleos e às sujeiras incorporada às fibras por meio de impregnação de nanoestruturas.
Vinco	Propriedade anti-amarrotamento, geralmente, adicionada às fibras por meio de processos de acabamento.
Encolhimento	Propriedade que visa manter as dimensões do produto têxtil manufaturado, propiciado pela padronagem do tecido ou adquirido a fibra por processos de acabamento.
Feltragem	Propriedade anti-feltragem adquirido a fibra por processos de acabamento.

(Fonte: Adaptadas dos autores de Rousen, 2009, [16] e Afonso, 2014, [17])

Os tecidos funcionais compreendem uma categoria de produtos que, devido ao tipo de tratamento recebido, acabam incorporando propriedades capazes de promover ao usuário maior conforto, segurança, facilidade ao uso e outras características. Porém, são as funções de proteção

que despertam maior interesse, por conta, principalmente, das suas potencialidades em termos de prevenção, cuidado e tratamento de problemas de saúde[18][19].

Os têxteis com de proteção UV podem servir para reduzir as doenças de pele causadas pela incidência solar, entre elas o câncer de pele. Esta doença é desencadeada, principalmente, pela exposição excessiva à radiação ultra violeta (UV). Dentro do comprimento de onda UV, a radiação UV-A (100-280 nm) é a responsável pelo surgimento de pigmentos na pele; a radiação UV-B (280-320 nm), a seu turno, induz aparecimento de melanomas ou cancro da pele; por fim, a radiação UV-C (320-400 nm) causa o envelhecimento prematuro da pele [20][21].

No Brasil, o câncer de pele do tipo não melanoma continua sendo o tumor mais incidente em ambos os sexos e corresponde a 30% de todos os tumores malignos registrados no país. As estimativas apontavam, para o ano de 2016, aproximadamente 80.850 novos casos de câncer de pele não melanoma nos homens e para nas mulheres 94.910. Esses valores correspondem a um risco estimado de 81,66 casos novos a cada 100 mil homens e de 91,98 para cada 100 mil mulheres [4].

As leis trabalhistas brasileiras compreendem os riscos que longos períodos de exposição UV provocam à saúde e atribuem um adicional salarial de insalubridade aos trabalhadores que se encontram nessas condições. Além disso, o Projeto de Lei nº 4.027/2012 propõe tornar obrigatório ao empregador o fornecimento gratuito de filtro solar aos seus funcionários que exercem atividades a céu aberto.

A prevenção do câncer de pele está baseada na educação em saúde para a proteção contra a radiação solar por meio da utilização de filtros solares (FPS 15 ou mais), vestimentas adequadas e acessórios protetores (camiseta, chapéu, guarda-sol e óculos escuros). Também se aconselha à população evitar a exposição solar entre 10h e 16h [22].

Ainda que o Ministério da Saúde ressalte a importância da proteção contra a radiação solar, e as vestimentas adequadas sejam a proteção mais eficaz contra os raios UV, pouco se discute a respeito de tecidos com propriedades de proteção UV e os fatores que influenciam em sua atividade fotoprotetora, como as características físico-químicas das fibras, a densidade da trama, a cor do

tecido, a umidade, os tipos de acabamentos do produto (corantes, pigmentos e/ou tratamentos funcionais), etc. [23].

Atualmente, muitos estudos sobre fator de proteção UV estão voltados para as questões de funcionalização de tecidos. As pesquisas mostram uma variedade de testes, desde o uso de materiais orgânicos – como casca seca de *Ximenia americana* [19] – e de nanopartículas de zeólitos como auxiliares para absorção UV em tecidos celulósicos [8], a nanopartículas de óxidos inorgânicos como TiO_2 , ZnO , SiO_2 e AgO (usados em escala nano devido à alta eficiência na absorção e espalhamento da radiação UV)[21].

3.1.1 Fibras têxteis

As fibras que possuem aplicabilidade têxtil apresentam flexibilidade, elasticidade, tenacidade, resistência à tensões e elevada razão de aspecto do diâmetro com o comprimento. Além dessas propriedades, as características dimensionais e formais das fibras definem seu modo de emprego e utilização. O comprimento da fibra afeta diretamente o processo de produção de fios. [12][24].

As fibras têxteis podem ser classificadas em naturais ou manufaturadas (Figura 3). Entretanto, dentro de ambos os grupos, as fibras são sub-classificadas, de acordo com seu comprimento, em: (a) fibras de extensibilidade longa (tamanho indefinido), chamadas de filamentos; e (b) fibras de extensibilidade curta, denominadas de fibras descontínuas. Durante a produção dos fios, os filamentos são combinados entre si e apenas torcidos, enquanto que as fibras de extensibilidade curta passam pelo processo de fiar [25] [26].

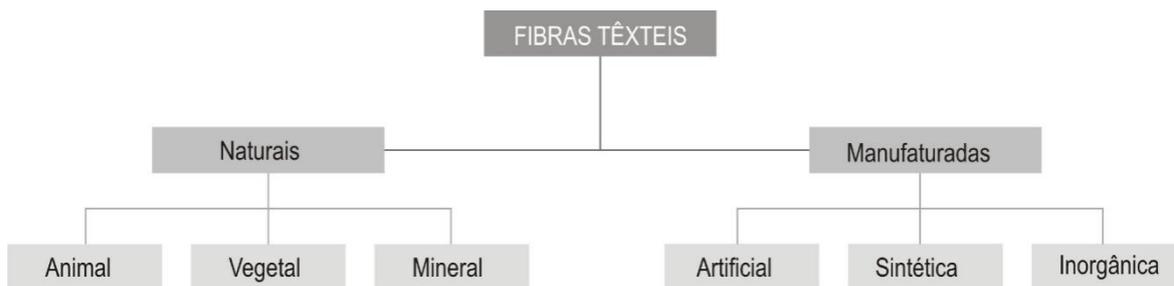


Figura 3 – Fluxograma de classificação das fibras têxteis (Fonte: Adaptado de Gries, 2015, [14])

3.1.1.1 Fibras Manufaturadas

As fibras manufaturadas têm desde sua constituição química até sua síntese de polímeros controlados. Por isso, há um grande domínio das suas propriedades de espessura, resistência e comprimento, sendo possível ajustar esses parâmetros quando necessário. Essas fibras podem ser subdivididas em três classes: Fibras artificiais, Fibras sintéticas e Fibras inorgânicas [14][25].

As fibras artificiais, também conhecidas como regeneradas, são materiais que possuem como base o polímero natural, geralmente, a celulose. Essas fibras, após seu processo de manufatura, podem ser reajustadas alterando suas características de coloração, textura, brilho, etc. Devido à alta durabilidade dos têxteis manufaturados com fibras artificiais, esses materiais são amplamente utilizados no ramo de vestuários, principalmente na produção de tecidos como a viscose, o liocel e o cupro. O acetato celulósico também faz parte desse grupo e sua gama de aplicações é variada, desde tecidos, curativos cirúrgicos, adesivos e outros [25].

As fibras sintéticas são manufaturadas a partir de polímeros quimicamente sintetizados por poliadição ou policondensação. A unidade básica de repetição da cadeia polimérica pode ser modificada pela adição de grupos funcionais dentro da cadeia e/ou nas suas extremidades. O acréscimo de elementos altera a cadeia linear, afetando as propriedades e características do material

produzido [2][14]. As fibras sintéticas têm por base materiais como poliéster, elastano (lycra), poliamida (náilon), acrílico e polipropileno [27].

Diferentemente das fibras orgânicas, as fibras inorgânicas são fabricadas tendo em vista suas propriedades de alto desempenho para a utilização, principalmente na engenharia. Ao contrário dos materiais têxteis para vestuário e uso doméstico, os produtos de engenharia requerem elevada rigidez, geralmente acompanhada de alta resistência mecânica. A elevada resistência mecânica e térmica desse grupo de fibras exige ligações químicas fortes, sendo os principais representantes desse grupo as fibras cerâmicas – como fibra de vidro e carbono – e as fibras metálicas[14][25][28].

3.1.1.2 Fibras Naturais

As fibras naturais são oriundas de elementos da natureza, por isso sua produção pode ser realizada em quase todos os países. O desenvolvimento dessas fibras depende dos fatores geográficos e climáticos de cada local. As fibras naturais podem ser classificadas, de acordo com suas origens, basicamente em: animais, vegetais e minerais [18][25].

As fibras de origem animal são compostas essencialmente por proteínas. Essa matéria-prima é formada pela condensação de α -aminoácidos, unidos por ligações peptídicas, formando uma grande cadeia molecular. Cada unidade pode ter o α -carbono substituído por outro componente e, neste caso, as cadeias serão de sequências diferentes. A estrutura das cadeias influencia diretamente nas propriedades de cada fibra, como absorção de umidade, resistência a ataques ácidos, resistência à pigmentação, etc. Dentre as vantagens da fibra de origem animal, destacam-se o seu conforto ao uso sob diferentes condições ambientais. Desse grupo, os materiais mais conhecidos são lã de ovelha, lã de cabra (casimira), lã de alpaca, seda, pelos e peles de animais como coelho, raposa, marta e outros[18][25].

O grupo das fibras minerais tem o amianto como seu principal representante. Essa matéria-prima, também conhecida como asbesto, é extraída a partir de rochas de silicatos. Na natureza, o

amianto é encontrado sob as formas de serpentina (fibras curvas e maleáveis) e anfibólios (fibras rígidas e retilíneas). Devido ao seu baixo custo e excelentes propriedades, esse material foi muito utilizado na fabricação de compósitos, no entanto, após a comprovação de que a exposição direta (inalação/ingestão) ao amianto causa problemas de saúde, o uso desse material está proibido em diversos países [14][25][27][28].

Constituídas essencialmente por celulose, as fibras naturais de origem vegetal têm suas propriedades dependentes da origem botânica da planta. Essas matérias-primas podem ser subdivididas em: *fibras de sementes* (protege a semente da planta, como a fibra de algodão); *fibras liberianas* (fornecem estrutura ao tronco, como a fibra do linho); e *fibras de folhas* (promovem resistência às folhas, como o sisal)[27][28].

As fibras celulósicas destacam-se por sua abundância, baixo custo e pelo fato de serem biodegradáveis. Entre as fibras naturais se destaca o algodão, por ser uma das fibras mais utilizadas no mundo. No Brasil, a indústria do algodão movimenta aproximadamente R\$ 13 bilhões por ano, e muitas pesquisas são direcionadas a esse mercado, principalmente estudos genéticos que visam uma alta porcentagem de plantas progênies (plantas com fibras de comprimento superior a 32 mm). As fibras de algodão mais compridas são usadas pela indústria têxtil, pois a partir delas se produz fios mais finos, sendo que, quanto maior for a extensão da fibra, mais luxuoso será o mercado do fabricado [29].

3.1.2 ALGODÃO

Principal representante das fibras celulósicas, o algodão é formado por uma longa cadeia molecular constituída por uma série de anéis de glucose unidos por ligações covalentes, conforme Figura 4. Com fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, a estrutura da celulose consiste em homopolissacáridos lineares altamente estereo-regulares nas unidades anidro-glicose- β -1,4-ligadas com elevada razão de aspecto [28][30].

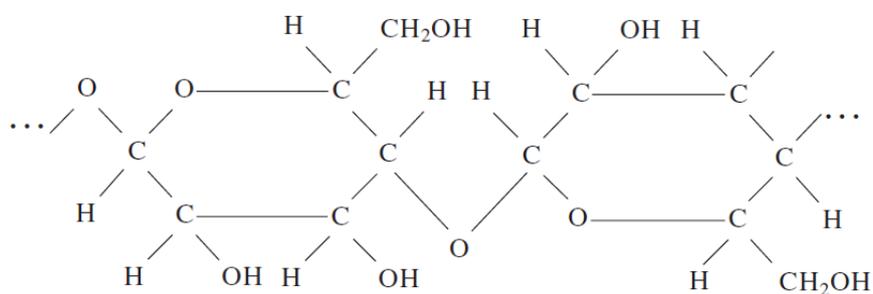


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura química da celulose (Fonte: Hearle e Morton, 2008 [28])

A molécula de celulose apresenta cadeia assimétrica devido à posição dos grupos de hidroxila (OH^-) nos anéis de glucose (Figura 5a). Esses grupos tendem a se unir, resultando na ligação de cadeias vizinhas. A pré-disposição à união entre as OH^- forma cristais (Figura 5b), motivo pelo qual as fibras de algodão apresentam a maior parte do seu volume formada por regiões cristalinas (Figura 5c), fator dependente da origem botânica do material [28].

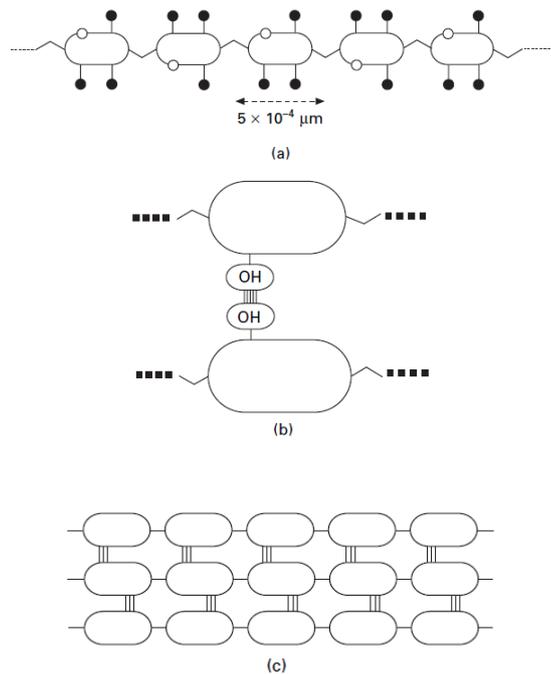


Figura 5 – Representação esquemática das características da molécula de celulose:
 (a) a cadeia; (b) reticulação por ligações de hidrogênio; (c) Representação esquemática de um cristal
 (Fonte: Hearle e Morton, 2008 [28])

A fibra de algodão é uma célula completa formada por uma estrutura concêntrica composta por cutícula, camada primária, camada secundária e lúmen (Figura 6). A cutícula é a camada mais externa da fibra, e sua composição forma um fino filme de gorduras, pectinas e cera. As camadas primária e secundária possuem o maior percentual celulósico. Dentro da camada secundária, a celulose encontra-se na forma de fibrilas orientadas de modo helicoidal nas zonas S_1 e S_2 , enquanto a zona S_3 constitui-se de proteínas e sais minerais derivados da secagem da seiva celular. No cerne da fibra está localizado o lúmen (um canal oco ao longo do comprimento da fibra que proporciona nutrientes à planta em sua fase de crescimento). As dimensões do lúmen variam de acordo com a maturidade da fibra: uma fibra madura possui uma espessa camada de celulose na camada secundária, reduzindo o tamanho do lúmen; já uma fibra imatura tem uma estrutura de camadas mais fina e um lúmen maior[14][25][28].

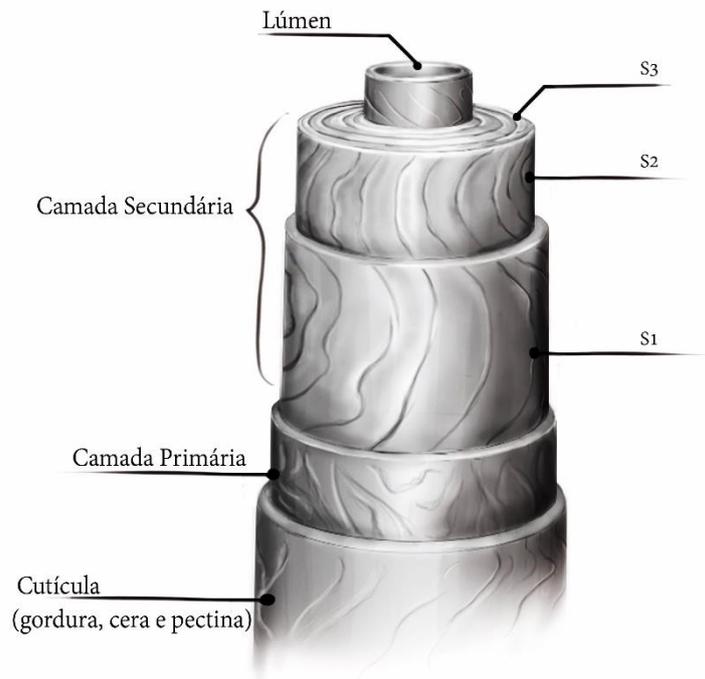


Figura 6 - Estrutura morfológica da fibra de algodão (Fonte : adaptado de Sinclair, 2014 [25])

As fibras de algodão têm suas propriedades diretamente relacionadas com sua estrutura, o que torna cada fibra única. Estas propriedades definem a aplicabilidade da fibra, a escolha do método para o preparo do fio, a técnica de tear, a padronagem e, conseqüentemente, determinam a qualidade do fabricado têxtil produzido [25][28].

Dentre essas propriedades, a tensão à ruptura apresenta relação direta com o arranjo molecular e o grau de polimerização (GP) da fibra. Essa propriedade é estudada por conta das exigências do processo de beneficiamento e manufatura do algodão. Se a fibra é resistente, o material produzido a partir dela apresentará tenacidade, durabilidade e qualidade. A resistência do fio é determinada pela resistência individual da fibra, por seu comprimento, fricção e grau de torção [14].

O comprimento e a espessura das fibras também são fatores essenciais à obtenção de fios resistentes. Fibras mais longas, com comprimento médio de 25 - 37 mm e com menor irregularidades, produzem fios com menos defeitos. A espessura da fibra determina as condições da fiabilidade. Quanto mais longa for a fibra, maior o seu valor de mercado; quanto mais fina, mais unidades irão compor a secção transversal do fio, tornando-o mais resistente [31], [32].

Quanto ao alongamento, propriedade avaliada segundo a ASTM D 1445, analisa-se a elasticidade de um material têxtil quando submetido a uma força. O valor inicial do alongamento é dado por 1/8 de polegada, que corresponde a 100%. Durante o ensaio, as fibras são alongadas até que sejam rompidas, determinando-se, assim, o valor do alongamento à ruptura. Quando comparada com outras fibras, a elasticidade das fibras de algodão é relativamente baixa, pois apresenta um alongamento de aproximadamente 7% [14][33].

Por se tratar de um material natural, as fibras de algodão não apresentam uniformidade em comprimento e formato. Quando as fibras são imaturas, apresentam morfologia tubular em secção transversal. Durante seu crescimento, a celulose se deposita, diariamente, sobre forma de anéis de espessura variável, na camada secundária. Ao atingirem a maturidade, as fibras sofrem colapso e mudam seu formato para a estrutura “*dog-bone*”, devido à secagem da região do lúmen (Figura 7)[14].



Figura 7 - Estágios de amadurecimento das fibras de algodão (a) imatura (b) secagem do lúmen (c) fibra após colapso

(Fonte: Autora, 2017)

Quando maduras, em vista longitudinal, as fibras assemelham-se a fitas com torções em intervalos irregulares ao longo do seu comprimento (Figura 8). Essas torções, denominadas convoluções, são uma consequência natural do colapso da estrutura helicoidal e conferem a esse material resistência ao atrito, além de resistência para o processamento dos fios [25][28].

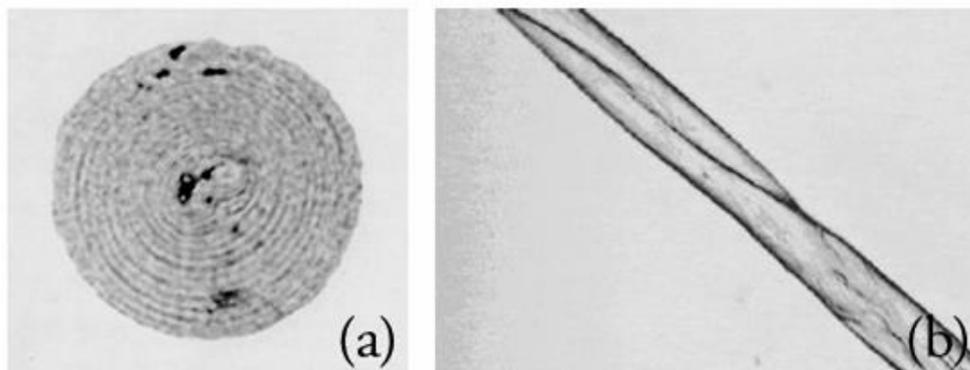


Figura 8 - Microscopia eletrônica de um única fibra de algodão (a) Secção transversal: lúmen em fase inicial de colapso (b) vista lateral: convoluções (Fonte : Sinclar, 2014 [25])

As fibras de algodão, assim como outras fibras naturais, possuem boa capacidade de transferência de calor (ventilação), o que diminui as chances de irritação da pele, coceira e alergias. Empregadas na manufatura de diversos tipos de produtos, as fibras de algodão possuem muitas características favoráveis. Porém, alguns aspectos – como baixa resistência ao amarrotamento, baixa capacidade de absorção UV e elevada inflamabilidade – prejudicam o desempenho do material e limitam a sua aplicação a alguns setores. Devido a isso, diversas pesquisas têm sido realizadas visando melhorar o desempenho do algodão e ampliar ainda mais o seu mercado. A maioria dos estudos tratam de técnicas para o tratamento da fibras, seja um tratamento apenas superficial (como o plasma), seja um tratamento químico (como a mercerização) [34].

3.1.3 Tratamentos de fibras celulósicas

O tratamento de têxteis para que adquiram novas funções não é algo tão recente. Estudos mostram que nativos da América Central e da América do Sul tratavam suas roupas com látex para torná-las impermeáveis. Outros materiais como alcatrão, breu e emulsões de cera foram utilizados ao longo dos anos para melhorar as propriedades dos tecidos [35].

Com o aparecimento dos polímeros e de métodos mais rápidos para a coloração de fibras, houve uma expansão do mercado têxtil, entretanto, foi por meio de estudos visando novas propriedades para os tecidos que essa indústria foi modernizada. O tratamento de fibras refere-se ao uso de uma gama de técnicas e de tecnologias destinadas a modificar a estrutura e a superfície das fibras para o desenvolvimento de produtos com propriedades específicas [35].

Inúmeras fibras – como algodão, rayon, nylon, poliéster, entre outras – têm sido testadas para adquirir novas propriedades. A importância do estudo desses materiais se dá devido ao aumento na produção de tecidos no decorrer dos anos. Entre os novos produtos têxteis desenvolvidos encontram-se os tecidos funcionais, geralmente associados a fenômenos como anti-chamas, hidrofobicidade, ação antibacteriana, oleofobicidade entre outros. Para que o têxtil adquira propriedades funcionais, é preciso compreender suas fibras desde a composição química, estrutura física, morfologia, grau de polimerização e métodos de tratamento [1][18].

3.1.3.1 Mercerização

A mercerização é uma técnica aplicada a fibras celulósicas, em especial ao algodão, no qual o têxtil é tratado via solução alcalina, geralmente hidróxido de sódio concentrado ou amônia, provocando a dissolução da celulose e a redução das regiões cristalinas das fibras [13].

Sob a ação de soluções alcalinas, a celulose sofre modificações físico-químicas e estruturais. Neste processo, os íons de sódio penetram na estrutura macromolecular da celulose, fazendo com

Após o tratamento de mercerização, as fibras de algodão perdem o seu formato “*bone dog*” e adquirem formato oval devido ao inchaço das paredes das fibras (Figura 11). Essas mudanças morfológicas também são parcialmente responsáveis pelas alterações nas propriedades mecânicas. O algodão mercerizado possui maior afinidade por corantes reativos, resistência à tração mais elevada, aumento de reflexão de luz e maior capacidade de absorção d’água. A fibra de algodão mercerizada perde convoluções naturais e, se não for mantida sob tensão, acaba por contrair-se (Figura 12) [8],[13].

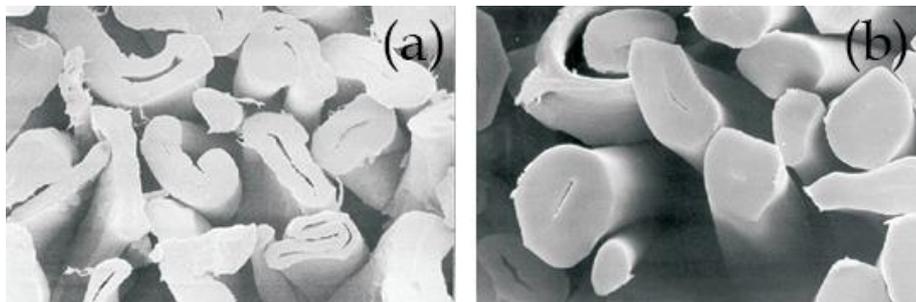


Figura 11 – Imagens de microscópio em seção transversal da morfologia das fibras de algodão antes (a) e após o processo de mercerizado (b) (Fonte: Richardson, 2016 [39])

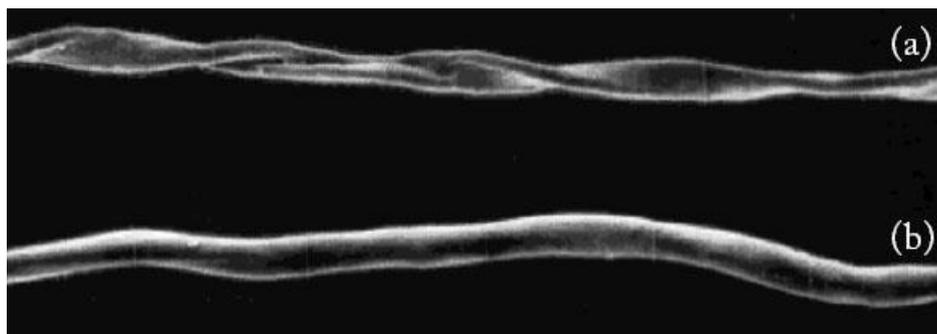


Figura 12 – Imagens de microscopia eletrônica, razão de aspecto de fibras de algodão antes (a) e após processo de mercerização (b) (Kafle et al , 2014, [36])

O processo de mercerização pode ser aplicado em diferentes fases do beneficiamento do algodão, como no material cru, no algodão pré-tecido, no algodão tecido, algodão molhado, entre outros [40][39].

3.1.3.2 Modificação de superfície

As superfícies das fibras podem ser consideradas uma plataforma para modificações funcionais, pois é por meio do seu tratamento que os tecidos adquirem novas propriedades. A funcionalização de superfícies das fibras ganhou grande notoriedade nos últimos anos, devido à implementação de diferentes técnicas e tecnologias à indústria têxtil. Alguns métodos de modificação superficial relatados na literatura englobam tratamentos biológicos, tratamentos químicos, laser pulsado, plasmas, deposição por vapor, revestimentos com nanopartículas, entre outros. Cada tratamento têm uma função específica, e é possível combinar os métodos a fim de se obter uma melhoria na durabilidade do efeito funcional [18], [41].

3.1.3.3 Impregnação de nanoestruturas a fibras

Nanopartículas têm sido bastante empregadas no processo de funcionalização de fibras devido às suas potencialidades. A impregnação de nanoestruturas em materiais têxteis visa melhorar ou adicionar aos tecidos novas propriedades e/ou funções como proteção UV, atividade antibacteriana, antifúngica, entre outras [34].

Os métodos de síntese de materiais nanoestruturados podem ser classificados em *top-down* (de cima para baixo) ou *bottom-up* (de baixo para cima). As sínteses *top-down* são processos físicos nos quais o material é fragmentado a partir da escala macro até a escala micro, ou até se obter o tamanho desejado de partícula. Entre as técnicas clássicas têm-se a cominuição e a moagem – processos físicos que demandam bastante gasto energético e não apresentam maior precisão

morfológica quando comparados com os processos de síntese *bottom-up* [41]. Esses últimos, por sua vez, partem dos componentes básicos do material, como átomos e moléculas, obtendo-se nanoestruturas com menos defeitos, termodinamicamente mais estáveis e composição química mais homogênea [15][42]. Um esquema das abordagens *top-down* e *bottom-up* para a síntese de nanomateriais é mostrado na Figura 13.

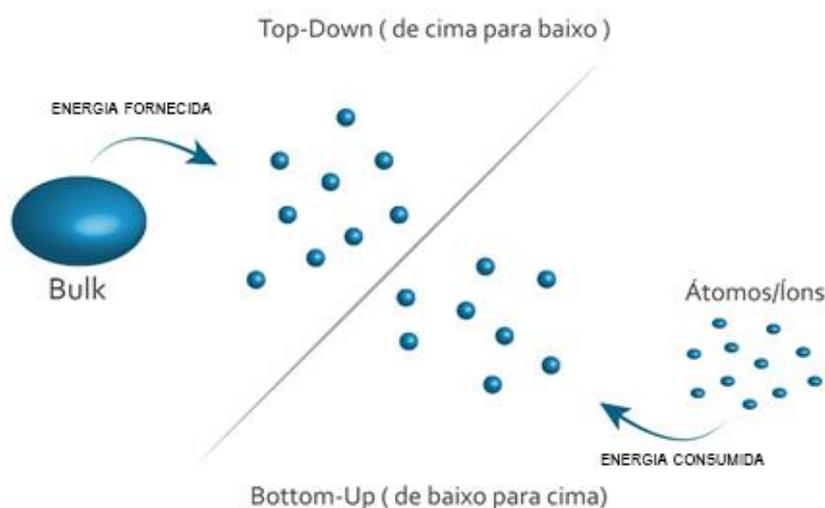


Figura 13 – Ilustração esquematizada dos processos *top down* e *bottom-up* para síntese de nanomateriais (Fonte: Adaptado de Q. Wei, 2014, [41])

A maioria dos processos de funcionalização de tecidos com nanomateriais são realizados por meio de métodos *bottom-up*. Nesses casos, é necessário ao menos o uso de dois reagentes precursores para a formação das nanopartículas desejadas [42].

O uso de óxidos metálicos no processo de síntese e na impregnação de nanopartículas em têxteis está sendo bastante estudado devido às propriedades desses materiais. Alguns óxidos como o cobre (CuO), o óxido de zinco (ZnO), o óxido de magnésio (MgO), o dióxido de titânio (Ti₂O) e a prata (Ag) atuam no combate às bactérias. Além disso, os óxidos metálicos podem agir sobre a fibra auxiliando na proteção UV, fornecendo propriedades antichamas e auto-limpantes aos tecidos, entre outras [5][43].

Tendo como foco tecidos protetivos, diversas técnicas de impregnação de nanopartículas em tecidos foram desenvolvidas. Uma das técnicas mais simples constitui-se no processo de adsorção, no qual um têxtil é exposto a uma solução, sob condições adequadas de pH e força iônica, contendo os agentes precursores para formação de nanopartículas sobre a superfície da fibra. Nanopartículas de Ag foram adsorvidas sobre fibras de algodão, visando aumentar as propriedades antibacterianas destes tecidos. Esse processo baseou-se no método de precipitação controlada de um agente precursor de íons de Ag^+ com NaBH_4 . Ao final do tratamento de funcionalização, as fibras do algodão adquiriram propriedades antibacterianas contra *E. coli* e *S. aureus* [44] [45].

Com base no método de adsorção, outro estudo foi desenvolvido visando à impregnação de nanopartículas de Ag em algodão. Nesse estudo, as nanopartículas de Ag foram adsorvidas em monômeros quelatos. O processo foi descrito por meio da imersão do algodão em uma sequência de soluções. A primeira solução continha uma mistura entre Ce^+/HNO_3 . Na sequência, o tecido era imerso em glicidil metacrilato ácido aminodiacético (GMA-IDA), o que propiciou a polimerização do (GMA-IDA) sobre o algodão. O tecido polimerizado é exposto a solução de AgNO_3 para adsorver os íons de Ag^+ . A impregnação de nanopartículas de Ag ao tecido também resultou em fibras com propriedades antibacterianas [44].

Outro desafio da indústria têxtil tem sido reduzir a flamabilidade das fibras celulósicas, já que essas queimam fácil e rapidamente. Devido a isso, pesquisas focadas no desenvolvimento de fibras de algodão com efeito retardante à chama passaram a ser publicadas [11][33]. Uma das técnicas utilizadas para se obter esse efeito é o uso de nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupo amina. Nesse processo, as fibras são previamente copolimerizadas para melhor adesão das nanopartículas na sua superfície. De acordo com o estudo, o alto teor de sílica sobre o tecido promove um aumento no conteúdo de nitrogênio do têxtil. Esse fato auxilia na promoção da reação de fosforilação com o grupo C_6 da hidroxila (unidade de anidroglicose), impedindo a formação de levoglucosano (fonte de combustível) e, conseqüentemente, reduzindo a flamabilidade do tecido. A adição de nanopartículas de sílica modifica o comportamento de combustão do tecido, pois as nanopartículas reduzem o contato das fibras com oxigênio, atrasando a velocidade de queima [34].

Nanopartículas de óxidos metálicos também podem ser utilizadas para melhorar as propriedades de *easy care* nos tecidos. Nanopartículas de TiO₂ foram testadas para diminuir a tendência que o tecido de algodão possui em amassar. Por meio da técnica de sol-gel, um fino filme de nanopartículas foi depositado sobre uma amostra de algodão. Os dados mostraram que a solução preparada com ácido cítrico (AC), hipofosfito de sódio (SHP) e TiO₂ provocou uma melhora no ângulo de recuperação da dobra do algodão, parâmetro esse que avalia a capacidade de um material recuperar sua aparência lisa (sem vincos) após a aplicação de uma força [46] [47].

3.1.3.4 Tratamento a plasma

Os processos a plasma não térmicos, como descarga luminescente e corona, estão cada vez mais acessíveis à indústria têxtil para aplicações em pré-tratamentos de fibras e/ou acabamento de tecidos. A diferença entre esses tratamentos está relacionada com os parâmetros de densidade e de energia dos elétrons e íons que chegam na superfície do material tratado. A tecnologia a plasma oferece inúmeras vantagens quando comparada com os processos químicos convencionais, pois é realizada a seco e não requer o uso de produtos químicos, tornando-a mais econômica e ecológica. Quando utilizada em têxteis, pode conferir-lhes propriedades como hidrofiliabilidade, hidrofobicidade, oleofobicidade, entre outras [18][48][49].

O plasma é um estado de alta energia, no qual um gás é parcialmente ionizado em partículas carregadas, elétrons e moléculas neutras. Gerado por alta frequência de descarga elétrica, oscilação eletromagnética, radiação de alta energia, entre outros, o plasma é, geralmente, excitado e sustentado eletricamente pelos métodos de corrente contínua, radiofrequência ou gás. A densidade do plasma é controlada, principalmente, pela energia de elétrons e pela temperatura do gás, enquanto a sua temperatura determina seu modo de aplicação. A modificação superficial das superfícies poliméricas faz uso de plasmas de baixa temperatura – com intuito de não danificar o material [24].

- **Descarga luminescente**

Os plasmas de descarga luminescente podem ser aplicados à cadeia têxtil, possibilitando a adição de grupos funcionais na superfície dos tecidos [48]. Formados, geralmente, pela combinação entre um fluxo de gás (He, Ar, Kr, Ne, Ar, NH₃, N₂, CO₂, O₂) e uma aplicação de campo elétrico, os plasmas geram espécies reativas que se chocam com a superfície do substrato tratado, de modo a quebrar as ligações químicas e fixar grupos funcionais na superfície. Plasmas de oxigênio transmitem grupos funcionais contendo oxigênio; plasmas de dióxido de carbono introduzem grupos carboxilos; plasmas de gases inertes, por sua vez, criam sítios ativos na superfície do material tratado. Entre os parâmetros necessários para o seu controle, estão pressão, frequência, potência e atmosfera do gás[18][49].

O uso de plasma em tecidos naturais e sintéticos foi avaliado quanto às modificações geradas. Estudos mostram que, independentemente do tipo de fibra ou do gás (ar, argônio, nitrogênio, etc.), o tratamento a plasma atua de modo a aumentar as propriedades de molhabilidade das superfícies. Materiais que sofrem exposição ao plasma tornam-se hidrofílicos, conforme mostra a Figura 14. Em têxteis, esse tratamento facilita a aplicação de acabamentos como impressão, adesão de partículas e esterilização[18][49][41].

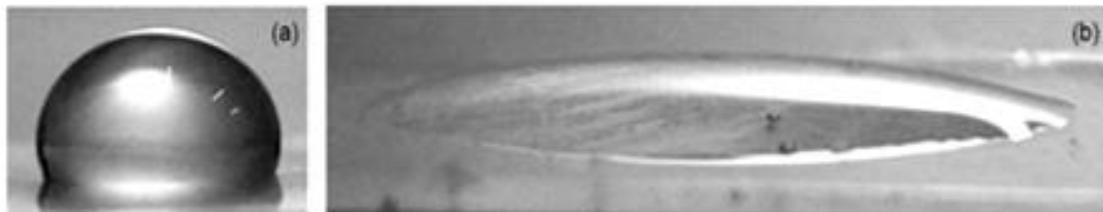


Figura 14 –Imagem comparativa entre uma superfície não tratada a plasma (a) e uma tratada (b) (Fonte: Azevedo, 2016, [50])

Quando utilizada como pré-tratamento, a técnica a plasma possibilita melhor adesão de filmes sob as fibras. Se o filme depositado possuir ação hidrofóbica, o tecido também acabará atuando de modo repelente à água. Em trabalho publicado, por Molina *et al* [51], foi mostrado o

uso do tratamento a plasma sobre fibras de algodão, no qual, durante o processo, um monômero fluorado foi depositado sobre o tecido recobrando as fibras. Como resultado do tratamento, o algodão adquiriu características superhidrofóbicas, atingindo ângulo de contato superior a 164° . A morfologia do algodão tratado foi alterada adquirindo estrutura de rede porosa, como mostra a Figura 15. De acordo com os autores a copolimerização a plasma (solução alcoólica com concentrações maiores a 10% de monômero fluorado) altera a superfície do algodão por meio da formação de um recobrimento rugoso [51].

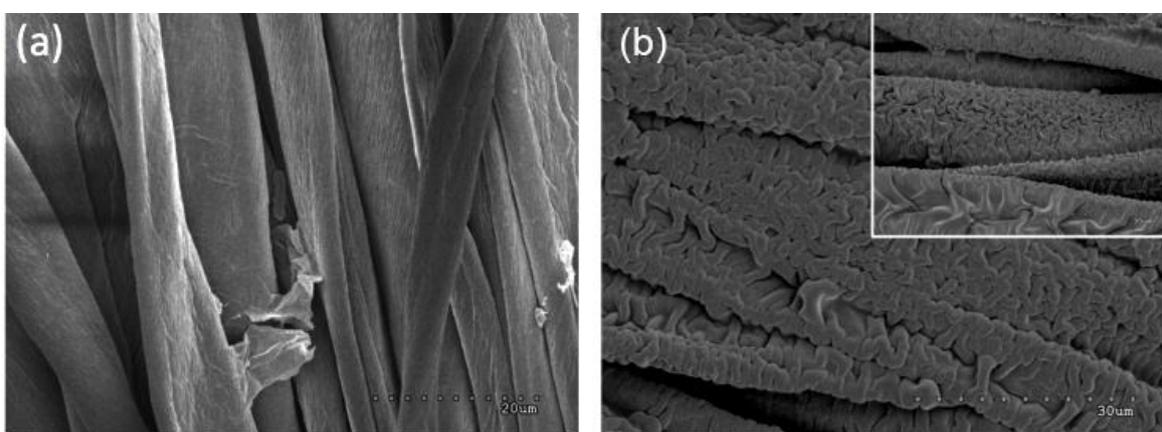


Figura 15 - Microscopia eletrônica de fibras de algodão expostas a tratamentos de descarga luminescente (a) sem tratamento a plasma (b) polimerizado com tratamento a plasma (Fonte: Molina *et al*, [51].)

Tratamentos a plasma também podem ser utilizados visando a obtenção de têxteis com multifuncionalidade (como hidrofobia mais atividade antimicrobiana). Ensaio realizado com tecido de composição híbrida – 50% algodão e 50% polietileno tereftalato (PET), mostram uma metodologia de funcionalização baseada em duas etapas, no qual, a primeira trata-se da deposição química de monômeros vaporizados à base de flúor, para a obtenção de uma superfície hidrofóbica e, a segunda, de um tratamento a plasma com agente antimicrobiano com cloreto de dialildimetilamônio (DADMAC) para grafitação. Estes ensaios mostraram que o tratamento da superfície das fibras por plasma tende a aumentar a durabilidade do efeito funcional. No entanto ainda há dificuldades de manter a funcionalidades hidrofóbica do tecido após alguns ciclos de lavagem do material [52].

- **Descarga Corona**

A descarga corona é produzida pela aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos, como mostra a (Figura 16). Como resultado desse processo, os substratos tratados têm algumas das suas ligações não polares de superfície rompidas pelos íons e elétrons gerados na descarga corona. As ligações quebradas se recombinam com radicais livres, formando grupos polares (aldeídos, carboxilas, cetonas) na superfície da amostra. Como consequência dessa reação, há um aumento da energia superficial, melhorando a molhabilidade e a aderência dos materiais tratados [50] [53].

Entre as aplicações mais usadas para esse tipo de descarga encontram-se a modificação da tensão superficial de materiais, a neutralização de cargas estáticas e o uso em precipitadores eletrostáticos. Os parâmetros que influenciam nas propriedades do tecido tratado são: tensão aplicada, distância entre a ponta e o filme, tempo de tratamento, atmosfera utilizada, umidade relativa e temperatura [54].

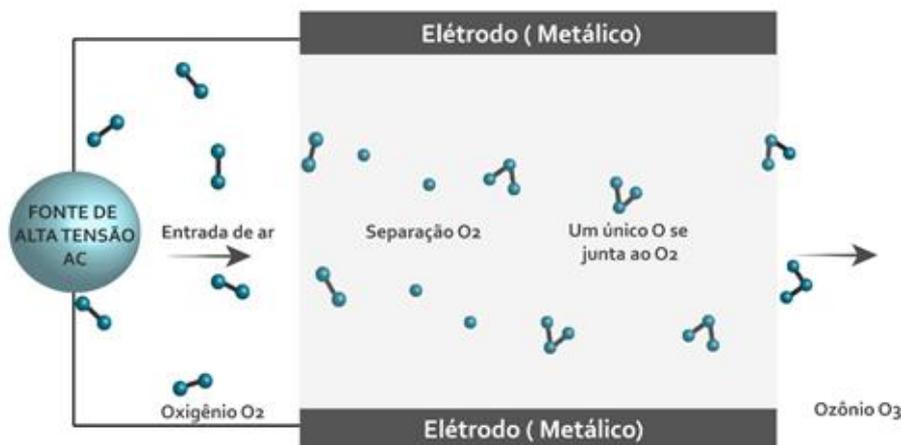


Figura 16 – Ilustração esquemática do sistema de descarga corona (Fonte: adaptado de Azevedo, 2016[50])

Estudos fazem uso da descarga corona como um processo de pré-tratamento das fibras [50][55]. O tratamento corona pode ser utilizado antes da etapa de tingimento do algodão melhorando, deste modo, as propriedades de umedecimento deste material. É observado que com o tratamento corona o tecido tingido apresenta maior intensidade de pigmento devido a maior

quantidade de corante absorvido. De acordo com um estudo publicado sobre estes acontecimentos o tratamento corona funcionaliza as fibras devido ao aumento da quantidade de oxigênio na superfície das mesmas, conforme mostra Figura 17. A técnica aplicada não altera morfologicamente a superfície do material [55].

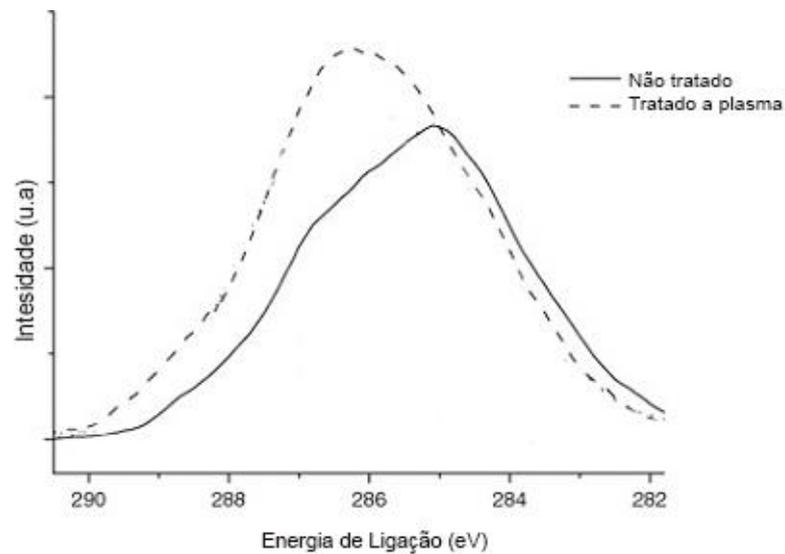


Figura 17 – Espectros de XPS para o algodão exposto a descarga corona (Fonte: Patin *et al*, 2011, [55])

O tratamento de descarga corona também pode ser utilizado no processo de copolimerização, apresentando resultados semelhantes ao tratamento a plasma por descarga luminescente. Ambas as técnicas têm se mostrado efetivas quando se trata de melhorar a durabilidade do efeito funcional, pois o tratamento aumenta a reatividade da superfície das fibras.

3.2 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor binário pertencente ao grupo II-VI, cuja natureza iônica encontra-se entre semicondutores covalentes e iônicos. Sua estrutura cristalina, termodinamicamente mais estável, ocorre na forma hexagonal (Wurtzita), porém, esse material também pode cristalizar na forma cúbica (blenda de zinco e *rock salt*) [1].

Na estrutura wurtzita, cada átomo de zinco (Zn^{2+}) é cercado por um tetraedro de quatro átomos de oxigênio (O^{2-}) e vice-versa, formando, assim, uma combinação de planos alternados entre zinco e oxigênio, empilhados ao longo do eixo c (Figura 18). Os tetraedros dessa estrutura são orientados na mesma direção, e seus empilhamentos produzem simetria hexagonal. O maior eixo dessa estrutura é simetricamente polar, resultando em um hemimorfismo, ou seja, possui assimetria nas extremidades do eixo cristalográfico [56] [57].

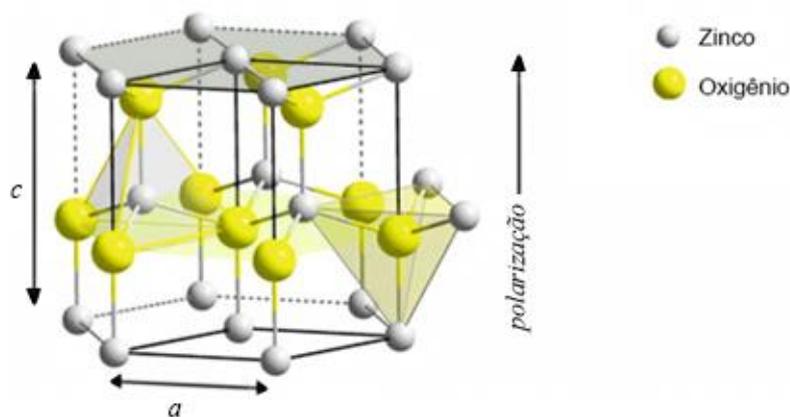


Figura 18- Ilustração esquemática da estrutura cristalina wurtzita (Fonte: Adaptado de D. Luo e S. R. Schriker [57])

A forma típica do cristal de ZnO exibe oxigênios polares no plano basal (001) e átomos de zinco polares expostos em seus vértices superiores (001). A face do cristal (paralela ao eixo c) é constituída por átomos de oxigênio e zinco, possuindo natureza não polar (100). As faces não polares têm maior estabilidade do que as faces polares. Devido a isso, as faces polares possuem

maior energia de superfície, o que conduz a uma maior taxa de crescimento ao longo da direção do eixo *c*.

Com três direções de crescimento cristalográfico $\langle 0001 \rangle$, $\langle 0110 \rangle$ e $\langle 2110 \rangle$, o ZnO totaliza treze direções preferências de crescimento. Esse fenômeno, aliado às estáveis superfícies polares do ZnO, possibilita a indução e a obtenção de nanoestruturas com ampla gama de morfologias – como nanobastões, nanofios, nanohélices, nanoarcos, entre outros (Figura 19) –, obtidas devido ao controle das taxas de crescimento nas direções cristalográficas preferenciais [58]. A preparação e a caracterização de materiais de óxido de zinco em escala nanométrica têm atraído considerável atenção, devido as suas potenciais aplicações e propriedades catalíticas, eletrônicas, ópticas, entre outras [56][57][59].

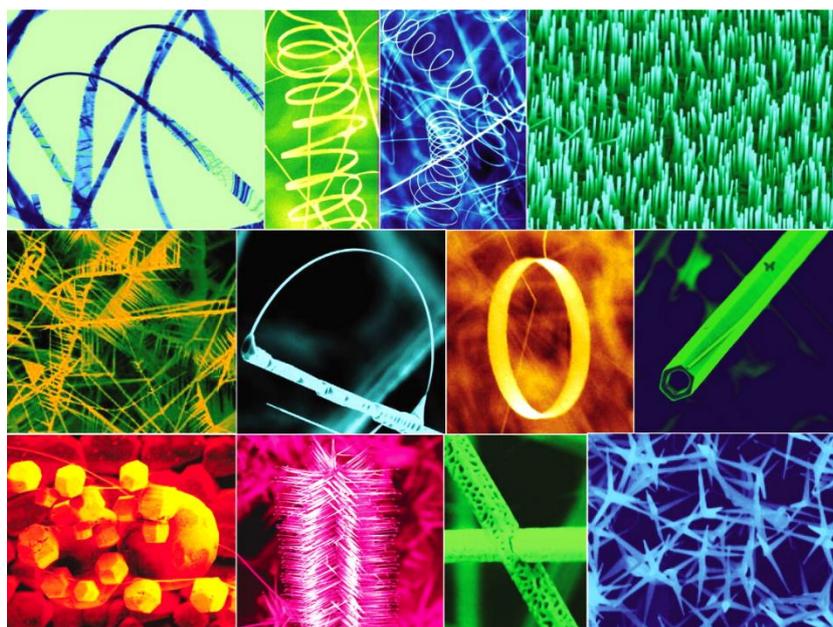


Figura 19 – Microscopia eletrônica das nanoestruturas de ZnO sintetizadas em condições controladas por evaporação térmica de pós sólidos (Fonte: Wang [56])

Por causa do seu arranjo cristalino, o ZnO trata-se de um material semicondutor do tipo *n*. Por isso, pode transportar elétrons livres através de sua estrutura de bandas quando estimulado por uma fonte de energia externa (com energia superior a 3,3 eV). Esse material apresenta *band gap* de

aproximadamente 3,37 eV, alta energia de ligação excitônica (60 meV), elevada atividade luminescente e, sob luz visível, absorção do amplo espectro de luz UV, compreendido aproximadamente entre 200 a 380 nm [58].

As propriedades do ZnO estão relacionadas ao seu *band gap* e, conseqüentemente, à sua estrutura de bandas, que estão diretamente ligadas à estrutura cristalina do material. As propriedades também dependem da morfologia e do tamanho dos cristais formados, sendo esses, um resultado intrinsecamente ligado aos parâmetros do processo da síntese do material, tais como: pressão, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos, fluxo de gás de arraste, adição de dopantes [56][57][58][59].

3.2.1 Processos de obtenção de ZnO

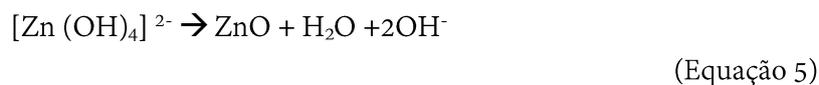
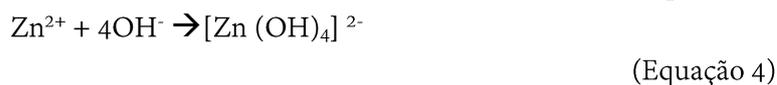
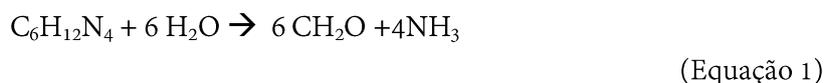
Nos últimos anos, diversas técnicas de sintetização de nanoestruturas de ZnO têm sido desenvolvidas, como a deposição química em fase vapor, a eletrodeposição, as sínteses hidrotérmicas, o método sol-gel, a técnica de micro-emulsão, evaporação térmica, o método micro-ondas, entre outras [57][60]. As técnicas mais comumente utilizadas e de maior interesse a esta pesquisa, entre aquelas citadas acima, serão apresentados nos tópicos a seguir.

3.2.1.1 Síntese em fase líquida

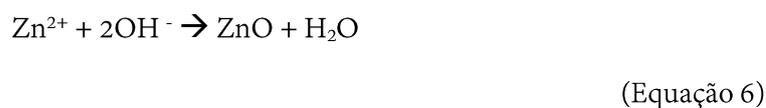
Fundamentalmente, os sistemas de síntese em fase líquida para produção de ZnO podem ser categorizados em dois grupos principais: soluções alcalinas (que podem conter NH_3 ou NaOH); e soluções com hexametilenotetramina (HMTA). Para ambos os grupos, há necessidade de uma fonte de íons de Zn^{2+} para formação do óxido. Nesses sistemas, o precursor de zinco é hidrolisado em um solvente (água ou álcoois), formando íons de Zn^{2+} que reagem com as OH^- da base, gerando diferentes compostos como o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (aq), $\text{Zn}(\text{OH})_3$, Zn^{2+} , ZnOH^+ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ [61].

Os sistemas de soluções compostos por HMTA permitem maior controle da reação quando comparados com os sistemas de soluções alcalinas. Isso ocorre porque este precursor trata-se de um não iônico altamente solúvel em água e com taxa de hidrólise dependente dos parâmetros de temperatura e pH, o que permite a liberação gradual de seus íons de OH⁻ [62].

A reação química entre HMTA e nitrato de zinco [Zn (NO₃)₂], por exemplo, pode ser compreendida por uma sequência de transformações, na qual, primeiramente, o HMTA é gradualmente hidrolisado, formando formaldeído e amônia (NH₃) (Equação 1). O amoníaco NH₃ reage com a água – produzindo íons de OH⁻ (Equação 2) – e, concomitantemente, ocorre a solubilização Zn (NO₃)₂, gerando íons Zn²⁺ (Equação 3). Na sequência, há a formação de um complexo de zinco [Zn (OH)₄]²⁻ (Equação 4) e, como resultado da reação, o ZnO é formado (Equação 5) [62] [63][64].



A reação geral da síntese pode ser assim resumida pela seguinte equação (Equação 6):



A síntese de ZnO em soluções depende dos parâmetros envolvidos no processo, como a temperatura, o pH e o número crítico de compostos intermediários, como o $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. As estruturas cristalinas sintetizadas no processo têm sua formação dividida em duas etapas principais: nucleação e crescimento [65].

A nucleação, conceituada como o estágio inicial da formação de uma nova fase, ocorre de maneira rápida pela reação de precipitação do sal de zinco. Posteriormente, tem-se o começo da fase de crescimento da estrutura cristalina. Nesta fase, o cristal aumenta seu tamanho por difusão e/ou coalescência. Outro tipo de crescimento, que pode ser realizado na síntese de ZnO, é orientado, no qual o cristal cresce em apenas um eixo do plano cristalográfico [66].

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 20) mostram a sequência do processo de crescimento por difusão de nanoestruturas de ZnO. Conforme a Figura 21, a estrutura wurtzita, de morfologia hexagonal, apresenta um aumento em seu tamanho – de 23,8nm (Figura 20-B) para 29,8 nm (Figura 20-E). No crescimento por difusão, os compostos de zinco presentes na solução migram para a superfície da estrutura nucleada, aumentando o seu tamanho [65][66].

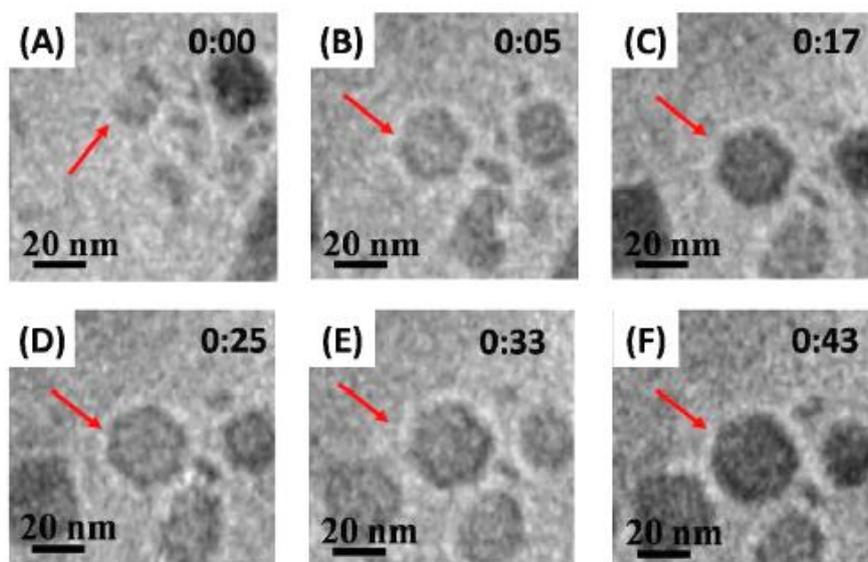


Figura 20 –Imagens de microscópio obtidas por filmagem durante o processo de crescimento de nanopartículas hexagonais de ZnO (Fonte: Hsieh et al, 2016 [65]).

No crescimento por coalescência (Figura 21), uma partícula menor acaba sendo englobada por uma outra maior (Figura 21 b-c-d-e-f). Para que este mecanismo ocorra, é necessário que as nanoestruturas adjacentes possuam o mesmo arranjo e o mesmo plano de crescimento cristalográfico. Durante a fusão entre as partículas, há a formação de uma estrutura hexagonal irregular (Figura 21 f-g), porém, para manter o equilíbrio, o processo do menor plano cristalográfico da estrutura acaba se desenvolvendo de modo mais acelerado do que os outros processos, diminuindo a energia do sistema e tornando a estrutura hexagonal regular (Figura 21-h) [65].

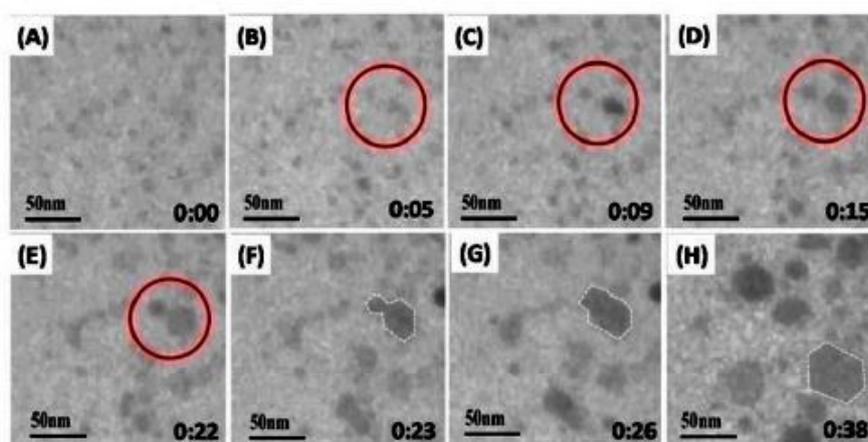


Figura 21 – Imagens de microscópio obtidas por filmagem do crescimento de nanopartículas de ZnO por coalescência (Fonte: Hsieh et al, 2016, [65]).

O crescimento orientado dos cristais de zinco ocorre quando crescem apenas ao longo de uma direção cristalográfica, modificando a morfologia das nanoestruturas de ZnO formadas. Conforme ilustrado na Figura 22, o cristal de ZnO possui carga de superfície positiva em sua terminação (0001), íons Zn^{2+} , e carga de superfície negativa em (000 $\bar{1}$), íons O^{2-} , resultando em um dipolo espontâneo ao longo do eixo c . No momento de dipolo, a terminação positiva da superfície atrai os íons de carga negativa da solução, e vice-versa. A química de reação segue as Equações 4 e 5, onde o complexo de zinco $[Zn(OH)_4]^{2-}$ é o monômero da síntese. Os monômeros tendem a se

fixar na superfície (0001) devido à atração eletrostática com o dipolo positivo, gerando um crescimento anisotrópico ao longo do eixo c, como mostra a Figura 23.

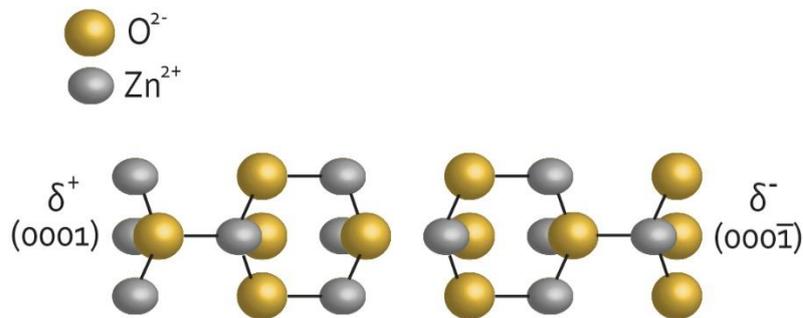


Figura 22 – Ilustração esquemática da estrutura cristalina de ZnO. Onde δ^+ e δ^- representam o momento dipolar induzido pela separação de Zn²⁺ e O²⁻ (Fonte: Hsieh et al, 2016 [65]).

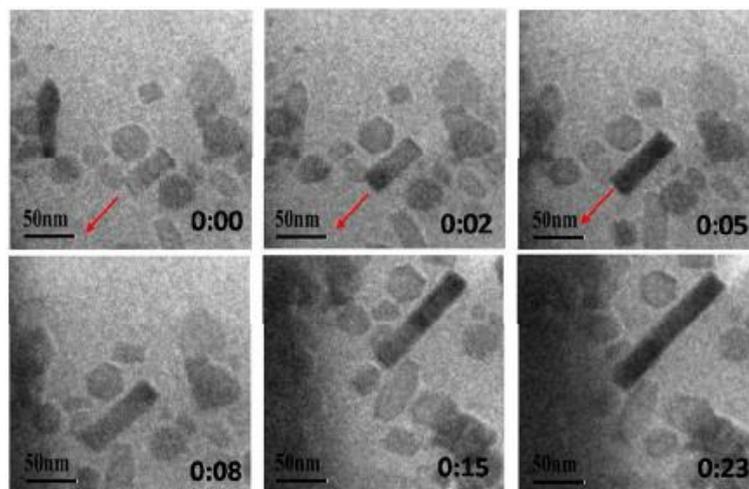


Figura 23 – Imagens de microscópio mostram o crescimento anisotrópico nano bastões de ZnO (Fonte: Hsieh et al, 2016 [65]).

Durante as fases de formação e crescimento orientadas das estruturas de ZnO em solução, existe um equilíbrio entre as taxas de nucleação e crescimento, ambas controladas pelo grau de saturação. Quando há um alto grau de supersaturação na solução, uma grande quantidade de estruturas é produzida devido à alta taxa de nucleação. O grau de supersaturação da solução está associado à variação de pH dos sistemas químicos (Figura 24), sendo o pH um dos modos de controle da morfologia do cristal. Quando há um baixo grau de supersaturação, ocorre baixa taxa

de nucleação e, com isso, tem-se o crescimento gradual de cristais, alongados ao longo de um único eixo, como mostra a Figura 26 [59] [61][65][67] .

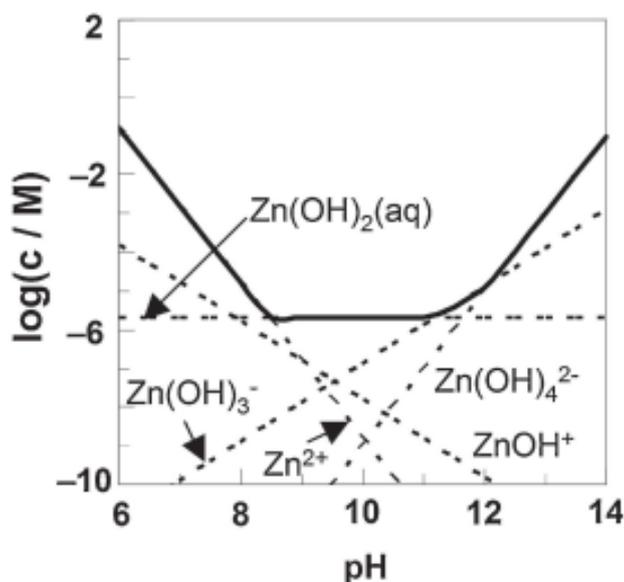


Figura 24 - Diagrama de estabilidade de ZnO-H₂O cristalino em função do pH (Fonte: Kawano et al; 2010, [61])

O processo de síntese em fase líquida de ZnO permite a obtenção de uma ampla gama de estruturas. A distribuição de tamanho de partículas, assim como a geometria da estrutura formada no processo, podem ser alteradas por meio do grau de supersaturação da solução, pela temperatura e pelo uso de sementes² (Figura 25) [61].

A morfologia das estruturas formadas em fase líquida é dependente do controle e da rota escolhida para o processo de síntese, tais como: pressão atmosférica, temperatura, uso de catalisadores e/ou de substratos, adição de dopantes, natureza dos agentes precursores, e outros.

Dentre os métodos que fazem uso de fase líquida em seu processo, a síntese hidrotermal, o método sol-gel e a precipitação controlada serão melhores especificados devido à sua relevância para o método desenvolvido nesta pesquisa.

² Sementes – Em alguns processos de síntese de ZnO, os nanocristais são utilizados como semente, atuando como pontos de nucleação de nanoestruturas e facilitando o processo de crescimento orientado [61].

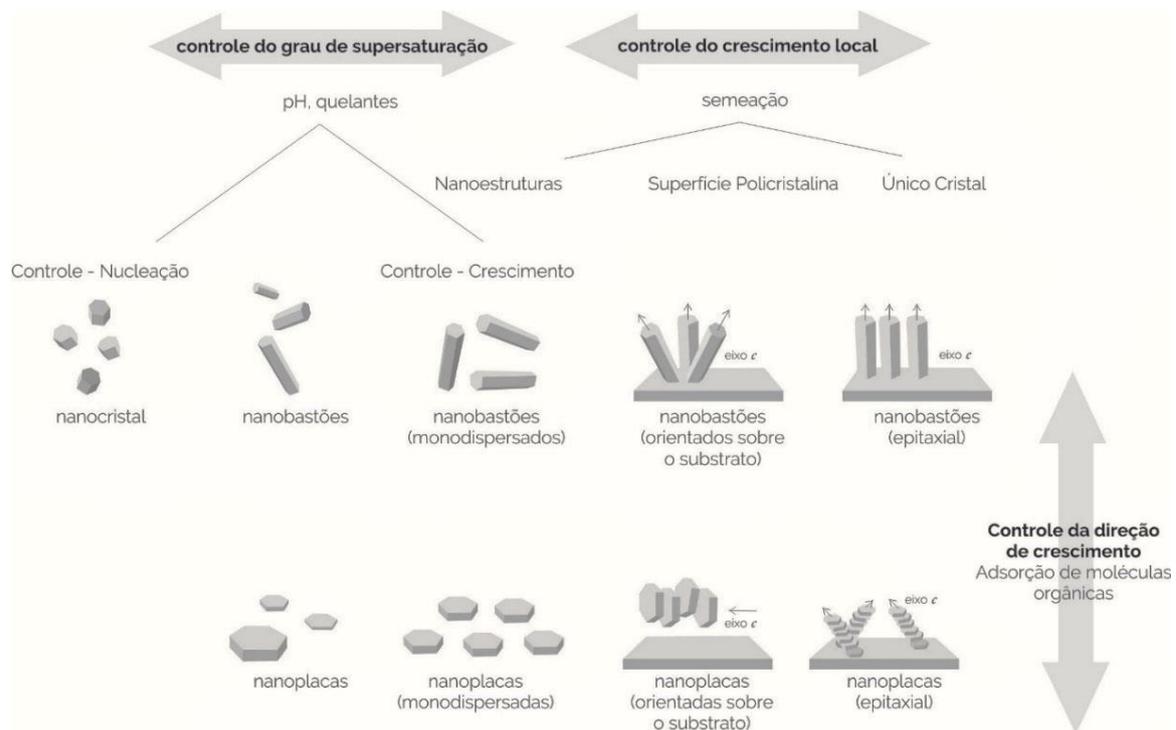


Figura 25 - Ilustração esquemática mostra os efeitos dos parâmetros de orientação morfológica de cristais de ZnO em soluções (Fonte: Adaptado de Kawano et al; 2010, [61])

3.2.1.2 Síntese hidrotermal

A síntese hidrotermal tem se mostrado um método efetivo para o desenvolvimento de nanoestruturas cristalinas de ZnO. Entre as suas vantagens estão o uso de um equipamento simples, o crescimento de nanoestruturas sem a necessidade de catalisador, o baixo custo, a produção de nanoestruturas uniformes e a alta pureza do material obtido. O que caracteriza esse método é o uso de pressão e temperatura acima das condições ambientes. Geralmente, as reações da síntese são heterogêneas e ocorrem em autoclave. A água tem uma importante função nesse método, pois ela atua como solvente e como transmissor de pressão. A temperatura é utilizada para aquecer a solução, de modo gradual, a uma faixa de $\sim 100\text{--}300^\circ\text{C}$. Ao final do processo de síntese, com o

subsequente resfriamento da solução, ocorre a formação de núcleos cristalinos e o posterior crescimento dos mesmos [59][68].

O crescimento de nanobastões de ZnO via síntese hidrotermal é relatado por diversos autores [11][68][69][70][71]. Como exemplo desse método, tem-se a reação em meio aquoso entre os precursores ZnCl₂ e NaOH (Equação 7), na qual se utiliza uma razão de 1:2.



(Equação 7)

A reação entre esses agentes resulta em Zn (OH)₂ precipitado, o qual é removido para formar uma nova solução com pH no intervalo ~5 a 8. Em autoclave, a solução é aquecida, mantendo-se o controle de temperatura e pressão por um período determinado. Por fim, a solução é resfriada, formando ZnO (Equação 8).



(Equação 8)

Os parâmetros de controle da síntese – como a temperatura, o pH e o tempo de reação – afetam diretamente a estrutura e o tamanho das partículas de ZnO. Quanto maior o tempo de aquecimento, maior o tamanho da estrutura cristalina formada [68].

No processo de crescimento orientado de nanobastões, os nanocristais de ZnO são utilizados como semente em substratos, atuando como núcleos de crescimento para nanobastões (Figura 26) [67]. A reação mais comumente utilizada nesse processo é dada pela síntese do ZnO por meio da decomposição térmica do HMTA [59], conforme equações 1, 2, 3, 4 e 5.

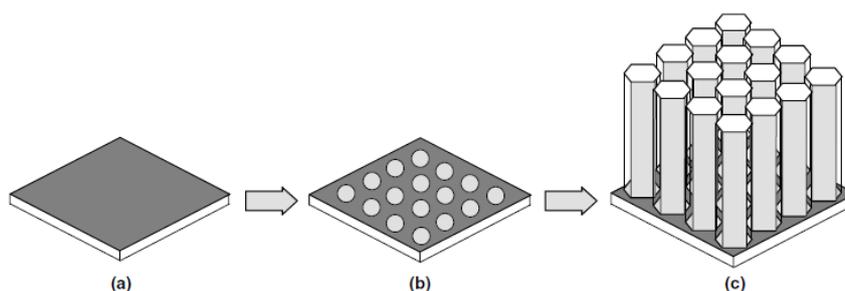


Figura 26 - Esquema ilustrativo da sintetização hidrotérmica em duas etapas (a) Substrato duro ou flexível (b) Substrato recoberto com sementes de ZnO (c) crescimento orientado das sementes de ZnO nanobastões (Fonte: R. Wang et al; 2004 [67])

Os processos de síntese hidrotermais são simples, não fazendo uso de alta temperatura, e resultam em nanoestruturas formadas de modo homogêneo que podem ser crescidas em grandes áreas, sendo essas áreas limitadas pelo tamanho do substrato. Além disso, o método permite o uso de uma diversidade de substratos base [59].

3.2.1.3 Método sol-gel

O método sol-gel trata-se de um processo de síntese a partir de uma suspensão coloidal, e subsequentemente, uma formação de material de fase dupla em um composto sólido ocupado por um solvente. A fase sol é caracterizada pela presença de partículas coloidais em suspensão, enquanto a fase gel é formada por cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios [68].

O método sol-gel utiliza metais ou elementos metaloides como precursores, incluindo sais inorgânicos ou compostos orgânicos que passam por duas reações químicas durante a fase sol: hidrólise e condensação. Nesse processo, catalisadores podem auxiliar na formação de “clusters” em meio líquido. As estruturas sólidas formadas possuem pequenas dimensões, que variam de ~ 1 – 1000nm, e as interações entre elas são dominadas por forças como Van der Waals e cargas superficiais [72].

Na transição das fases, de sol para gel, ocorre o processo de gelificação, na qual pequenos fragmentos sólidos começam a formar os “clusters”, que se estendem por toda fase sol, conforme é apresentado, de modo ilustrativo, na Figura 27.

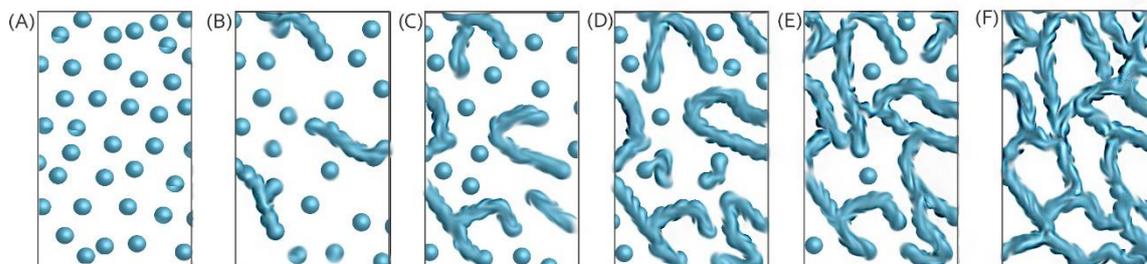


Figura 27 - Ilustração do esquema de agregação de partículas coloidais, transição de sol para gel.

- (a) Partículas coloidais dispersas (sol);
- (b) Ligação entre partículas formando pequenas cadeias ramificadas, regiões de microgel;
- (c) Regiões de microgel possuem aprox. a mesma densidade da dispersão, portanto não decantam;
- (d) Comportamento elástico devido ao crescimento das cadeias, fase gel.
- (e-f) Crescimento das regiões estruturadas, ocupando todo o volume.

(Fonte: Adaptado de Morais [72]).

Na Figura 27(a), as partículas coloidais são formadas na solução devido à hidrólise do agente precursor e à polimerização de um monômero. A ligação entre essas partículas gera pequenas cadeias ramificadas tridimensionais e regiões de microgel que possuem índice de dispersão e densidade próximos aos da solução – Figura 27 (b) e (c). No decorrer do processo, com o crescimento das regiões estruturadas, há um aumento na viscosidade da solução, que passa a apresentar um comportamento elástico. Essa mudança de comportamento caracteriza a transição do ponto sol para o gel. A partir desse ponto, as regiões estruturadas crescem concomitantemente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (Figura 27 d- e - f) [72].

Após a formação da fase gel, devido à secagem, o material obtido sofre um encolhimento em sua rede. A secagem pode ser realizada por evaporação, sob condições normais de pressão e temperatura (obtendo-se um xerogel) ou sob condições de pressão e temperatura críticas (na qual se forma o aerogel) [72][73].

O método sol-gel é utilizado para deposição de filmes sobre substratos e, de acordo com as rotas empregadas para esse processo, pode ser subdividido em *spin-coating*, *dip-coating* e obtenção direta de óxidos (Figura 28) [73].

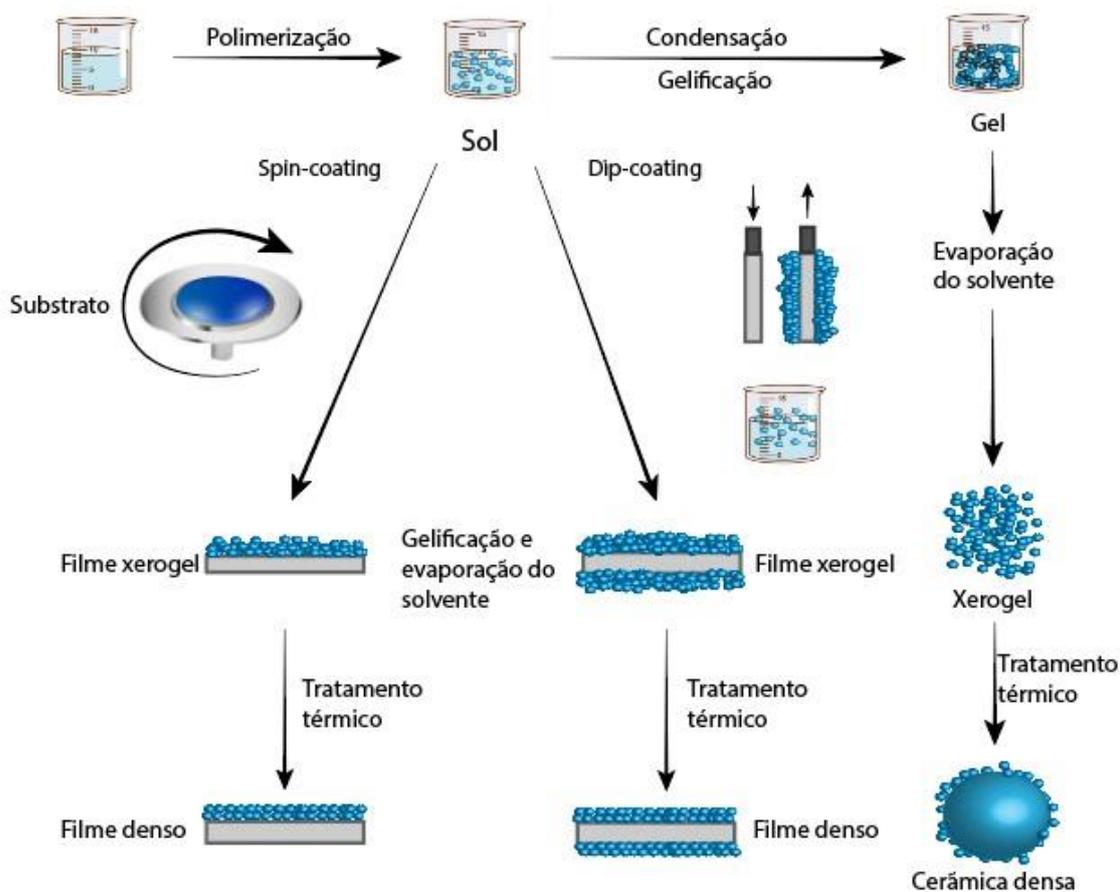


Figura 28 – Ilustração esquemática das rotas para síntese sol-gel (Fonte: Adaptado de Znaid, 2010 [73]).

Na obtenção de filmes por *spin-coating*, a solução é depositada sobre um substrato que se movimenta de modo rotacional sob uma frequência e um intervalo de tempo pré-determinados (Figura 28). Devido à rotação, o excesso de solução é removido pela força centrífuga, formando um fino filme homogêneo sobre o substrato [74].

Na técnica *dip-coating*, um substrato é imerso em uma solução por um determinado período. O filme formado após o substrato é removido da solução. Na medida em que o substrato é removido, ocorre um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem da amostra, acarretando na formação de uma camada de gel constituída pelas partículas coloidais [72].

Diversos parâmetros influenciam na síntese realizada pelo método sol-gel, e esses também dependem da rota escolhida. Dentre eles destacam-se os reagentes precursores da solução inicial, a velocidade de rotação da amostra (*spin-coating*), a velocidade de remoção da amostra do banho (*dip-coating*), o tempo de envelhecimento da solução, a temperatura, a umidade, o tempo de secagem do material, entre outros [72].

3.2.1.4 Precipitação Controlada

A precipitação controlada é um dos métodos de síntese de nanoestruturas que ocorre em fase líquida. As reações de precipitação apresentam, geralmente, espécies pouco solúveis como produtos de suas reações, formadas sob condições de baixa solubilidade e supersaturação. O processo envolve a ocorrência simultânea das fases de nucleação, crescimento e aglomeração das partículas. Além disso, apresenta como vantagens, a fácil reprodutibilidade, o baixo custo, o controle fino dos parâmetros de síntese, etc. [75].

A obtenção de nanoestruturas de ZnO por precipitação envolve a rápida e espontânea redução de um sal de zinco em solução. O agente redutor utilizado atua limitando o crescimento das estruturas formadas. Posteriormente, o precipitado retirado da solução é seco, obtendo-se um pó com partículas aglomeradas. O processo de precipitação é controlado por parâmetros como pH, temperatura e tempo [59][76].

Entre as diferentes morfologias possíveis de serem obtidas pelo processo de precipitação, as nanoesferas podem ser formadas a partir dos precursores $Zn(NO_3)_2$, HMTA, o surfactante, pelo citrato de sódio, $Na_3C_6H_5O_7$. As reações que ocorrem nessa síntese seguem as Equações 1 e 2, no

qual o HMTA é gradualmente hidrolisado, gerando amônia e formaldeído. O amoníaco promove aumento de alcalinidade para solução, gerando ambiente propício para formação dos complexos de zinco. Posteriormente, ocorrem reações entre os complexos formados, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ e o $Na_3C_6H_5O_7$, provocando uma redução na quantidade de $Zn(OH)_2$ produzido e alterando a taxa de dissolução e crescimento dos planos cristalográficos. Como resultado dessa síntese, o $Na_3C_6H_5O_7$ é adsorvido sobre as faces da estrutura do óxido de zinco, impedindo seu crescimento no formato de nanobastões e conduzindo a uma alteração morfológica conforme mostra a Figura 29[68][76][77].

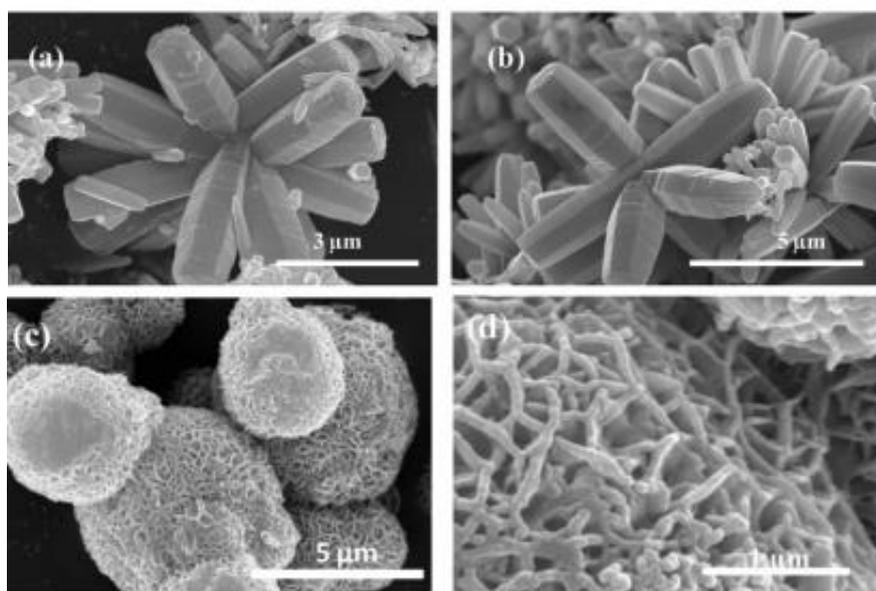


Figura 29 – Microscopia eletrônica de nanoestruturas de ZnO crescidas na ausência de citrato de sódio (a) e (b) Nanoestruturas de ZnO crescidas com 0.10 raio de citrato/Zn (c) e (d)(Fonte: Das; Dutta e Pramanik, 2013 [77])

Nas sínteses de nanopartículas por precipitação controlada, a condição de supersaturação é essencial, podendo ser atingida por meio de reações químicas como oxidação, hidrólise, redução, etc. A precipitação também pode ser induzida pela modificação de parâmetros relacionados com solubilidade, proporção molar, tempo de reação, velocidade de adição dos reagentes, concentração e temperatura da síntese. Esses parâmetros afetam diretamente o tamanho, a distribuição e a morfologia das estruturas resultantes do processo [75].

3.3 IMPREGNAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM TECIDOS

Nos últimos anos houve um crescente interesse por parte de pesquisadores e empresas no desenvolvimento de métodos eficazes para a funcionalização de tecidos [78][79]. Entre as técnicas mais estudadas, a impregnação de nanopartículas é apresentada como uma alternativa simples, econômica e viável para a implementação industrial. Além disso, a síntese de nanopartículas em tecidos propicia maior durabilidade do efeito funcional, devido ao fato de as mesmas possuírem grande relação área-volume e alta energia superficial [79].

Embora o interesse no desenvolvimento de têxteis funcionais tenha sido registrado no início dos anos 2000, é somente a partir de 2013 que há um aumento no número de publicações e patentes sobre a impregnação de nanopartículas de ZnO em tecidos. As pesquisas registradas mostram que o ZnO aumenta a resistência das fibras à radiação UV, fornece propriedades antimicrobianas e pode ser utilizado como agente na produção de fibras anti-chama, entre outras funções [78].

Muitos dos métodos de síntese de nanopartículas em têxteis ocorrem via sistemas de soluções. Nesses, o tecido é imbuído em uma mistura aquosa, na qual estão presentes os agentes precursores das nanopartículas, e o processo de síntese ocorre *in-situ*, geralmente, pelo tratamento da solução no qual o tecido está imerso, conforme mostra a Figura 30.

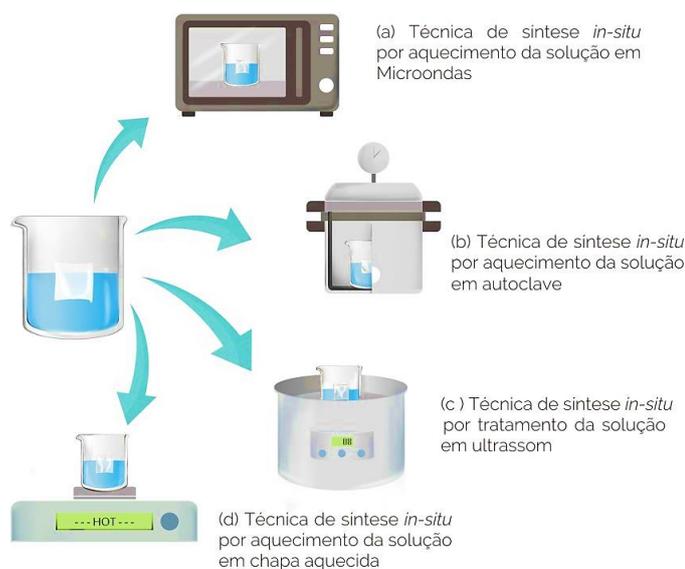


Figura 30 –Ilustração esquemática dos métodos para síntese *in-situ* de nanopartículas via sistemas de solução (Fonte Autor)

Dentre os processos de síntese *in-situ* recentemente desenvolvidos para o tratamento têxtil, a técnica via micro-ondas possibilita o rápido aquecimento da solução e/ou a secagem do tecido. Neste tipo de procedimento, utiliza-se micro-ondas domésticos, não havendo a necessidade de grandes investimentos com equipamentos laboratoriais [80] [81][82][83].

A técnica via micro-ondas desenvolvida na Universidade de Ulsan para síntese de ZnO é apresentada na Figura 31[80]. Para este procedimento é necessário, primeiramente, efetuar a sementeira do tecido, o qual é imerso em solução aquecida a 30°C por 6h. Os agentes precursores utilizados na solução de sementeira são acetato de zinco (0,02M) e NH₄OH. Também são adicionados à mistura NaOH ou HCl (controle do pH). Posteriormente, o tecido imbuído na mistura é conduzido ao micro-ondas.



Figura 31 – Ilustração esquemática da síntese *in-situ* via micro-ondas, método desenvolvido pelos pesquisadores da Universidade de Ulsan (a) solução de sementeação com íons de Zn (b) aquecimento da solução - energia para o processo de síntese de ZnO (Fonte : adaptado de V.H. Tran Thi, B.-K. Lee [80])

No processo ilustrado na Figura 31, o aquecimento da mistura em micro-ondas é realizado em 3 ciclos, sendo que cada ciclo tem a duração de 1min de aquecimento e 30 seg de pausa. Ao final do processo, o têxtil é enxaguado em água destilada e seco em estufa a 50°C por 12h [80].

A microscopia eletrônica (Figura 32) publicada pelos pesquisadores de Ulsan mostra o comparativo entre fibras de algodão cruas e fibras de algodão submetidas a síntese de ZnO via micro-ondas (solução com pH 4-5). Conforme mostra a imagem, há formação de nanobastões sobre a superfície do algodão, Figura 32 (b).

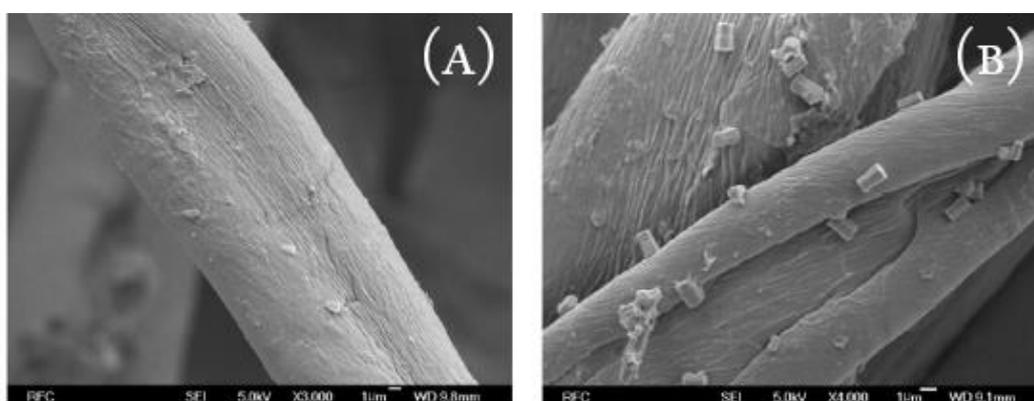


Figura 32 – Microscopia eletrônica de fibras de algodão submetidas ao processo de síntese *in-situ* de nanopartículas via micro-ondas (a) amostra de algodão não tratada, (b) amostra tratada com nanobastões de ZnO formados em sua superfície (Fonte : V.H. Tran Thi, B.-K. Lee [80])

A síntese de nanopartículas também pode ser realizada com auxílio de autoclave. Este equipamento pode ser utilizado na estabilização da solução e/ou como o ambiente que propicia as condições de síntese. Atualmente, há diversas metodologias desenvolvidas com esta técnica para tratamento de têxteis [84] [85][86][87].

Em 2007, o trabalho publicado pelo *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* mostrou o uso de autoclave para síntese de nanopartículas de prata [84]. A técnica desenvolvida neste estudo é realizada em uma única etapa, no qual o algodão, imerso em solução de AgNO_3 (1mM), é conduzido ao aparelho de autoclave com os parâmetros de 120°C de temperatura e 15 psi de pressão. A duração do processo é de 15min. No entanto, estudos mais recentes mostram que a eficácia desta técnica somente é obtida se houver combinação de métodos, conforme mostra o exemplo da Figura 33.

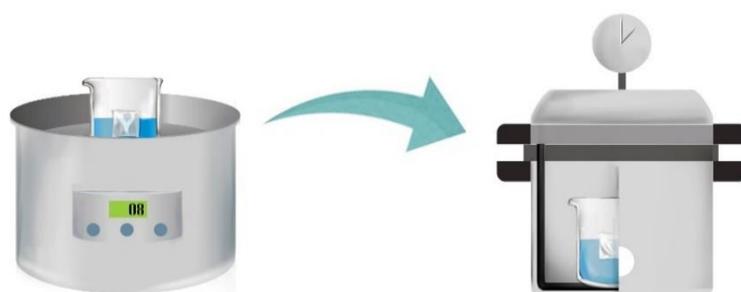


Figura 33- Ilustração esquemática do método de funcionalização têxtil que combina os processos de impregnação do tecido por ultrassom e síntese em autoclave (Fonte: autor)

O estudo difundido pela revista *Cellulose* faz uso da técnica apresentada na Figura 33[85]. Neste trabalho, uma amostra de algodão é imersa em solução (HMTA e nitrato de zinco) e submetida ao ultrassom com vácuo por ~1h. Posteriormente, ambos (amostra e solução) são transferidos para síntese *in-situ* em autoclave. O processo ocorre a 90°C pelo período de 2h. Por fim, a amostra é enxaguada e limpa em água destilada, dando início a uma nova fase, de crescimento das nanoestruturas. Nesta fase nova, (solução com razão molar de 0, 95:1) o tecido é outra vez submetido ao aparelho de autoclave (desta vez por 8h a 90°C), ao enxague e à limpeza porém, para finalizar, ocorre o processo de secagem do têxtil, fazendo uso de soprador. Como resultado da

combinação dos métodos, o tecido tratado via ultrassom e autoclave apresenta nanoestruturas crescidas no seu lúmen, conforme mostra a Figura 34[85].

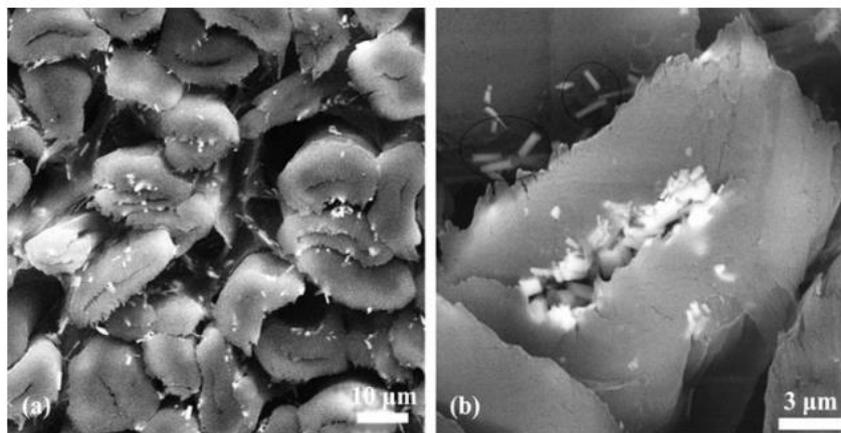


Figura 34 - Microscopia eletrônica de fibras de algodão submetidas a síntese *in-situ* de nanopartículas via autoclave assistida por ultrassom e vácuo (Fonte: Yan Li • Yunling Zou • Yanyan Hou [85])

Os métodos que fazem uso de chapa com temperatura controlada partem do princípio que, para propiciar as condições de síntese *in-situ*, é necessário o aquecimento da solução no qual o têxtil está imerso. Geralmente, os trabalhos publicados com esta técnica são divididos em duas fases: sementeação e crescimento de nanopartículas. É a fase de crescimento das nanoestruturas que demanda maior energia (tempo - 3h ou mais horas, e temperatura >100°C) [11] [50] [63].

A Figura 35 mostra a microscopia eletrônica de fibras celulósicas após a síntese de ZnO em chapa aquecida, segundo os autores os nanobastões sintetizados encontram-se alinhados verticalmente [63]. Neste trabalho, depois de embeber as fibras em solução semente, as mesmas foram colocadas em recipientes de vidro contendo solução de crescimento. O recipiente foi fechado e houve o controle da temperatura da solução (~95 °C). O processo de crescimento teve duração de 8 h [63].

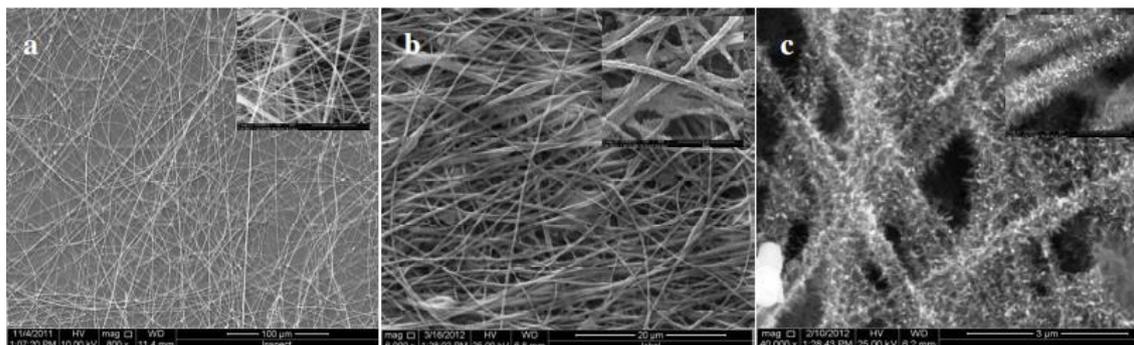


Figura 35 - Microscopia Eletrônica de fibras celulósicas não tecidas submetidas a síntese *in-situ*, por chapa aquecida, de nanopartículas (a) fibra celulósica não tratada (b) fibra celulósica semeada (c) fibra celulósica com nanopartículas crescidas (Fonte Athauda et al: [63].)

Em 2012, o centro sonoquímico da Universidade de Coventry, localizada na Inglaterra, reuniu um grupo de 17 organizações para desenvolver revestimentos antimicrobianos para têxteis, por meio da impregnação de nanopartículas. As pesquisas foram financiadas pelo 7º Programa de Investigação e Desenvolvimento Tecnológico da União Europeia e os estudos publicados mostram que tecidos de algodão impregnados sonoquimicamente com nanopartículas de ZnO apresentam eficaz atividade contra as bactérias *Staphylococcus Aureus* e *Escherichia Coli*, quando comparados com tecidos não tratados. O método desenvolvido por esses pesquisadores trata-se de uma síntese em fase líquida, na qual se faz uso de uma solução de acetato de zinco dissolvida em uma mistura de água e etanol. O ultrassom é utilizado para agitar e aquecer a solução a $\sim 55^\circ\text{C}$. O tecido é imerso nesta mistura e, em seguida, o hidróxido de amônio é adicionado, propiciando as condições necessárias para a formação do revestimento de ZnO [5].

Testes de impregnação de ZnO em seda foram publicados no primeiro semestre de 2013. A técnica desenvolvida tratava-se de um processo de ciclos de imersão alternados, no qual os filamentos de seda são imersos em soluções de hidróxido de potássio e, na sequência, de nitrato de zinco. As soluções são submetidas a ultrassom, visando uma rápida impregnação das nanopartículas formadas na superfície do filamento. O tecido de seda foi submetido a 5, 10 e 15 ciclos, sendo o aumento no número de ciclos o responsável pela melhoria na homogeneidade do revestimento formado [88].

A restrição ao aparecimento de novos tecidos sintéticos, tornou necessário o estudo da modificação superficial de fibras sintéticas [1]. Devido a isso, ainda em 2013, foi avaliada a impregnação de ZnO em poliéster com a finalidade de aumentar as propriedades de proteção UV e diminuir a molhabilidade desse tecido - o poliéster é imerso em uma suspensão de zinco, em forma de óxido, e posteriormente tem seu excesso de líquido removido por compressão. A secagem do tecido é realizada com auxílio de temperatura ~ 110°C. As suspensões de ZnO testadas foram preparadas em metanol (99,8%) nas concentrações de 1%, 3%, 5% e 7% de ZnO. Também foi utilizado o reagente Apretan (Clariant) para garantir a ligação do ZnO nas fibras. A pesquisa mostrou que as suspensões com 3% e 5% de ZnO fornecem ao poliéster propriedades hidrofóbicas e melhorias nas propriedades de absorção da radiação UV, sem prejudicar as características de flexibilidade do material. Sendo assim, foi registrado um aumento no desempenho do tecido, sem perder o conforto em relação ao uso em vestimentas [8].

Um dos métodos mais tradicionais para impregnação de ZnO em tecidos baseia-se na síntese *in-situ* por sementeação e crescimento. Nessa técnica ocorre a sintetização e/ou deposição de nanopartículas sementes sob a superfície do têxtil. As sementes irão atuar como pontos de nucleação, pois a energia de ativação necessária para a reação é significativamente reduzida em suas superfícies. Posteriormente, ocorre o crescimento de nanopartículas devido às reações dos metais precursores, agentes redutores e surfactantes [25] [50][61] [89].

Em 2014, fazendo uso da técnica de síntese *in-situ* por sementeação e crescimento, pesquisadores obtiveram uma amostra de tecido de algodão anti-chamas. No estudo publicado, uma amostra de tecido foi imersa em solução alcoólica, aquecida a 85°C, contendo acetato de zinco por 15 min. Após esse período, adicionou-se Trietilamina à solução – o tecido permaneceu imerso nesta mistura durante 3 horas a fim de criar as estruturas sementes. A fase de crescimento também faz uso de meio líquido para aumentar o tamanho das nanoestruturas. Por isso, após a sua secagem, a amostra de algodão foi colocada em uma nova solução, desta vez por 24 horas, com os precursores contendo nitrato de zinco e HMTA. Esse estudo registrou um percentual de 44,8% em peso de ZnO

aderido às fibras. As nanoestruturas adquiridas apresentam formato de nanobastões e fornecem ao algodão propriedade antichama, como mostra a Figura 36 [11].

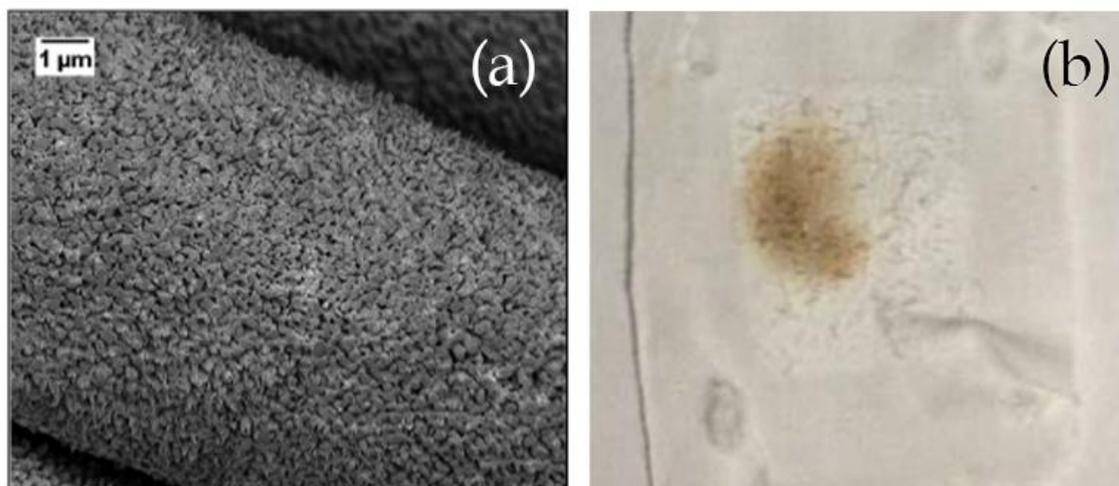


Figura 36 – Microscopia eletrônica de fibras de algodão funcionalizadas para ação anti-chama(a) Fibra de algodão recoberta com nanobastões de ZnO (b) Tecido com efeito anti-chama (Fonte: Athauda et al; 2014 [11])

A síntese *in-situ* de ZnO pelo método de sementeação e crescimento também pode ser utilizada para aumentar a rugosidade das superfícies das fibras, possibilitando um posterior tratamento. Desse modo, desenvolvem-se têxteis com múltiplas funcionalidades, como o tecido de algodão com proteção UV e ação super-hidrofóbica produzidos por meio de uma mistura entre acetato de zinco e hidróxido de sódio dissolvidos em etanol para a formação de sementes no tecido. O crescimento das nanoestruturas é realizado pela imersão do tecido em solução equimolar (0.03M) de nitrato de zinco e HMTA. Após a adesão das nanoestruturas à fibra, o tecido é enxaguado e seco. A síntese de nanopartículas de ZnO garante ao tecido propriedades de proteção UV, porém a característica de hidrofobicidade é adquirida quando o têxtil é colocado em uma solução com *n*-Dodeciltrimetoxisilano (DTMS) e etanol por aproximadamente 24 horas. Durante esse período, o DTMS hidrolisa e reage com o ZnO, formando uma superfície super-hidrofóbica, conforme ilustra a Figura 37[90].

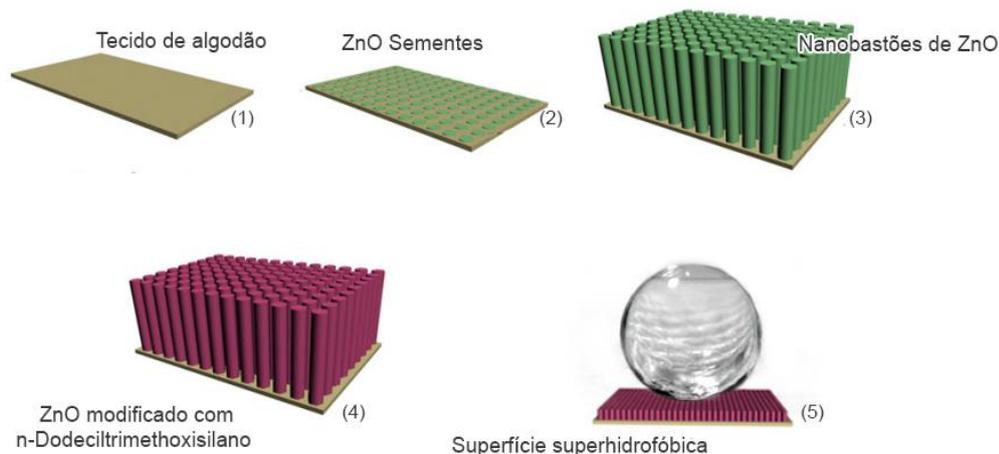


Figura 37 – Modelagem 3D esquemática do processos de fabricação de superfície super-hidrofóbica (1) substrato de algodão (2) sementeação de nanopartículas de ZnO (3) crescimento de nanopartículas de ZnO (4) modificação subsequente de DTMS (Fonte: Xu e Cai, 2008 [90].)

Em 2015, estudo foi publicado sobre crescimento de nanoestruturas de ZnO em tecido condutivo. Nesse estudo, o tecido – composto por filamentos de prata e de nylon – foi imerso em uma solução de sementeação aquecida a 60°C e preparada por meio da dissolução de acetato de zinco e KOH em metanol. Após a secagem do têxtil a 100°C, o material foi imerso em solução aquosa preparada com os precursores de nitrato de zinco e HMTA, para crescimento das nanoestruturas. Esse processo foi repetido três vezes. Os dados publicados (Figura 38) mostram que as nanoestruturas de ZnO formam um recobrimento sobre o tecido condutor, e que o processo de síntese *in-situ* forma partículas com morfologia de nanobastões hexagonais – Figura 38 (d). De acordo com os autores do estudo, o método possibilitou que o têxtil adquirisse ação fotocatalítica por meio da decomposição dos corantes orgânicos usados (azul de metileno e congo vermelho). Além disso, o têxtil passou a atuar como bio-sensor, possibilitando a detecção de pesticidas, além de ação antibacteriana [91].

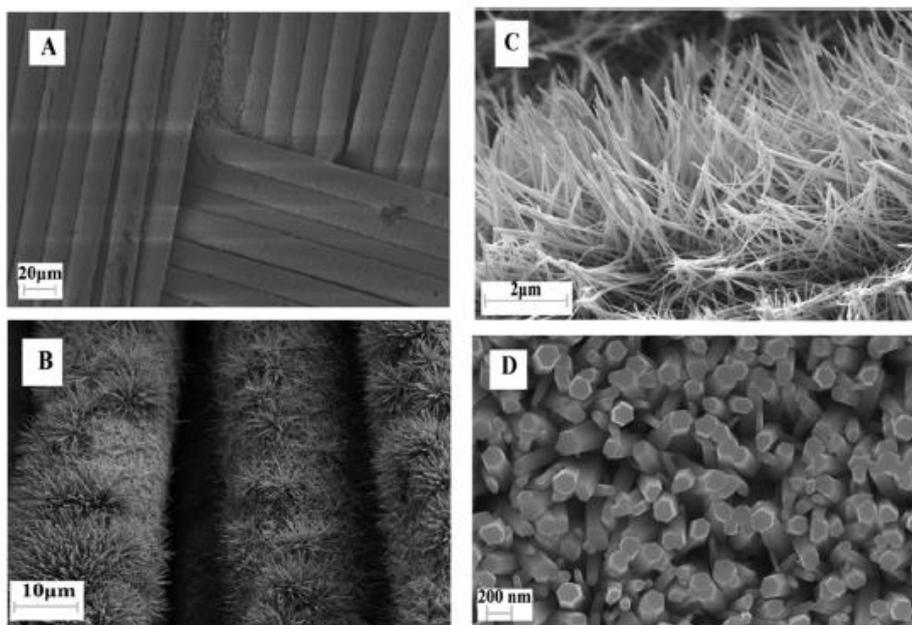


Figura 38 - Microscopia Eletrônica de uma amostra de tecido condutivo, diferentes magnificações
(Fonte: Hatamie et al; 2015 [91])

A pesquisa desenvolvida pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul em 2016, analisou o uso de pontos quânticos (PQs) como sementes no processo de síntese *in-situ* de nanoestruturas de ZnO em tecido de algodão. A solução de sementeção foi preparada por meio da mistura entre as soluções de acetato de zinco e hidróxido de sódio, dissolvidos em álcool isopropílico. Após a mistura, a solução de sementeção foi aquecida até 40°C e o tecido foi imerso pelo intervalo de tempo de 5 minutos. O diâmetro médio dos PQs obtidos no intervalo de tempo determinado foi de aproximadamente 2,98 nm, sendo esse o tamanho da nanoestrutura semente. A etapa de crescimento das nanoestruturas fez uso dos precursores HMTA e nitrato de zinco. Uma alíquota da solução, colocada juntamente com o algodão em um recipiente fechado, é aquecida a 90°C por 3 horas. De acordo com a autora desta pesquisa, o uso de PQs como sementes mostrou-se eficaz para promover o crescimento de nanoestruturas de ZnO. Além disso, as nanoestruturas crescidas por esse método apresentaram boa adesão ao algodão, visto que, após diversos ciclos de lavagens do tecido, o teor de ZnO impregnado ao substrato ainda era elevado[50].

O crescimento de nanoestruturas de ZnO para modificação de tecidos de poliéster, poliamida e poliolefinas foi apresentado em um estudo de 2018 [92]. A pesquisa tinha como objetivo induzir propriedades antibacterianas aos tecidos por meio do crescimento hidrotérmal de sementes de ZnO. Nesse método, os diferentes substratos têxteis foram imersos em uma suspensão de nanopartículas de ZnO durante 30 segundos. A suspensão coloidal continha nanopartículas de ZnO no formato esférico, com um raio de aproximadamente 6nm. Após o tempo estimado, os tecidos foram removidos da suspensão e secos a 90°C. As nanoesferas que ficaram aderidas aos tecidos atuaram como sementes para nucleação das nanoestruturas. Na etapa de crescimento hidrotérmal, os tecidos foram imersos, durante 24 horas, em uma solução com dos reagentes HMTA e nitrato de zinco. Esse processo obteve têxteis com atividade antibacteriana significativa contra bactérias *E.coli* Gram-negativas. A morfologia das partículas formadas pelo método desenvolvido foi de nanoflores, segundo mostra a Figura 39 [92].

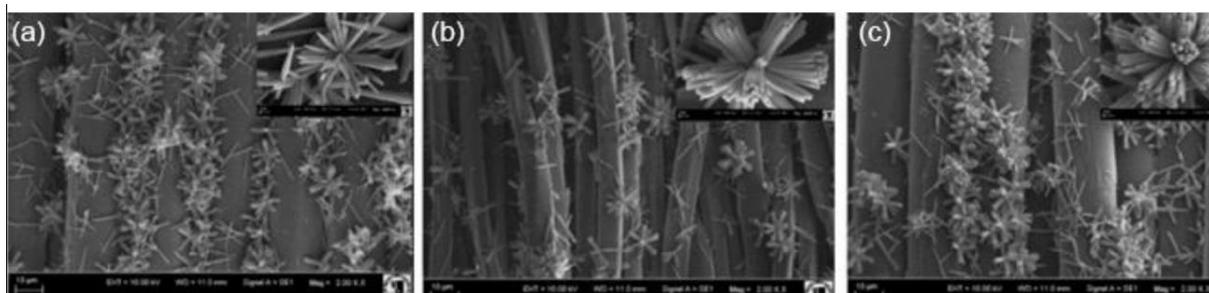


Figura 39 – Microscopia eletrônica de nanoestruturas de ZnO crescidas sobre poliéster (Fonte: Fiedot et al, 2018[92]).

Na maioria das técnicas de funcionalização têxtil, que ocorrem por meio da síntese de nanopartículas, é necessário o tratamento do tecido em solução. Como resultado, há maior quantidade de energia demandada para ocasionar a síntese *in-situ*, pois é preciso tratar um maior volume de materiais. Esta pesquisa de doutorado viabiliza um processo de funcionalização de tecidos, na qual as condições para síntese *in-situ* não necessitam do tratamento da solução precursora de nanopartículas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo pode ser dividido em três etapas, conforme fluxograma (Figura 40)

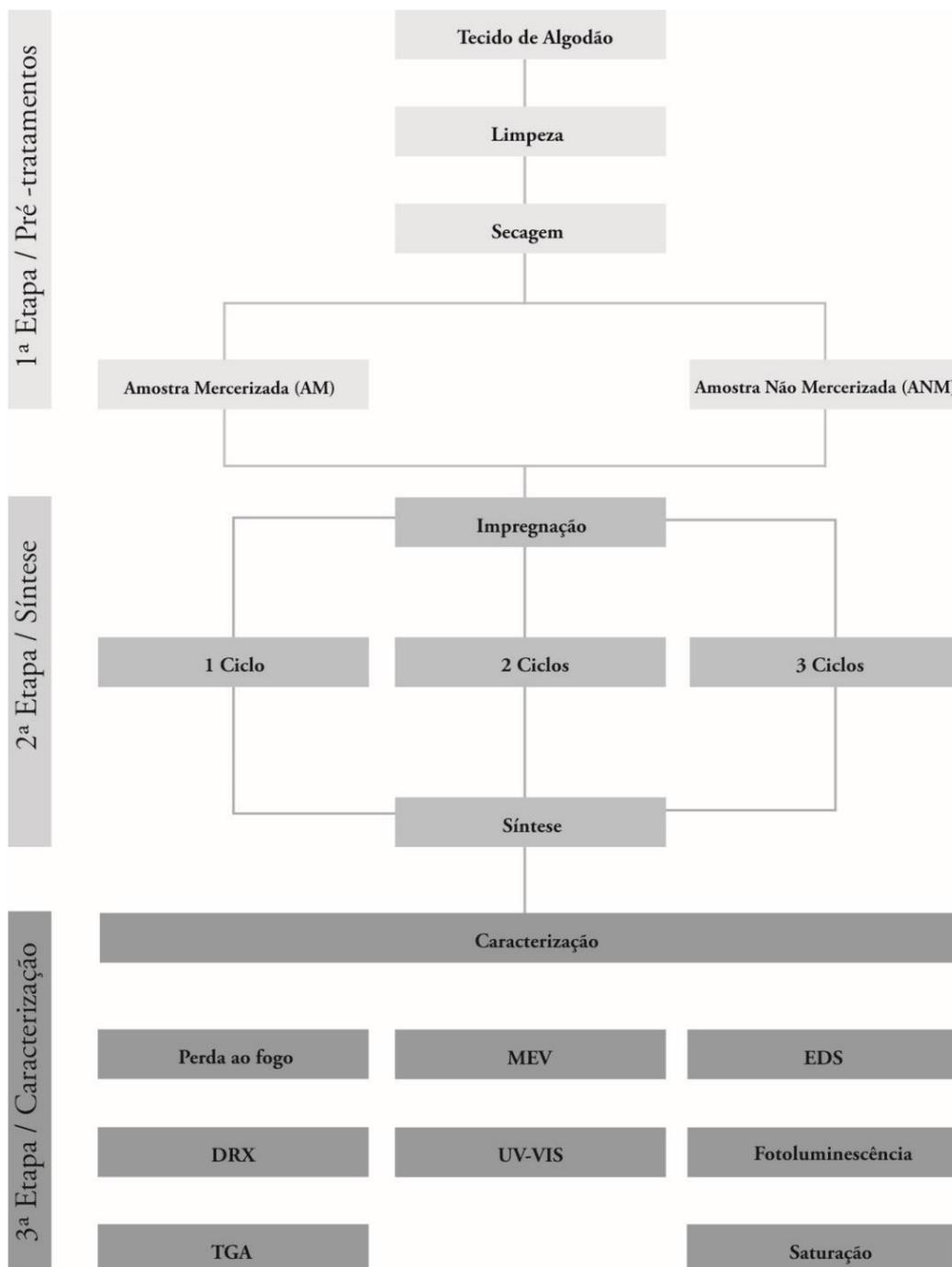


Figura 40 - Fluxograma de atividades (Fonte: Autor)

1ª Etapa - Pré- tratamentos: O tecido de algodão utilizado nesta pesquisa foi adquirido no comércio varejista da cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. O têxtil, de TEX 18, foi cortado em quadrados de 9 cm x 9 cm, e posteriormente lavado em solução composta por NaOH (5,0 g), Triton X-100 (1,5 g) e ácido cítrico (0,75g), dissolvidos em 500 ml de água deionizada. A limpeza teve duração de 1 h em solução aquecida a 80°C, e o processo ocorreu com agitação mecânica. Ao final dessa primeira etapa, as amostras de algodão foram enxaguadas e secas, conforme sugere bibliografia [11].

Antes de dar início ao processo de síntese de nanopartículas de ZnO, as amostras de algodão foram divididas em dois grupos: **Algodão Não Mercerizado (ANM)** e **Algodão Mercerizado (AM)**. As amostras denominadas de **AM** foram submetidas ao processo de mercerização, enquanto que as amostras **ANM** não foram. A solução utilizada para mercerização continha 20% em peso de NaOH, o processo teve a duração de 1h e posteriormente as amostras de tecido de algodão foram enxaguadas e secas em temperatura ambiente.

2ª Etapa - Síntese de nanopartículas de ZnO: A solução impregnada ao algodão para que ocorra a síntese de ZnO teve como precursores nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca Sigma-Aldrich) e hexametilenotetramina (HMTA - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, marca Dinâmica 100-97-0). A concentração ideal dos agentes foi determinada por pré-testes, realizados com as proporções equimolares de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, $0,035 \text{ mol L}^{-1}$, $0,045 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 41). A solução utilizada para dar continuidade a este estudo foi a de maior concentração e estabilidade, **$0,05 \text{ mol L}^{-1}$** . Soluções com concentração superiores a esta se mostraram instáveis, com rápida nucleação de precipitados.

Pré-testes também foram realizados para estipular o período de imersão do tecido em solução. O experimento, denominado de ensaio de saturação (Figura 42), juntamente com os indícios de formação de precipitados na solução (a mesma tornava-se turva após ~1h50min de ensaio) possibilitaram a configuração da metodologia em ciclos. O ciclo é caracterizado pela

sequência de dois processos: imersão da amostra em solução (impregnação) e secagem da amostra (síntese).

O tempo de imersão das amostras foi estipulado em 30 min (Figura 43) e, devido às restrições atribuídas à solução de impregnação (~1h50min), o número máximo de ciclos testados foram 3. Após o período estimado para imersão, as amostras foram retiradas da solução e secas em chapa aquecida a temperaturas próximas a ~80°C, tempo de secagem < 5min.

O precipitado da solução de impregnação, formado após ~1h50min (ao fim do 3 ciclo), foi seco, peneirado em #325 e caracterizado por DRX (Figura 42).

3ª Etapa- Caracterização das amostras produzidas: Para avaliar o efeito do processo de mercerização sobre o algodão, as amostras ANM e AM foram caracterizadas antes do processo de síntese de nanopartículas. As técnicas analíticas utilizadas foram: Difração de raios X (DRX); Microscopia eletrônica de varredura (MEV); Absorção d'água e Fotoluminescência.

Após o processo de síntese de nanopartículas, as amostras (ANM e AM) foram classificadas de acordo com o número de ciclos ao qual foram expostas, conforme mostra a Tabela 5, e caracterizadas por: MEV; Espectroscopia de energia dispersiva (EDS); Espectroscopia UV-VIS e Fotoluminescência.

Tabela 5 - Nomenclatura das amostras conforme os tratamentos submetidos

Classificação	Amostra não mercerizada	Amostra mercerizada
1 ciclo	ANM_1ciclo	AM_1ciclo
2 ciclos	ANM_2ciclos	AM_2ciclos
3 ciclos	ANM_3ciclos	AM_3ciclos

Também foi analisado (image j) as aberturas da trama do tecido. As amostras foram fotografadas em macro com câmera Canon 5D MarkII e lente Canon Macro MP-E 65mm.

4.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1.1. Difração de raios X (DRX)

Na caracterização por meio de difração de raios X, as fases cristalinas presentes nas amostras de tecido de algodão foram identificadas e foi realizada a análise do precipitado formado na solução de impregnação. Esse ensaio fez uso de um difratômetro modelo X'Pert da marca Philips, pertencente ao laboratório de materiais cerâmicos – LACER (UFRGS).

Os parâmetros de varredura da análise foram 5 a 75 graus (2θ) com passo de $0,05^\circ$ e tempo por passo de 1s. O equipamento emprega radiação $K\alpha$ de um tubo com ânodo de cobre, e foi operado a 40 kV e 40 mA.

As fases foram identificadas qualitativamente com auxílio do software X'Pert HighScore por meio da comparação entre os difratogramas obtidos e os difratogramas de referências catalogados no programa.

4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas deste trabalho foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados foram JEOL JSM 6060 e o Zeiss Auriga. As amostras analisadas foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro através do processo *sputtering*, pois desse modo é possível aumentar a condutibilidade elétrica da superfície da amostra.

O microscópio JEOL-JSM 6060 opera em tensão de 0,1 a 30kV e durante os ensaios foram utilizadas as tensões de 8 – 10kV. Esse microscópio pode ser utilizado em observações convencionais de imagem com elétrons secundários (SEI).

O microscópio Zeiss Auriga trabalha com processo de varredura do tipo *Crossbeam*. Esse equipamento é composto por duas colunas, uma de elétrons do tipo Field Emission Gun (FEG) e

outra de íons focalizados (FIB). Este MEV opera em tensões de 0.1 a 30 kV e a fonte de elétrons do tipo FEG proporciona uma melhor qualidade de imagem quando comparada com as fontes de filamento convencionais.

4.1.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O microscópio Zeiss Auriga está equipado com detectores de elétrons secundários de câmara e InLens, detector de elétrons retroespalhados em altos ângulos (EsB), e detector de raios-X característicos (EDS). O sistema de EDS possibilitou a detecção da composição química e o equipamento utilizado também permitiu fazer um mapeamento químico da amostra analisada.

4.1.4. Espectroscopia UV-VIS

A análise de espectroscopia UV-Vis foi realizada usando um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies, modelo Cary 5000 equipado com uma esfera integradora (modelo external DRA 2500). As amostras foram avaliadas em um intervalo de comprimento de onda de 200 nm a 400 nm. Os dados obtidos foram utilizados nos cálculos de fator de proteção, percentual de bloqueio UV-A e UV-B e percentual de luz absorvida. Os ensaios seguiram a norma AATCC Test Method 183-2004 (transmissão ou bloqueio de radiação ultravioleta ponderada eritemicamente através de tecidos). Nesse ensaio, determina-se que as medidas de transmitância difusa sejam obtidas em um espectrofotômetro UV-Vis equipado com esfera integradora.

Cálculo do Fator de Proteção

Para o cálculo do Fator de Proteção, utiliza-se uma média entre as leituras de transmitância espectral de três pontos de análise de uma mesma amostra. Nessas três medidas, a luz atinge a amostra em incidência normal (luz incidindo a 90° com respeito à superfície da amostra). A cada ponto medido, a amostra é rotacionada por um ângulo de 45° com respeito à orientação do feixe de luz incidente, ou seja, na medida do primeiro ponto considera-se como posição 0°, depois a amostra sofre uma rotação de 45° (ponto 2) e finalmente mais uma rotação de 45° (ponto 3). A equação 9 foi utilizada para o cálculo do Fator de Proteção.

$$UPF = \frac{\sum_{280nm}^{400nm} E\lambda \times S\lambda \times \Delta\lambda}{\sum_{280nm}^{400nm} E\lambda \times S\lambda \times T\lambda \times \Delta\lambda}$$

(Equação 9)

Onde:

$E\lambda$ = Eficiência espectral eritemática relativa (Tabela 6)

$S\lambda$ = Distribuição espectral da radiação (Tabela 7)

$T\lambda$ = Transmissão espectral do têxtil

$\Delta\lambda$ = Amplitude da faixa em nm

λ = Comprimento de onda em nm

Tabela 6 - Tabela de Função de Eficácia Eritemal Relativa (Eλ)

nm	response	nm	response	nm	response
280	1.00e+00	320	8.55e-03	360	4.84e-04
282	1.00e+00	322	5.55e-03	362	4.52e-04
284	1.00e+00	324	3.60e-03	364	4.22e-04
286	1.00e+00	326	2.33e-03	366	3.94e-04
288	1.00e+00	328	1.51e-03	368	3.67e-04
290	1.00e+00	330	1.36e-03	370	3.43e-04
292	1.00e+00	332	1.27e-03	372	3.20e-04
294	1.00e+00	334	1.19e-03	374	2.99e-04
296	1.00e+00	336	1.11e-03	376	2.79e-04
298	1.00e+00	338	1.04e-03	378	2.60e-04
300	6.49e-01	340	9.66e-04	380	2.43e-04
302	4.21e-01	342	9.02e-04	382	2.26e-04
304	2.73e-01	344	8.41e-04	384	2.11e-04
306	1.77e-01	346	7.85e-04	386	1.97e-04
308	1.15e-01	348	7.33e-04	388	1.84e-04
310	7.45e-02	350	6.84e-04	390	1.72e-04
312	4.83e-02	352	6.38e-04	392	1.60e-04
314	3.13e-02	354	5.96e-04	394	1.50e-04
316	2.03e-02	356	5.56e-04	396	1.40e-04
318	1.32e-02	358	5.19e-04	398	1.30e-04
				400	1.22e-04

Fonte: AATCC Test Method 183-2004 - *Transmittance or Blocking of erythemally Weighted Ultraviolet Radiation through Fabrics*

Tabela 7 - Irradiação do espectro solar ao meio dia, 3 de julho, luz solar, Albuquerque, NM

nm	W/cm ² /nm	nm	W/cm ² /nm	nm	W/cm ² /nm
280	4.12e-11	320	3.14e-05	360	5.64e-05
282	2.37e-11	322	3.32e-05	362	6.00e-05
284	3.14e-11	324	3.61e-05	364	6.48e-05
286	4.06e-11	326	4.45e-05	366	7.18e-05
288	6.47e-11	328	5.01e-05	368	7.62e-05
290	3.09e-10	330	5.32e-05	370	7.66e-05
292	2.85e-09	332	5.33e-05	372	7.50e-05
294	2.92e-08	334	5.23e-05	374	6.61e-05
296	1.28e-07	336	5.04e-05	376	6.66e-05
298	3.37e-07	338	4.99e-05	378	7.46e-05
300	8.64e-07	340	5.39e-05	380	7.54e-05
302	2.36e-06	342	5.59e-05	382	6.42e-05
304	4.35e-06	344	5.35e-05	384	5.85e-05
306	7.19e-06	346	5.34e-05	386	6.26e-05
308	9.68e-06	348	5.37e-05	388	6.72e-05
310	1.34e-05	350	5.59e-05	390	7.57e-05
312	1.75e-05	352	5.89e-05	392	7.16e-05
314	2.13e-05	354	6.13e-05	394	6.55e-05
316	2.43e-05	356	6.06e-05	396	6.81e-05
318	2.79e-05	358	5.38e-05	398	8.01e-05
				400	1.01e-04

Fonte: AATCC Test Method 183-2004 - *Transmittance or Blocking of erythemally Weighted Ultraviolet Radiation through Fabrics*

▪ Cálculo do percentual de Bloqueio dos Raios UV-A e UV-B

Para o cálculo do percentual de bloqueio dos raios UV-A (315 nm a 400 nm) utilizou-se a equação 10, enquanto que para o cálculo de bloqueio dos raios UV-B (280 nm a 315 nm) utilizou-se a equação 11. Os dados obtidos nos cálculos das equações citadas forneceram os valores da transmitância ultravioleta média, permitindo por meio das equações (12) e (13) calcular o valor do Percentual de Bloqueio de Raios UV-A e UV-B.

$$T(UV - A) = \frac{\sum_{315nm}^{400nm} T\lambda \times \Delta\lambda}{\sum_{315nm}^{400nm} \Delta\lambda}$$

(Equação 10)

$$T(UV - B) = \frac{\sum_{280nm}^{315nm} T\lambda \times \Delta\lambda}{\sum_{280nm}^{315nm} \Delta\lambda}$$

(Equação 11)

$$100 \% - T(UV - A)$$

(Equação 12)

$$100 \% - T(UV - B)$$

(Equação 13)

Onde:

$T\lambda$ = Transmissão espectral do têxtil

$\Delta\lambda$ = Amplitude da faixa em nm

λ = Comprimento de onda em nm

▪ Cálculo do percentual de luz absorvida pelo material

O percentual de luz absorvida pelo material foi calculado após a obtenção dos valores de transmitância (T) e refletância (R) totais do material. Ou seja, nas medidas utilizando o espectrofotômetro CARY com esfera integradora, são obtidas a soma das partes difusa e especular da luz que são refletidas pelo material, assim como as que são transmitidas através do material. O cálculo considera que a soma da Transmitância, Refletância e Absortância de uma amostra é igual a 100%, o qual corresponde à intensidade de luz incidente sobre a amostra. Então, se dois dos fatores forem medidos experimentalmente e subtraídos destes 100%, obtém-se o fator não medido, no caso a Absortância (percentual de luz absorvida pela amostra da radiação incidente), conforme equação 14.

$$\%Abs = 100\% - \%T - \%R$$

(Equação 14)

4.1.5. Fotoluminescência

A análise de fotoluminescência foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O estudo foi realizado em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC em uma faixa espectral de 300-700 nm com um suporte para amostras sólidas, utilizando comprimentos de onda de excitação de 220-400 nm em passos de 30 nm. Fendas de Excitação/Emissão de 3.0 nm/3.0 nm foram aplicadas. Todas as medidas foram realizadas a 25°C.

4.1.6. Software Image J

O ImageJ é um software para processamento e análise de imagens, em linguagem Java, que vem sendo bastante utilizado como ferramenta na caracterização micro estrutural. O programa foi configurado para auxiliar na obtenção de medidas, para isso utilizou-se das mesmas escalas das imagens de microscopia (painel *Analyze - set scale*).

4.2. PRÉ-TESTES PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS METODOLÓGICOS

4.2.1. Definição dos parâmetros da solução de impregnação

Para avaliar a estabilidade da solução, ou seja, se haveria no decorrer do processo de síntese algum processo de precipitação ou aglomeração das nanopartículas do óxido de zinco, foi realizada uma medida da variação da transmitância de luz no período de 1h (comprimento de onda de 550 nm), como mostrado na Figura 41.

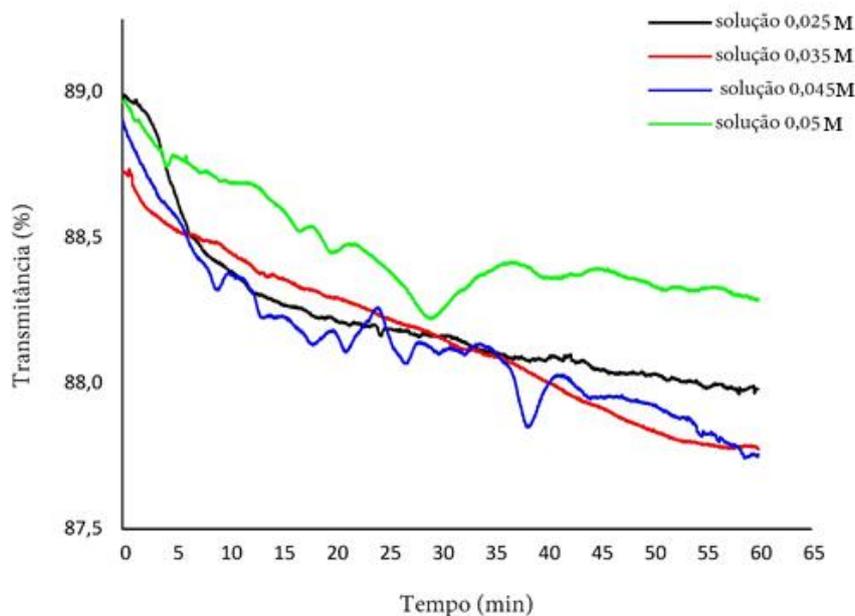


Figura 41 - Análise da solução de impregnação: medida da Transmitância de luz

O resultado obtido mostra que no decorrer do ensaio há uma tendência na redução de transmitância, a qual pode estar relacionada ao aumento na aglomeração das nanopartículas. Das quatro amostras testadas, a solução de 0,05 M apresenta menor tendência na redução, razão pelo qual esta concentração foi a escolhida para dar sequência aos estudos de impregnação de ZnO em tecidos.

O precipitado da solução de 0,05 M utilizada para impregnação foi analisado por difração de raios X, conforme mostra a Figura 42. O difratograma do pó apresenta picos de difração em 2θ de 31,55°, 34,24° e 36,03°, 47,27°, 56,33°, 62,70°, 66,20° e 68,88°, característicos de ZnO em fase wurtzita (PDF 36-1451).

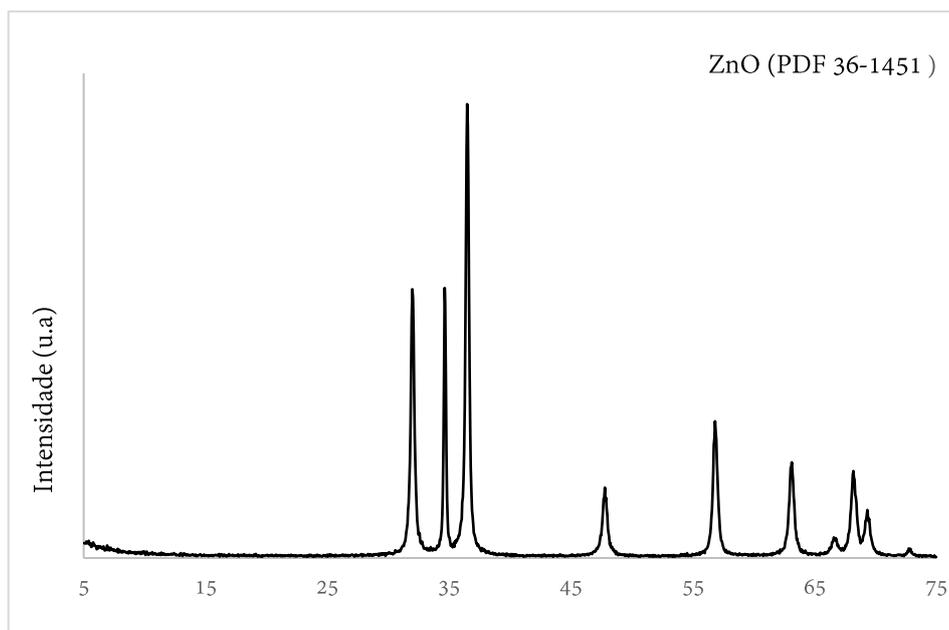


Figura 42 - Difratograma do pó resultante da síntese de impregnação das fases cristalográficas características de ZnO

4.2.2. Determinação do tempo de imersão do tecido em solução

O ensaio de saturação teve como objetivo a determinação da quantidade de água absorvida pelo tecido em função do tempo. Esse ensaio, baseado no princípio de Arquimedes, mediu a massa das amostras a seco e a sua variação durante o período de imersão em água. O experimento, realizado em triplicata, teve os dados de variação de massa registrados em intervalos de 5 min., até que não ocorressem mais variações. O procedimento faz uso de uma balança e de um dispositivo especial, conforme ilustra a Figura 43.

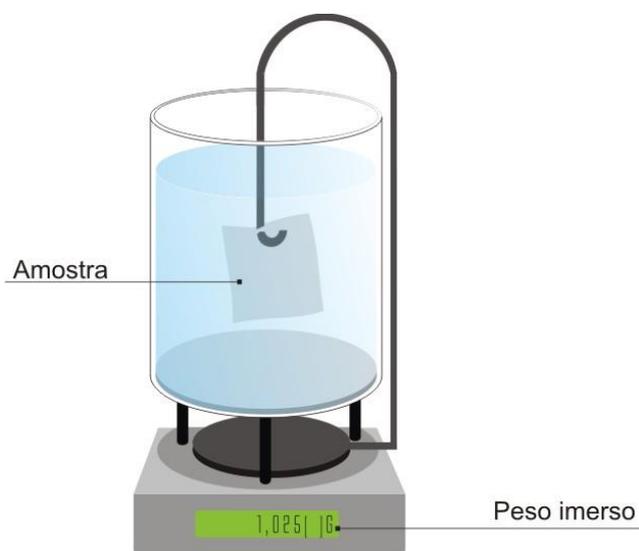


Figura 43 - Ilustração esquemática mostrando o ensaio de saturação (Fonte: Autor)

Conforme os dados obtidos por triplicata, Figura 44, o tecido de algodão limpo (ANM) não apresenta variações de massa após ~25min. No entanto, por se tratar de um material de origem natural, que pode apresentar pequenas variações em sua estrutura e morfologia, foi acrescido ao tempo de imersão uma margem de 5min.

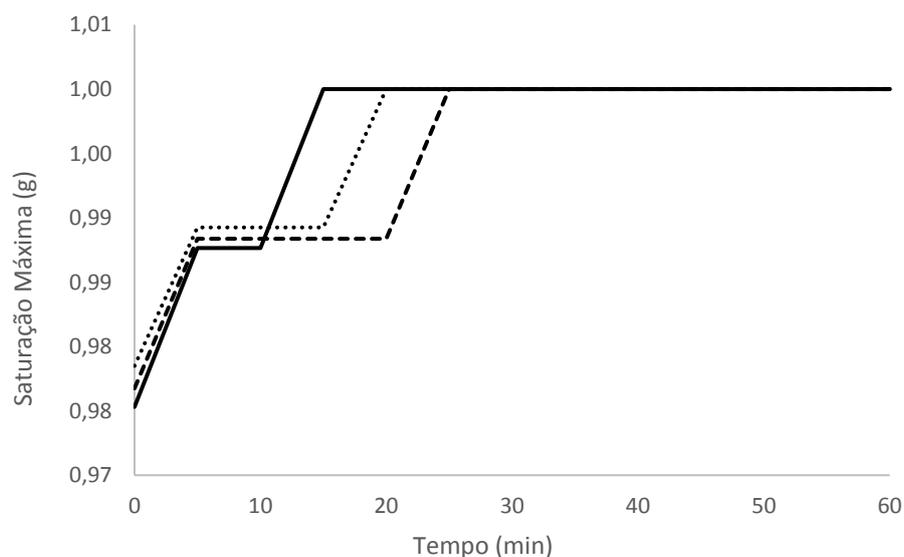


Figura 44 - Ensaio de saturação: determinação do tempo de imersão do algodão em solução

4.2.3. Avaliação do teor de ZnO impregnado ao tecido

Para estabelecer os parâmetros do ensaio de perda ao fogo foi necessário avaliar a perda de massa da amostra de algodão em função da temperatura. Para isso, a análise termogravimétrica (ATG) foi utilizada. Neste ensaio, o equipamento usado (Mettler Toledo, modelo TG/SDTA 851e) pertence ao laboratório de materiais cerâmicos – LACER (UFRGS) e os parâmetros de analíticos foram: temperatura até 1000°C, taxa de aquecimento de 5°C/min. e atmosfera de ar sintético.

A curva de ATG do algodão, Figura 45, apresenta perda de massa abrupta ~96,7% entre as temperaturas de 300° a 800°C, referente à degradação contínua da celulose. Segundo a bibliografia a decomposição térmica do algodão pode ser dividida em três estágios [93][94][95].

No primeiro estágio, em temperaturas inferiores a 100°C, há uma perda de massa de ~5,0%, na qual ocorre a evaporação da água adsorvida nas fibras. Próximo a 300°C, inicia-se o segundo estágio, relacionada à decomposição das unidades de glicose para formação de carvão e produtos voláteis. O último estágio, que ocorre nas temperaturas próximas a 500°C, refere-se à oxidação completa do resíduo de carvão

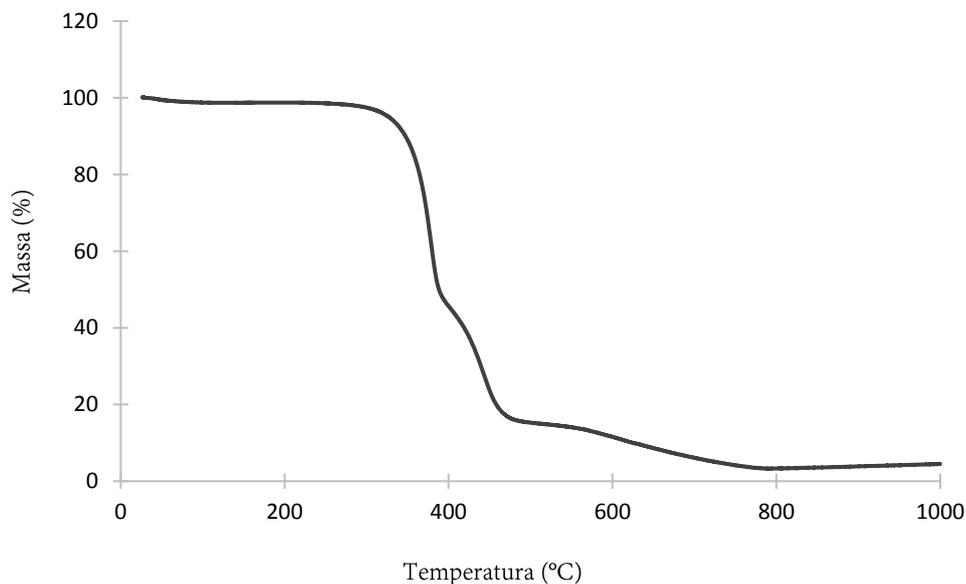


Figura 45 – Curva de degradação térmica da amostra de algodão (ANM)

Com base nos dados da curva TG o ensaio de perda ao fogo foi conduzido até 900°C, temperatura esta, a partir da qual, não ocorre variação de massa para a amostra de algodão. Os parâmetros estabelecidos para queima seguiram patamar de 900°C (50 minutos) e taxa de aquecimento de 5°C/min. Os cadinhos utilizados foram, a cada ensaio, previamente calcinados para a remoção resíduos.

A massa das amostras foi adquirida pela diferença entre os valores pesados dos cadinhos vazios e dos cadinhos com tecido. Enquanto que teor de ZnO impregnado foi calculado pela diferença entre os valores de massa antes e após a queima do algodão.

Os resultados de perda ao fogo que compõem este estudo são uma média entre os valores de massa, decorrentes de ensaios feitos em triplicata. Os valores de ANM e AM foram subtraídos das suas respectivas impregnadas (1, 2 e 3 ciclos) As informações adquiridas foram utilizadas para determinar a quantidade de ZnO nas amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO TECIDO DE ALGODÃO

O difratograma das amostras AM e ANM, é apresentado na Figura 46. Conforme os resultados obtidos, ambas as amostras apresentam picos de difração em $2\theta = 14,7^\circ - 16,4^\circ - 22,7^\circ$ e $34,6^\circ$ característicos de celulose I, atribuídos aos planos cristalográficos 110, 101, 002 e 004 [36][96][97].

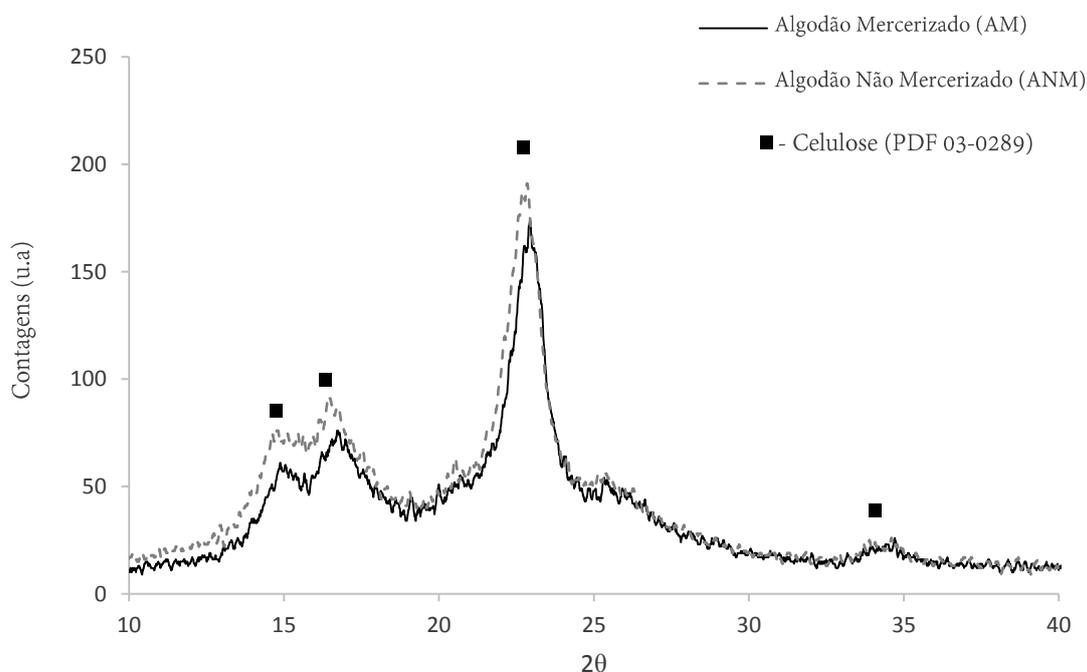


Figura 46 – Difratograma comparativo entre as das amostras ANM e AM: influência do processo de mercerização sobre a intensidade dos picos de difração

Infere-se pela Figura 46, uma redução na intensidade dos picos de difração AM quando comparada com ANM, fato relacionado com o tratamento de mercerização. Quando o algodão é exposto a uma solução de NaOH (concentração de ~20% em peso) ocorre a transformação da celulose em até cinco tipos de Na-celulose - fases intermediárias entre as celuloses I e II. Na formação da Na-Celulose, os cátions de Na^+ formam ligações polares com o oxigênio da molécula

de celulose, ocorrendo o afastamento entre as cadeias vizinhas e com isso, a redução da cristalinidade do algodão [96][98].

No processo de mercerização, na interação entre a celulose e o Na^+ , concomitante com o afastamento das cadeias vizinhas, ocorre um inchaço nas fibras de algodão. Isso porque o Na^+ interage com a água formando uma estrutura *cluster*, e a transporta até ocorrer a sua interação com a celulose. Após a formação da Na-Celulose, a água transportada pelo íon permanece entre as cadeias, ocasionando um inchaço nas fibras. Esse mecanismo pode ser evidenciado na microscopia eletrônica de varredura, no qual as amostras AM e ANM apresentam diferentes morfologias (Figura 47) [37], [99] [100].

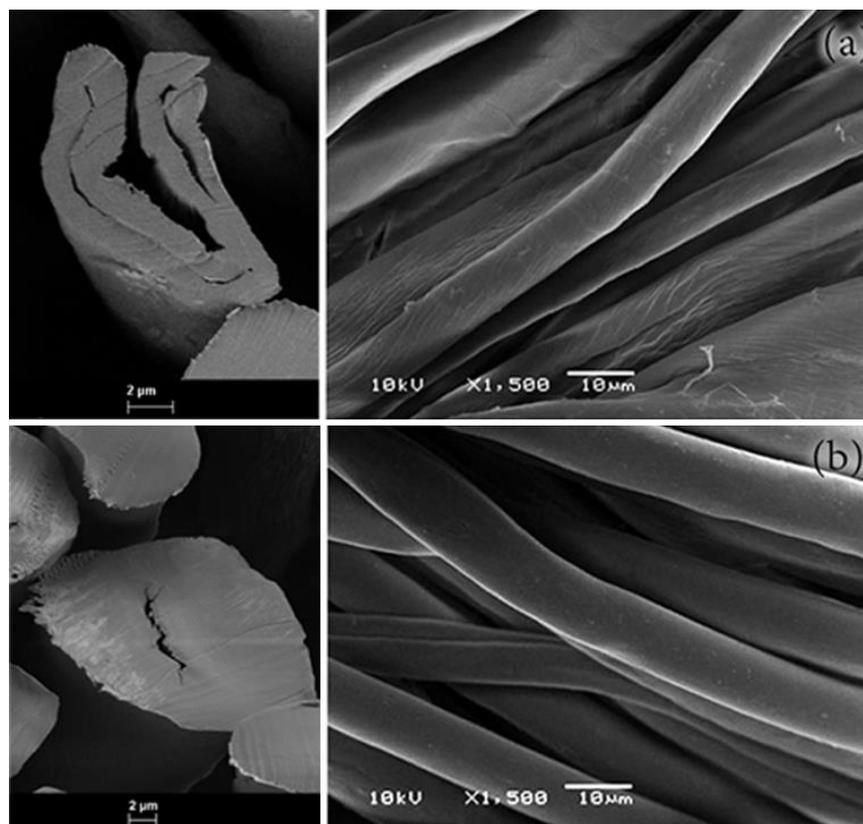


Figura 47 – Microscopia eletrônica: Influência do processo de mercerização sobre a morfologia das fibras de algodão (a) ANM –fibra com covoluções e morfologia “bone dog” em secção transversal (b) AM –fibra sem convoluções, formato tubular e com evidente inchaço em secção transversal

Conforme microscopia (Figura 47 (a)) as fibras da amostra ANM apresentam torções ao longo do seu comprimento (convoluções) e morfologia “bone dog”, em secção transversal. As convoluções são consequência natural do colapso na estrutura helicoidal da fibra, e ocorrem após a secagem do lúmen, isto indica que a amostra, ANM, foi tecida com fibras maduras. Na imagem também é aparente a presença de fibrilas na camada externa [28].

A Figura 47 (b) mostra a morfologia das fibras de AM que, devido à exposição ao NaOH, perderam suas convoluções e assumiram, em secção transversal, formato oval. A mudança provocada pelo processo de mercerização altera, de modo irreversível, as propriedades de absorção, reatividade, estabilidade dimensional e brilho. Isso ocorre devido a um aumento das regiões amorfas e da disponibilidade de grupos de OH⁻ nas fibras [36] [71] [72]. A alteração no comportamento de absorção é apresentada na Figura 48.

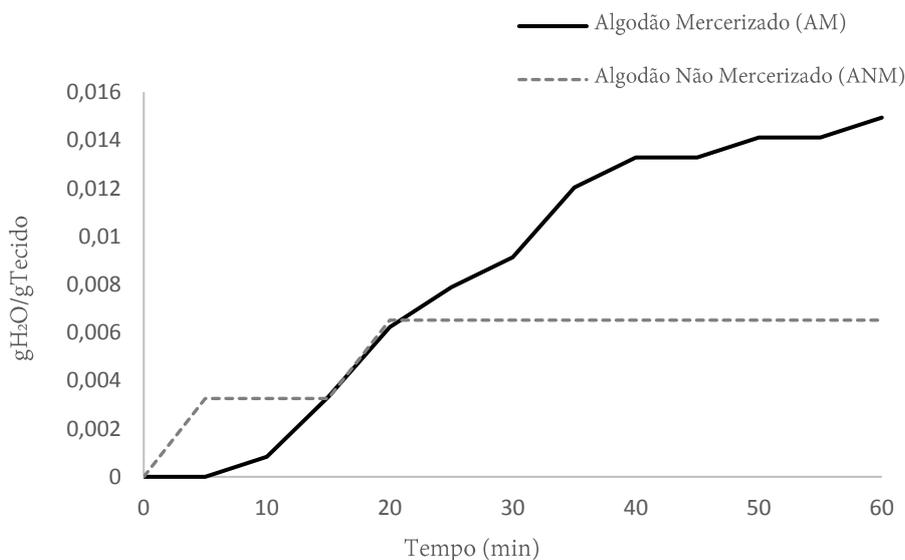


Figura 48 – Influencia do processo de mercerização sobre as propriedades de absorção d’água: Comparação entre as curvas das amostras ANM (antes do processo) e AM (após o processo)

Infere-se pela Figura 48 que a amostra ANM atingiu seu ponto máximo de absorção em ~20min, enquanto a amostra AM manteve sua absorção crescente. O aumento na capacidade de absorção d’ água para AM é justificado pela redução das regiões cristalinas na estrutura das fibras.

Um dos propósitos da mercerização é melhorar a afinidade entre as fibras e os corantes de tingimento, o processo favorece o aumento das regiões amorfas que facilitam a penetração e difusão do corante para o interior da fibra [101] Por se tratar de material natural, algodão, pequenas variações na capacidade de absorção d'água podem ocorrer de amostra para amostra.

A análise de fotoluminescência, realizada no comprimento de onda de 370nm, Figura 49, mostra picos de emissão em ~442 e ~467 nm para ambas as amostras. De acordo com os resultados apresentados na Figura 49, AM possui maior intensidade de emissão de luz em ~442nm e formação mais acentuada do pico de emissão ~467nm, quando comparada com ANM. Uma das causas possíveis para este fenômeno pode estar relacionada com a redução das regiões cristalinas nas fibras celulósicas, decorrente do processo de mercerização [102]. Ao se integrar as curvas de fotoluminescência das amostras constata-se um aumento de aproximadamente 5% na área de AM em relação a ANM.

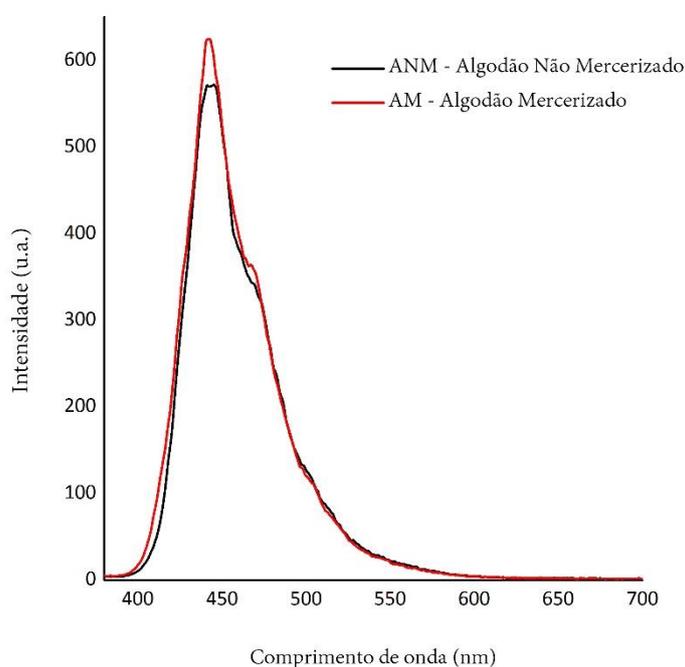


Figura 49 - Espectros de fotoluminescência das amostras de algodão ANM e AM

5.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DE ZnO

O teor de ZnO impregnado nas amostras de ANM e AM, em relação à variação de número de ciclos testados, é apresentado na Figura 50. Conforme os dados obtidos, e se tratando de ciclos correspondentes, as amostras de AM apresentam maior quantidade de ZnO impregnado quando comparadas com as amostras ANM. No entanto, quando avalia-se amostras de 1 e 3 ciclos, há um aumento de aprox. 11,76% em peso de ZnO impregnado a de 3 ciclos (amostra ANM).

O resultado da Figura 50 está de acordo com os dados exibidos na Figura 48, ao qual foi mostrado que o processo de mercerização aumenta a capacidade de absorção d'água do algodão, devido a redução das regiões cristalinas na estrutura das fibras, o que pode facilitar a penetração da solução de impregnação para o interior da fibra. Entre os fatores que propiciam a melhoria na capacidade de absorção está o rompimento das interações entre as cadeias de celulose, levando a um aumento na distância intermolecular, e a maior disponibilidade de grupos de OH⁻ na cadeia [71] [72] [101].

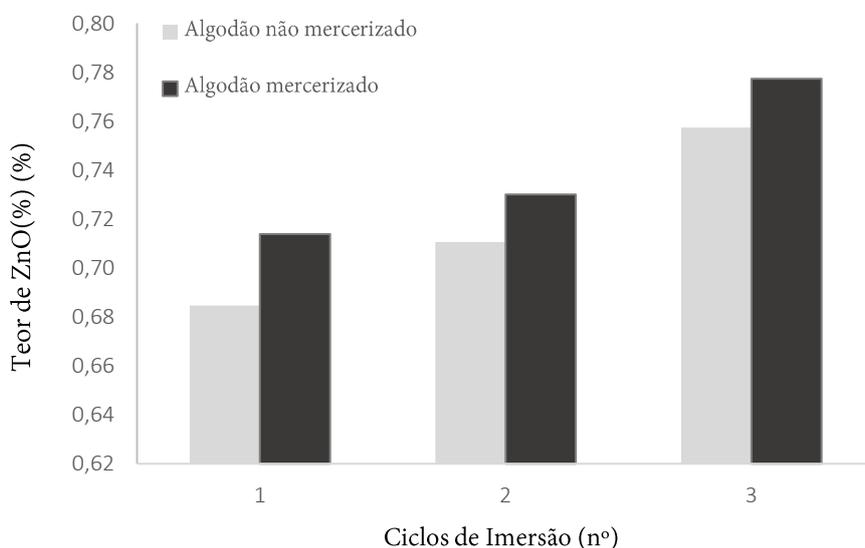


Figura 50- Ensaio de perda ao fogo: Teor de ZnO impregnado nas amostras de algodão não mercerizado (ANM) e de algodão mercerizado (AM)

As imagens de microscopia eletrônica, apresentadas na Figura 511, mostram a formação de nanoestruturas sobre a superfície das fibras, em relação ao número de ciclos testados.

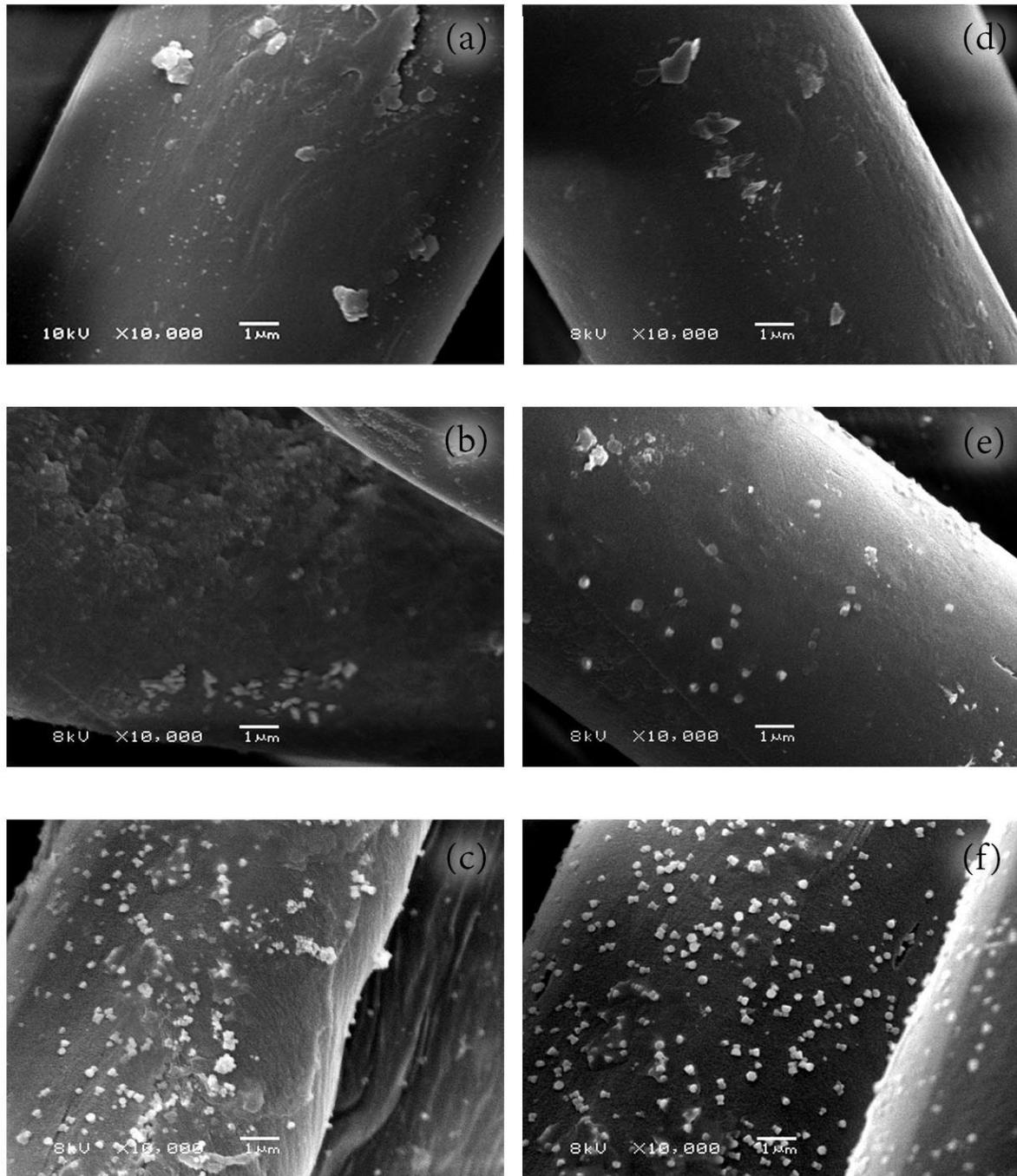


Figura 51- Imagens de microscopia eletrônica das amostras ANM e AM em relação ao número de ciclos de exposição (a) ANM submetida a 1 ciclo (b) ANM submetida a 2 ciclos (c) ANM submetida a 3 ciclos (d) AM submetida a 1 ciclo (e) AM submetida a 2 ciclos (f) AM submetida a 3 ciclos

Conforme as imagens (a) e (d) na Figura 51, diminutos pontos e algumas estruturas irregulares, com dimensão de $\sim 1\mu\text{m}$, são mostradas na superfície das fibras ANM e AM de 1 ciclo. As amostras submetidas a 2 ciclos, retratadas pelas microscopias (b) e (e) na Figura 51, começam a apresentar indícios da formação, por síntese *in situ*, de nanoestruturas. Ainda na mesma figura as imagens (c) e (f), respectivamente ANM e AM 3 ciclos, mostram nanopartículas distribuídas de modo homogêneo sobre a superfície das fibras de ambas as amostras.

De acordo com a Figura 51, o aumento no número de ciclos torna evidente a existência de nanopartículas sintetizadas sobre o algodão. Infere-se pela Figura 52, que estas nanoestruturas apresentam morfologia hexagonal, característica de ZnO, fase cristalina wurtzita.[11]. A imagem (b) na Figura 51 mostra a região da fibra e as partículas que foram analisadas, no qual identificou-se que as nanoestruturas apresentam diâmetro médio entre ~ 100 a 200nm , medidas obtidas com o auxílio do software Image J.

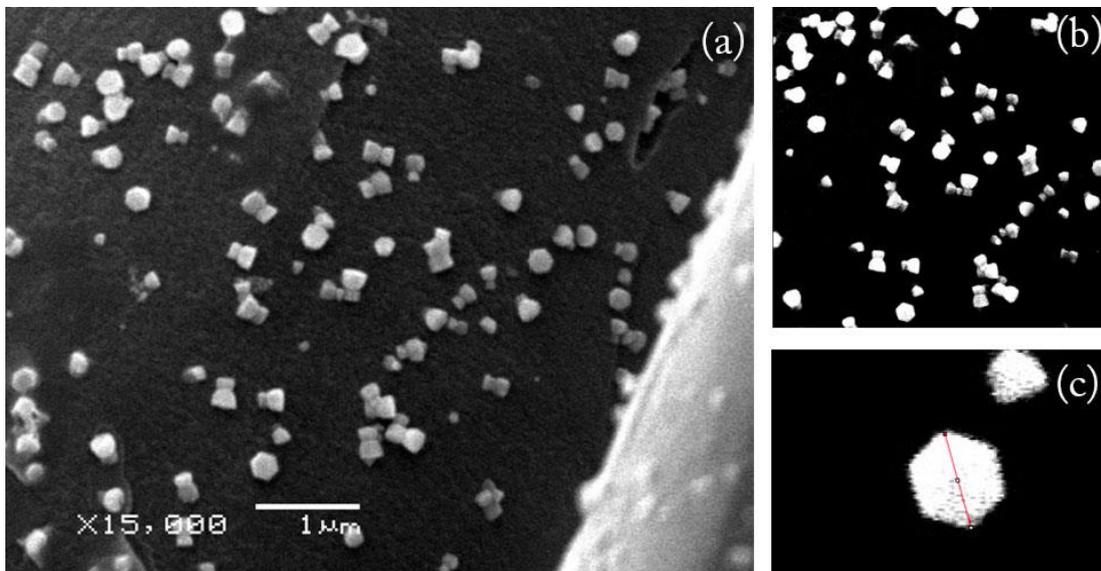


Figura 52 – Imagens de microscopia eletrônica, amostra AM 3ciclos, análise em software em Image J (a) microscopia com ampliação de 15k (b) região da fibra analisada (c) medida do diâmetro de uma nanopartícula

Devido ao maior teor de ZnO impregnado a AM, submetida a 3 ciclos, esta amostra foi analisada por microscópio eletrônico (FEG) acoplado com detector de raios X (EDS). A imagem obtida em FEG, Figura 53 (a), mostra a existência de nanoestruturas com diâmetro inferiores a 60 nm, e morfologia semelhante a nanoplacas. A análise química realizada por EDS, Figura 53 (b) mostra a presença dos elementos carbono, oxigênio e zinco.

A molécula de celulose possui, essencialmente, em sua constituição os elementos químicos carbono e oxigênio [28]. Por esta razão, o espectro detectado para elemento zinco corrobora para que as nanopartículas sintetizadas sobre a amostra sejam de ZnO.

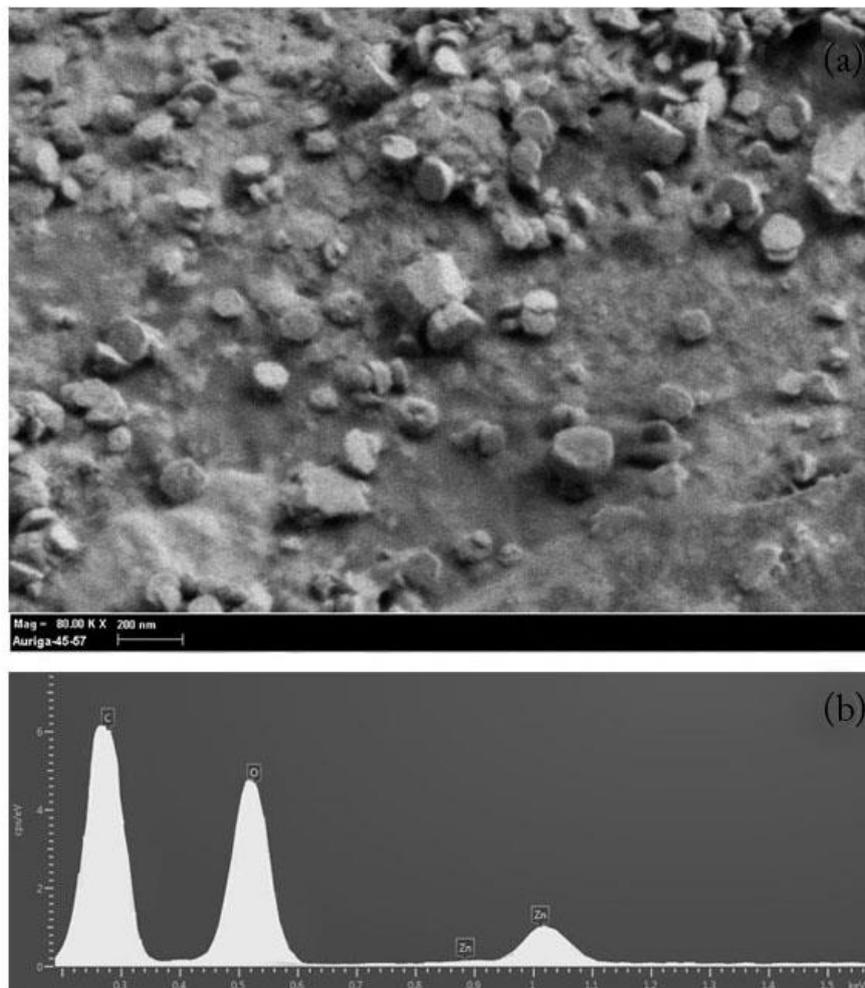


Figura 53 – Imagem de microscopia FEG com detector de raios γ (EDS) amostra AM 3 ciclos (a) nanoestruturas sintetizadas sobre a fibra (b) espectro de EDS da superfície.

A amostra de algodão mercerizado (AM 3ciclos) também teve o seu mapeamento químico efetuado. O resultado desta análise, apresentado na Figura 54, mostra a distribuição dos elementos sobre a superfície das fibras

A imagem (a), na Figura 54, mostra a região no qual o mapeamento químico foi realizado. A presença homogênea e abundante dos elementos que compõem as fibras celulósicas, carbono e oxigênio é apresentada nas imagens (b) e (c) da mesma figura. O alto índice de oxigênio registrado pela análise química, Figura 544 (c), pode estar relacionado tanto com a estrutura de celulose quanto com a estrutura de ZnO [103]. O mapeamento químico do zinco é apresentado pela Figura 54 (d) e, conforme a imagem obtida, o elemento encontra-se distribuído de modo homogêneo sobre o conjunto de fibras, porém em menor quantidade que os demais elementos.

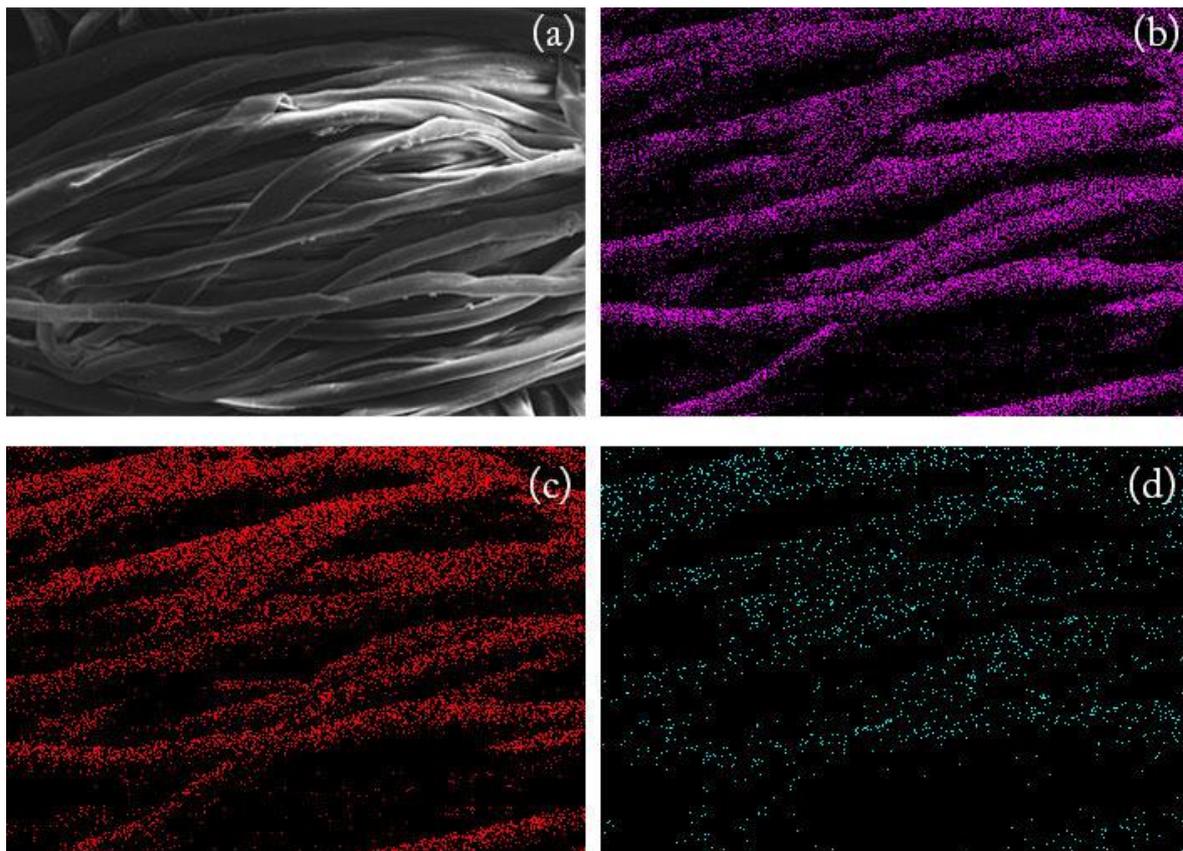


Figura 54 - Mapa químico de uma amostra ANM de 3 ciclos (a) micrografia (b) mapa químico obtido por EDS elemento carbono (c) elemento oxigênio (d) elemento zinco

A Figura 55 apresenta os espectros de absorvância (margem de erro <1) das amostras ANM tratadas por 1, 2 e 3 ciclos, nos comprimentos de onda entre 200 a 400 nm. Infere-se pela Figura 55 que as amostras submetidas a síntese *in-situ*, independentemente do número de ciclos a que foram expostas, apresentam um aumento de absorvância, de ~80%, na faixa entre 200 a 240 nm. Ao se integrar a curva de absorvância, entre as amostras tratadas, constata-se um aumento de 11,4 % na área de AMN 2ciclos em relação à área da amostra de 1ciclo. O mesmo comportamento ocorre ao se integrar as áreas entre as amostras AMN 1 e 3ciclos, porém o percentual de aumento é de 11,7%.

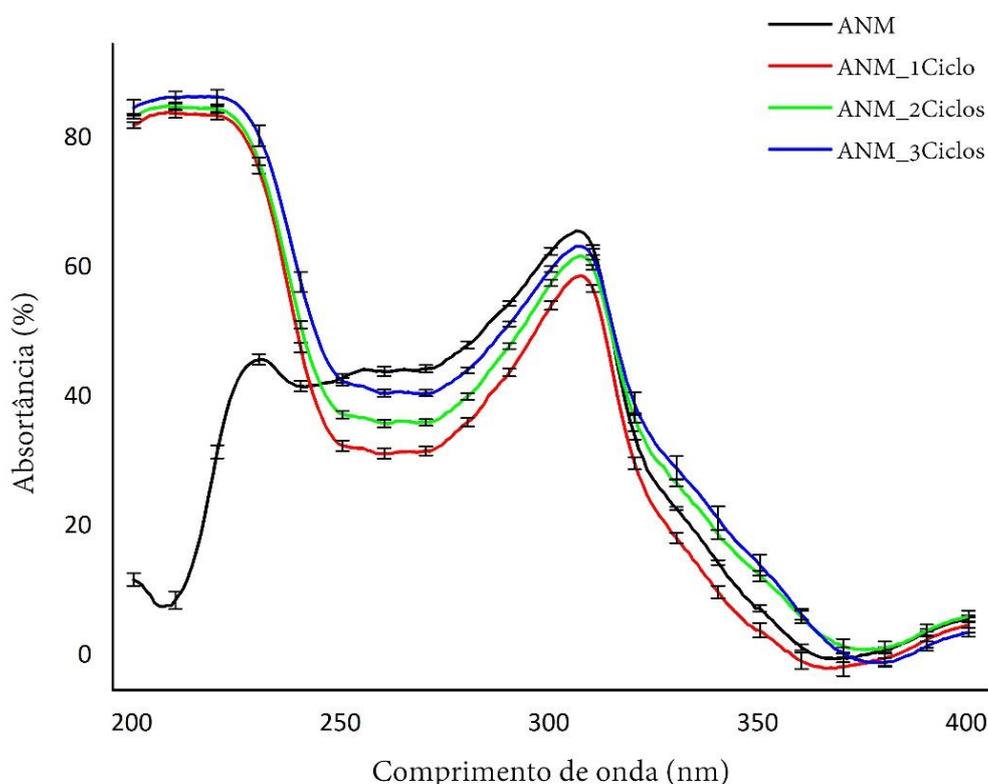


Figura 55–Espectros de absorvância de ANM, comprimento entre 200 a 400nm, submetidas a 1, 2 e 3 ciclos

Os resultados na Figura 55, para as amostras de ANM submetidas a síntese *in-situ* de Zn, apresentam, a partir de ~260 nm, a mesma tendência de curva da amostra ANM não tratada. Porém, o aumento de absorvância registrado nos espectros das amostras de 2 e 3 ciclos, faixa de 320 a 370nm, podem ser indícios de ZnO, pois o mesmo tem seu pico de absorção característico

registrado em 370 nm [92] [106]. A Figura 56 traz um comparativo entre ANM não tratada e ANM 3 ciclos (amostra com maior teor de ZnO impregnada), para os comprimentos de onda na faixa que pode designar a presença do óxido. A integração entre os espectros da Figura 56 mostra um aumento de 127,9% na área de ANM 3 ciclos em relação à área da amostra ANM.

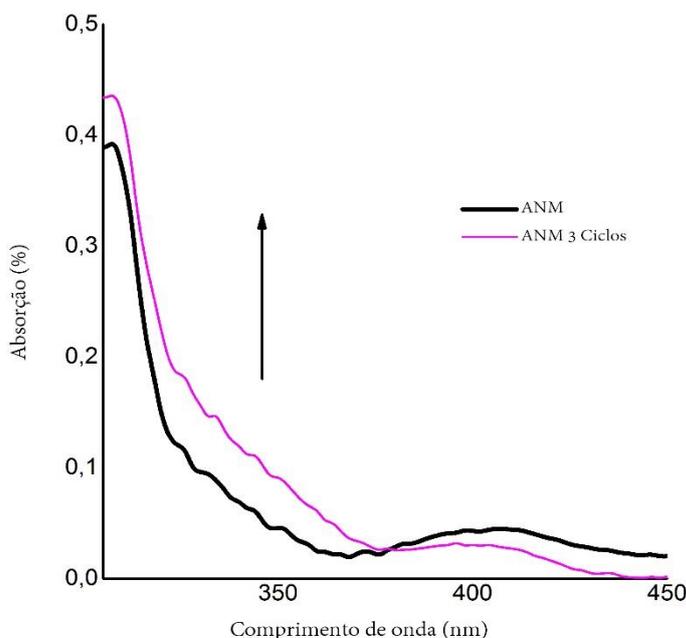


Figura 56 - Espectros de absorção comparativo entre as amostras ANM e ANM 3 ciclos, comprimento de onda de 300 a 450nm

Conforme os resultados registrados pela Figura 57, as amostras AM apresentam comportamento de curvas de absorção semelhante às das amostras ANM (Figura 55). Inference-se pelo espectro UV apresentado nesta figura que as amostras AM submetidas ao tratamento por ciclos também possuem aumento na absorção na faixa entre 320 a 370 nm.

A Figura 57 demonstra que a amostra AM 2 ciclos exibe maior absorção do que a AM 3 ciclos. Esse fato pode estar relacionado com a flexibilidade dos tecidos de algodão, que durante a fase de imersão acabam não sendo expostos de maneira homogênea à solução de impregnação [11].

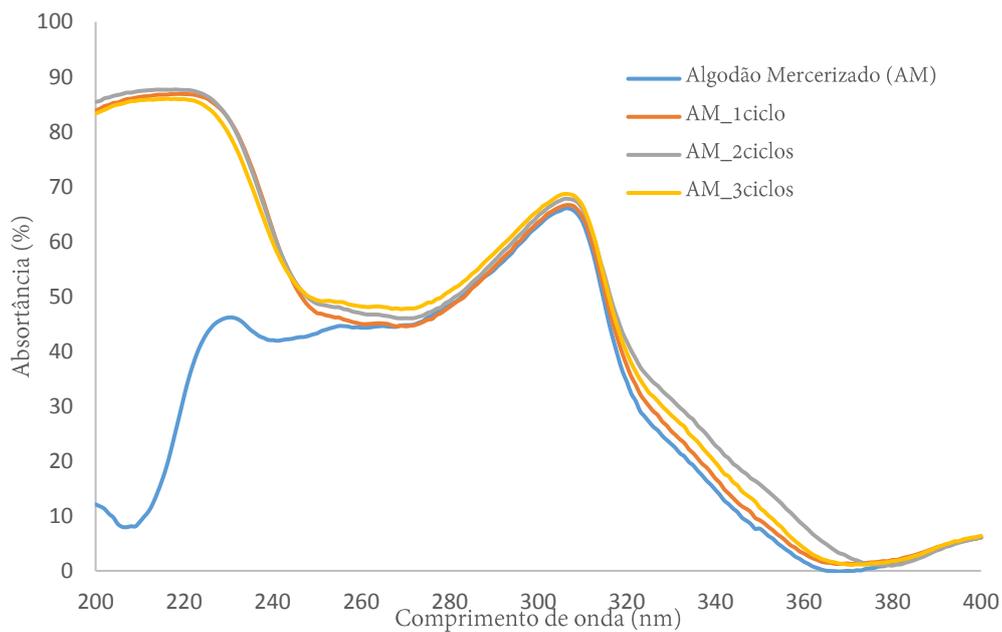


Figura 57 - Espectros de absorvância de AM, comprimento entre 200 a 400nm, submetidas a 1, 2 e 3 ciclos

O comparativo entre as absorções de AM não tratada e AM 3 ciclos, nos comprimentos de onda entre 300 a 450nm, é apresentado na Figura 58. A integração entre os espectros da Figura 58 mostram um aumento de 126,4% na área de AM 3ciclos em relação à área da amostra AM.

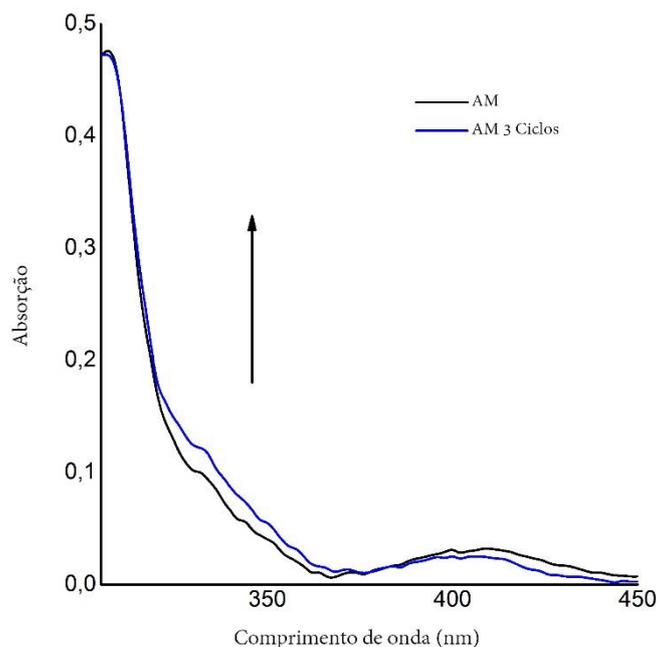


Figura 58- Espectros de absorção comparativo entra as amostras AM e AM 3 ciclos, comprimento de onda de 300 a 450nm

A análise de fotoluminescência efetuada no comprimento de onda de 370nm mostra picos de emissão em ~442 e ~467 nm para todas as amostras, conforme Figura 59 (a) e (b). De acordo com os resultados obtidos, o processo de síntese *in situ* de ZnO afeta a intensidade dos picos de emissão UV.

Conforme mostram as imagens (a) e (b), na Figura 59, ambas as amostras não tratadas (AM e ANM) possuem picos de emissão maior do que as suas respectivas expostas ao tratamento por ciclos. Este fato pode estar relacionado à técnica de branqueamento do algodão, ao qual o material é exposto a químicos que aumentam seu pico de emissão no comprimento de onda da região dos azuis. De acordo com as imagens microscopia (Figura 51), a síntese *in-situ* modificou a superfície das fibras e este fator pode ter afetado a intensidade dos picos.

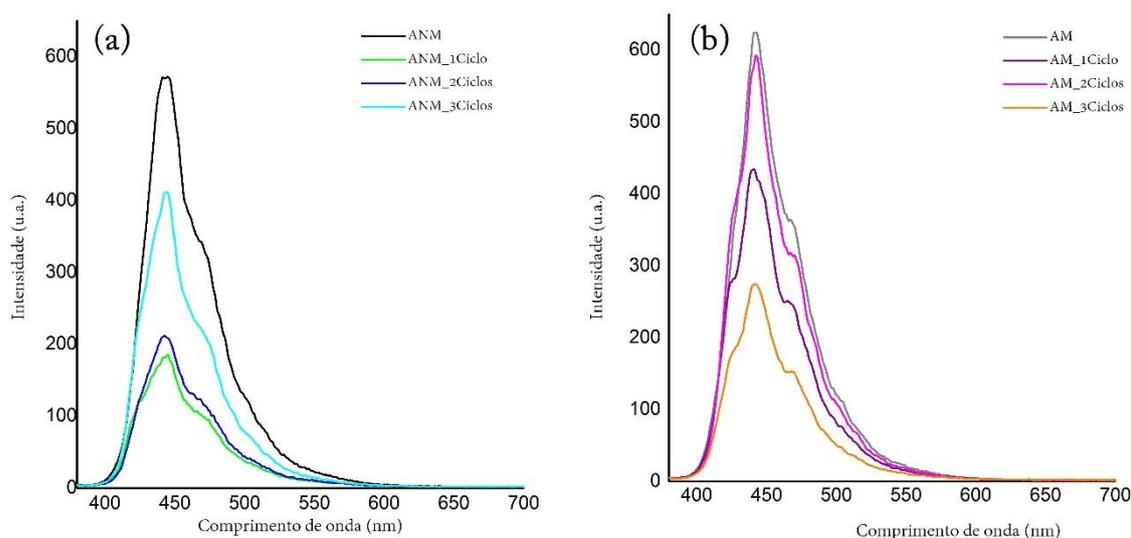


Figura 59 - Espectros de fotoluminescência das amostras de algodão ANM e AM tratadas em 1,2 e 3 ciclos

Os resultados para o Fator de Proteção Contra a Radiação Ultravioleta (UPF), Tabelas 7 e 8, mostram que o tratamento para impregnação de ZnO por síntese *in-situ* aumenta os percentuais de proteção contra a radiação UV. De acordo com os dados, conforme há um aumento no ciclo de impregnação, conseqüentemente, ocorre um aumento no percentual de proteção.

Tabela 8- Resultado de UPF para as amostras não mercerizadas e % de proteção UV-A e UV-B

	ANM	ANM_1 ciclo	ANM_2ciclos	ANM_3ciclos
UPF	4	6	6,8	8
UV-A (%)	70	89	89	95,5
UV-B (%)	79,2	86	87	88,6

Tabela 9 - Resultado de UPF para as amostras mercerizadas e % de proteção UV-A e UV-B

	AM	AM_1 ciclo	AM_2 ciclos	AM_3ciclos
UPF	4	7	7,8	8
UV-A (%)	69,5	89,3	90,8	95
UV-B (%)	80	86,7	88	88,3

A boa proteção contra a radiação UV depende de fatores como horário de exposição solar, localidade geográfica, proteção pessoal e o uso de vestimentas adequadas. De acordo com a literatura, o fator que tem maior influência sobre a UPF de um tecido está relacionado à sua padronagem e densidade, que determinam a abertura das tramas [105], [106]. A Figura 60, mostra a padronagem do tecido utilizado, que possui tecelagem plana, com pequenas aberturas entre as fibras de $\sim 0,019 \text{ mm}^2$.

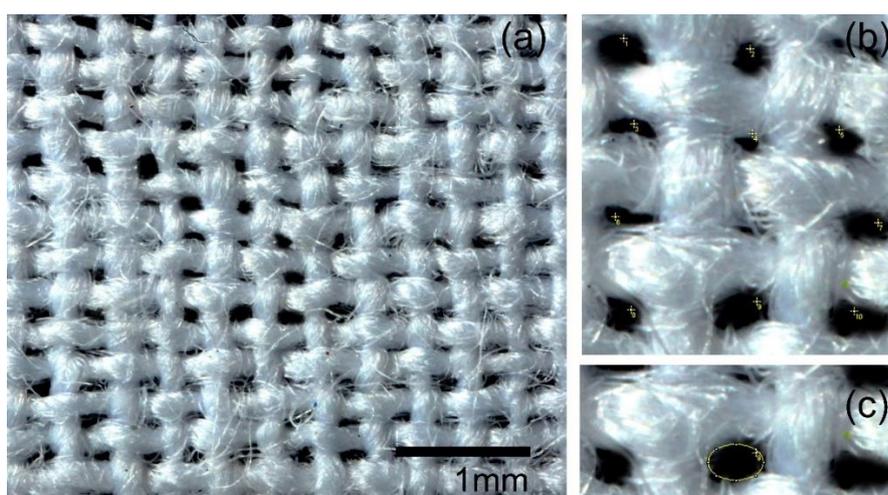


Figura 60 – Fotografia com lente macro mostrando a padronagem do tecido (a) Tecelagem plana (b) abertura das tramas (c) medida das aberturas da trama

A padronagem gera uma barreira física de proteção UV que pode ser melhorada pela escolha do material que irá compor o tecido, por tingimento com corantes, tratamentos de funcionalização das fibras e pelo tipo de tecelagem. Os tecidos escolhidos para este estudo não apresentam os parâmetros adequados para vestimentas. Porém, os resultados obtidos no cálculo do fator UPF mostram que há melhoria nos aspectos de UPF gerada pelo tratamento de síntese *in-situ* de ZnO. Deste modo, em tecidos de maior densidade, ou seja, naqueles em que há maior área de impregnação, devido à quantidade de fibras, o fator UPF, possivelmente, seria ainda mais elevado.

6. CONCLUSÕES

O estudo desenvolvido mostrou a viabilidade de um processo de síntese de nanopartículas baseado em impregnação de tecidos, no qual não há necessidade de tratamento da solução em que o têxtil encontra-se imerso.

O tecido de algodão utilizado como substrato base é constituído de celulose tipo I e suas fibras apresentam morfologia “*bone dog*” com convoluções ao longo do seu comprimento. Após efetuar o processo de mercerização, no qual não houve a conversão completa de celulose tipo I para II, as fibras perderam suas convoluções e passaram absorver mais água do que as fibras não mercerizadas.

Das soluções testadas para a impregnação de ZnO ao tecido a maior concentração obtida foi de 0,05 M, concentrações superiores a esta se mostraram instáveis, com rápida nucleação de precipitados.

As amostras de algodão submetidas ao processo de síntese *in-situ* apresentaram influência direta do número de vezes (1, 2 ou 3) em que foram expostas à solução de impregnação e secagem. As amostras submetidas a 3 ciclos possuem maior teor de ZnO impregnado quando comparadas com amostras submetidas a um número inferior de ciclos. As amostras mercerizadas apresentaram maior percentual de ZnO aderido às fibras devido ao fato de absorverem mais solução do que suas respectivas não mercerizadas.

As análises químicas confirmaram a existência do elemento zinco sobre a superfície das fibras de algodão, tornando evidente que as nanopartículas sintetizadas *in-situ* tratavam-se de ZnO. As nanoestruturas sintetizadas têm formato hexagonal, característicos da fase wurtzita e morfologia semelhante a nanoplacas. As partículas apresentam diâmetros variados, sendo todas menores que ~200nm. O mapeamento químico e as micrografias mostraram que as nanoestruturas de óxido de zinco apresentam-se distribuídas de modo homogêneo sobre as fibras.

Os ensaios de absorção UV demonstraram que os tecidos de algodão submetidos ao processo de síntese de nanopartículas apresentam aumento de absorção na faixa entre 300- a 370nm, comprimento de onda no qual ocorre o pico de absorção característico de ZnO. Ao se integrar as espectroscopias de uma amostra de algodão não tratado com uma amostra submetida a 3 ciclos, um aumento >120% na área é percebido.

O fator de proteção contra a radiação ultravioleta do tecido mostrou ser diretamente afetado pelo número de ciclos de exposição da amostra ao processo de síntese. As amostras submetidas a 3 ciclos possuem o fator de proteção UV duplicado quando comparadas com as amostras não tratadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Ventura, N. Carneiro, and A. P. Souto, “Acabamento de têxteis multifuncionais com nanocompósitos poliméricos,” *Nov. Têxtil*, vol. 97/98, no. 1^a, pp. 8–13, 2011.
- [2] S. B. Stanković, D. Popović, and G. B. Poparić, “Thermal properties of textile fabrics made of natural and regenerated cellulose fibers,” *Polym. Test.*, vol. 27, no. 1, pp. 41–48, Feb. 2008.
- [3] M. D. Miguel, “Câncer de pele: Uma questão de saúde pública,” *Visão Acadêmica*, vol. 17, pp. 36–42, 2016.
- [4] INCA, “Estimativa | 2016 Incidência de Câncer no Brasil.” Ministério da Saúde Instituto Nacional de Câncer. José Alencar Gomes da Silva e Coordenação de Prevenção E Vigilância, 2015.
- [5] G. Singh, E. M. Joyce, J. Beddow, and T. J. Mason, “Evaluation of Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticles,” *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 106–120, 2012.
- [6] ANVISA, Agencia Nacional de Vigilancia Sanitária “Prevenção e Controle de Infecções relacionadas à Assistência à Saúde.” 2017.
- [7] P. J. and Marija Gorjanc, Marija Gorenšek and M. Mozetič, “Multifunctional Textiles – Modification by Plasma, Dyeing and Nanoparticles,” in *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 1^a., intech open minds, 2013.
- [8] G. Broasca, G. Borcia, N. Dumitrascu, and N. Vrinceanu, “Characterization of ZnO coated polyester fabrics for UV protection,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 279, pp. 272–278, 2013.
- [9] S. Shahidi and J. Wiener, “Antibacterial Agents in Textile Industry,” *Cdn.Intechopen.Com*, 2007.
- [10] A. Sirelkhatim *et al.*, “Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 219–242, 2015.
- [11] T. J. Athauda, W. S. LePage, J. M. Chalker, and R. R. Ozer, “High density growth of ZnO nanorods on cotton fabric enables access to a flame resistant composite,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 28, p. 14582, 2014.
- [12] CONMETRO Resolução no. 02, “Regulamento Técnico MERCOSUL - Etitagem de Produtos Têxteis,” vol. 120, 2008.
- [13] Shahid-Ul-Islam, M. Shahid, and F. Mohammad, “Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications - A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 57, pp. 2–18, 2013.
- [14] G. Thomas, D. Veit, and W. Burhard, Eds., *Textile Technology: An Introduction*, 2^a ed. Munich: Hanser, 2015.

- [15] T. Karthik, R. Rathinamoorthy e R. Murugan, *Enhancement of wrinkle recovery angle of cotton fabric using citric acid cross-linking agent with nano-TiO₂*. Journal of Industrial Textiles, 2012.
- [16] R. Paul, *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection*. Elsevier Science, 2014.
- [17] C. Afonso, “**Concepção de uma estrutura têxtil multifuncional para a profilaxia de patologias ulcerosas no pé de pacientes diabéticos,**” Universidade da beira do Interior, 2009.
- [18] Q. Wei, *Surface Modification of Textiles*, 1st ed. The Textile Institute Woodhead, 2009.
- [19] T. Silva, “**Caracterização de *ximenia americana* L. e sua aplicação na funcionalização de tecidos,**” Universidade do Rio Grande do Norte, 2016.
- [20] A. Errokh *et al.*, “**Controlled growth of Cu₂O nanoparticles bound to cotton fibres,**” *Carbohydr. Polym.*, vol. 141, pp. 229–237, 2016.
- [21] N. Serpone, D. Dondi, and A. Albini, “**Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products,**” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 360, no. 3, pp. 794–802, 2007.
- [22] INCA, “**Prevenção do câncer da pele.**” Revista Brasileira de Cancerologia, Rio de Janeiro, 2003.
- [23] P. Henrique and B. Pozzebon, “**Radiação ultravioleta em trabalhadores da construção civil: problemas e soluções,**” *Ciências Nat. e Tecnológicas*, vol. 10, pp. 15–26, 2009.
- [24] C. Kan, *A Novel Green Treatment for Textiles: Plasma Treatment as a Sustainable Technology*, 1st ed. CRC Press, 2014.
- [25] R. Sinclair, *Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology*, 1^a ed. United Kingdom: Elsevier Science., 2014.
- [26] V. I. Diana Ciolacu, Florin Ciolacu e Popa, “**Amorphous cellulose – structure and characterization,**” *Cellul. Chem. Technol*, vol. 45, pp. 13–21, 2011.
- [27] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, e T. M. Le, “**A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance,**” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 98–112, 2016.
- [28] J. W. S. and W. E. M. Hearle, *Physical Properties of Textile Fibres*, 4^a ed. England: Elsevier Science, 2008.
- [29] EMBRAPA, “**Brasil poderá produzir algodão de fibra longa para tecidos de luxo,**” 2015. [Online]. Available: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/3272256/brasil-podera-produzir-algodao-de-fibra-longa-para-tecidos-de-luxo>. [Acesso: 28-Apr-2017].
- [30] X. Miao, J. Lin, F. Tian, X. Li, F. Bian, and J. Wang, “**Cellulose nanofibrils extracted from the by product of cotton plant,**” *Carbohydr. Polym.*, vol. 136, pp. 841–850, 2016.

- [31] A. Kelly *et al.*, “Características tecnológicas da fibra do algodão marrom armazenada em duas microrregiões,” pp. 163–171, 2007.
- [32] I. L. Ferreira, “Característica da fibra deve se adequar à demanda,” *Industrialização: processos*, pp. 107–110, 2006.
- [33] S. et al Bellettini, “Características tecnológicas de fibra de algodão colorido no Paraná.” São Paulo, pp. 701–705, 2011.
- [34] M. P. Cotrin, “Design de tecidos funcionais : uma visão inovadora sobre complexação de óleo de capim limão (*cymbopogon citratus*) com β -ciclodextrina”. Universidade do Estado de Minas Gerais, 2015.
- [35] A. K. Sen and M. Tech, *Coatings textiles principles and applications*. Technomic Publishing Company, 2001.
- [36] K. Kafle, K. Greeson, C. Lee, and S. H. Kim, “Cellulose polymorphs and physical properties of cotton fabrics processed with commercial textile mills for mercerization and liquid ammonia treatments,” *Text. Res. J.*, vol. 84, no. 16, pp. 1692–1699, 2014.
- [37] M. E. Khalifa, “Mercerization of cotton yarn fibers . optimization of caustic soda concentration via degree of mercerization , dyability and mechanical properties,” vol. 6, no. 1, pp. 15–19, 2017.
- [38] D. F. Martins, “Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes estruturas polimórficas” Universidade Federal de Uberlândia, 2016.
- [39] S. Richardson, David and Richardson, “Asian textile studies,” 2016. .
- [40] P. I. Jordanov and P. B. Mangovska, “Mechanical and structural properties of mercerized cotton yarns , bio-scoured with pectinases,” vol. 59, no. 10, pp. 439–446, 2010.
- [41] R. D. John, M. J. Anandjiwala, “Surface modification and preparation techniques for textile materials.,” *Surf. Modif. Text. Text.*, pp. 1–25, 2009.
- [42] S. Verma, R. Gokhale, and D. J. Burgess, “A comparative study of top-down and bottom-up approaches for the preparation of micro/nanosuspensions,” *Int. J. Pharm.*, vol. 380, no. 1–2, pp. 216–222, Oct. 2009.
- [43] R. Dastjerdi, M. Montazer, and S. Shamsavan, “A new method to stabilize nanoparticles on textile surfaces,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 345, no. 1–3, pp. 202–210, 2009.
- [44] A. F. Matsushita, “Preparação e caracterização de nanopartículas de Ag e ZnO para incorporação em fibras de tecidos de algodão,” Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2014.

- [45] M. Gulrajani and D. Gupta, “Emerging techniques for functional finishing of textiles,” *Indian J. Fibre Text. Res.*, vol. 36, no. December, pp. 388–397, 2011.
- [46] M. Radetić, “Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 16, pp. 62–76, 2013.
- [47] T. Karthik, R. Rathinamoorthy, and R. Murugan, “Enhancement of wrinkle recovery angle of cotton fabric using citric acid cross-linking agent with nano-TiO₂ as a co-catalyst,” *J. Ind. Text.*, no. November 2011, 2012.
- [48] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, and C. Leys, “Non-thermal plasma treatment of textiles,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 14, pp. 3427–3449, 2008.
- [49] P. J.; Marija Gorjanc, Marija Gorenšek and M. Mozetič, “Multifunctional Textiles – Modification by Plasma, Dyeing and Nanoparticles,” *Text. Technol.*
- [50] F. Azevedo, “Estudo da funcionalização de tecidos de fibra celulósica através de tratamento corona e impregnação de pontos quânticos de ZnO, e a avaliação de seu desempenho na absorção de UV e atividade antimicrobiana” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [51] R. Molina, J. M. Teixidó, C.-W. Kan, and P. Jovančić, “Hydrophobic Coatings on Cotton Obtained by in Situ Plasma Polymerization of a Fluorinated Monomer in Ethanol Solutions,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 6, pp. 5513–5521, 2017.
- [52] P. Davis, R.; El-shafei, A.; Hauser, “Use of atmospheric pressure plasma to confer durable water repellent functionality and antimicrobial functionality on cotton/polyester blend,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 20, pp. 4791–4797, 2011.
- [53] M. Goldman, a Goldman, and R. S. Sigmond, “The corona discharge, its properties and specific uses,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 9, pp. 1353–1362, 1985.
- [54] J. B. Giordano “Tratamento corona sobre superfícies têxteis,” Campinas, 2007.
- [55] A. Patin, G. Caballero, and C. Rodri, “Surface and bulk cotton fibre modifications : plasma and cationization . Influence on dyeing with reactive dye,” pp. 1073–1083, 2011.
- [56] Z. L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, pp. R829–R858, 2004.
- [57] D. Luo and S. R. Schriker, *Handbook of Nanomaterials Properties*. 2014.
- [58] F. A. L. Sanchez, “Síntese de nanoestruturas de ZnO por evaporação térmica modificada e sua caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas” Universidade Federal do Rio Grande do Sul,” 2006.

- [59] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, “Zinc oxide-from synthesis to application: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [60] A. Moezzi, A. M. McDonagh, and M. B. Cortie, “Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications,” *Chem. Eng. J.*, vol. 185–186, pp. 1–22, 2012.
- [61] T. Kawano and H. Imai, “Nanoscale morphological design of ZnO crystals grown in aqueous solutions,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 118, no. 1383, pp. 969–976, 2010.
- [62] R. Parize, J. D. Garnier, O. Chaix-, C. Verrier, E. Appert, and V. Consonni, “Effects of HMTA on the Nucleation and Radial Growth of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition,” 2016.
- [63] T. Athauda and U. Butt, “Growth of ZnO nanostructures on cellulosic substrates,” *MRS Proc.*, vol. 1439, no. October 2016, pp. 39–44, 2012.
- [64] W. Feng, B. Wang, P. Huang, X. Wang, J. Yu, and C. Wang, “Wet chemistry synthesis of ZnO crystals with hexamethylenetetramine(HMTA): Understanding the role of HMTA in the formation of ZnO crystals,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 462–469, 2016.
- [65] T. Hsieh *et al.*, “Observing Growth of Nanostructured ZnO in Liquid Observing Growth of Nanostructured ZnO in Liquid,” no. May, 2016.
- [66] A. Layek *et al.*, “A Generalized Three-Stage Mechanism of ZnO nanoparticle formation in homogeneous liquid medium,” 2012.
- [67] R. Wang, J. H. Xin, X. M. Tao, and W. A. Daoud, “ZnO nanorods grown on cotton fabrics at low temperature,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 398, no. 1–3, pp. 250–255, 2004.
- [68] C. Mayrinck, E. Raphael, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, “Synthesis, properties and applications of nanostructured Zinc Oxide,” *Rev. Virtual Química*, vol. 6, no. 5, pp. 1185–1204, 2014.
- [69] T. J. Athauda, R. R. Ozer, and J. M. Chalker, “Supplementary Information for Investigation of cotton functionalized with ZnO nanorods and its interaction with E. coli,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 27, pp. 1–16, 2013.
- [70] M. N. Boroumand and H. Barani, “Alkaline treatment effect on the properties of in-situ synthesised ZnO nanoparticles on cotton fabric,” *IET Nanobiotechnology*, vol. 10, no. 3, pp. 162–168, 2016.
- [71] D. Luo and S. R. Schricker, *Handbook of Nanomaterials Properties*. 2014.
- [72] E. A. de Moraes, “Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos,” Universidade de São Carlos, 2002.
- [73] I. Rosalino, “Propriedades estruturais e eletrônicas de clusters de (TiO₂)_n e (CeO₂)_n, n=1-1,5, usando a teorica funcional da densidade.,” Universidade de São Carlos, 2016.

- [74] N. V. Correia, “**Deposição de ZnO e sua aplicação em células solares para geração de energia fotovoltaica,**” Universidade de São Paulo, 2013.
- [75] R. P. de A. Souza, “**Estudo das propriedades self-cleaning em substrato têxtil e magnéticas do ZnO:Ag nanoestruturado,**” Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.
- [76] M. M. Muñoz, “**Síntese e caracterização das propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de ZnO,**” Universidade de Brasília, 2013.
- [77] S. Das, K. Dutta, and A. Pramanik, “**Morphology control of ZnO with citrate : a time and concentration dependent mechanistic insight 3,**” pp. 6349–6358, 2013.
- [78] A. Fernando, Y. Matsushita, C. A. Pessoa, and J. Raul, “**Processo de incorporação consecutiva de nanopartículas de prata e nanopartículas de óxido de zinco sobre diferentes tipos de tecidos,**” N° de patente BR 102013017035-6A2, 2013.
- [79] A. K. M. A. H. Asif and Z. Hasan, “**Application of Nanotechnology in Modern Textiles : A Review,**” vol. 8, no. 2, pp. 227–231, 2018.
- [80] V. Ha, T. Thi, and B. Lee, “**Development of multifunctional self-cleaning and UV blocking cotton fabric with modification of photoactive ZnO coating via microwave method,**” *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 338, pp. 13–22, 2017.
- [81] Y. Li, Y. Zou, D. An, Y. Hou, Q. Zhou, and L. Zhang, “**Investigation of antibacterial properties of nano-ZnO assembled cotton fibers**” *Fibers Polym. June*, vol. 14, no. 6, pp. 990–995, 2013.
- [82] Y. Li, Y. Hou, and Y. Zou, “**Microwave assisted fabrication of Nano-ZnO assembled cotton fibers with excellent UV blocking property and water-wash durability,**” *Fibers Polym.*, vol. 13, no. 2, pp. 185–190, 2012.
- [83] F. Sun, Z. Zhao, X. Qiao, F. Tan, and W. Wang, “**Microwave synthesis and photocatalytic activities of ZnO bipods with different aspect ratios,**” *Mater. Res. Bull.*, vol. 74, pp. 367–373, 2016.
- [84] N. Vigneshwaran, A. A. Kathe, P. V Varadarajan, R. P. Nachane, and R. H. Balasubramanya, “**Functional Finishing of Cotton Fabrics Using Silver Nanoparticles,**” vol. 7, no. 6, pp. 1893–1897, 2007.
- [85] Y. Li, Y. Zou, and Y. Hou, “**Fabrication and UV-blocking property of nano-ZnO assembled cotton fibers via a two-step hydrothermal method,**” *Cellulose*, vol. 18, no. 6, pp. 1643–1649, 2011.
- [86] A. K. Zak and R. Razali, “**Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles,**” pp. 1399–1403, 2011.
- [87] M. Moritz and M. Geszke-Moritz, “**The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles,**” *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 596–613, 2013.

- [88] S. Khanjani, A. Morsali, and S. W. Joo, “**In situ formation deposited ZnO nanoparticles on silk fabrics under ultrasound irradiation,**” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 2, pp. 734–739, 2013.
- [89] G. D. L. Semione, “**Produção e estudo de sulfetos de níquel nanométricos com substituição parcial de paládio,**” Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- [90] B. Xu and Z. Cai, “**Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification,**” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 18, pp. 5899–5904, 2008.
- [91] A. Hatamie *et al.*, “**Zinc Oxide Nanostructure-Modified textile and its application to biosensing, photocatalysis, and as antibacterial material,**” *Langmuir*, vol. 31, no. 39, pp. 10913–10921, 2015.
- [92] M. Fiedot-toboła, M. Ciesielska, I. Maliszewska, O. Rac-rumijowska, e P. Suchorska-wo, “**Deposition of zinc oxide on different polymer textiles and their antibacterial properties,**” pp. 1–16, 2018.
- [93] A. G. Tio e N. On, “**Ag/tio 2 nanocomposite on cotton fabric,**” no. October, 2012.
- [94] J. Chen, C. Shen, S. Yang, and M. Rana, “**Acid and temperature dual-responsive cotton fabrics with polymer coating,**” *Compos. Commun.*, vol. 4, no. March, pp. 10–15, 2017.
- [95] D. K. Shen and S. Gu, “**The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products,**” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 24, pp. 6496–6504, 2009.
- [96] E. N. J. Ford, S. K. Mendon, S. F. Thames, D. Ph, and J. W. Rawlins, “**X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers,**” *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 5, no. 1, pp. 10–20, 2010.
- [97] A. Isogai, R. H. Atalla, and F. Service, “**Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions,**” *Solutions*, vol. 5, no. 4, pp. 309–319, 1998.
- [98] B. J. C. Duchemin, “**Mercerisation of cellulose in aqueous NaOH at low concentrations,**” *Green Chem.*, vol. 17, no. 7, pp. 3941–3947, 2015.
- [99] A. Ehrhardt, S. Groner, and T. Bechtold, “**Swelling behaviour of cellulosic fibres – part I: Changes in physical properties,**” *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 15, no. 5, pp. 46–48, 2007.
- [100] O. B. e J. P. M. Jean-Luc Wertz, *Cellulose Science*. EPFL Press, 2010.
- [101] R. Ferrari, “**Reuso do efluente do processo de mercerização no tingimento de malha de algodão,**” Universidade Regional de Blumenau, 2007.
- [102] A. S. Zakirov, H. D. Cho, H. C. Jeon, T. W. Kang, and A. T. Mamadalimov, “**Electrical and Optical Properties of Air-stable , Iodine-doped Natural Cotton,**” vol. 64, no. 4, pp. 561–566, 2014.

- [103] S. Ghayempour and M. Montazer, "Ultrasound irradiation based in-situ synthesis of star-like Tragacanth gum/zinc oxide nanoparticles on cotton fabric," *Ultrason. - Sonochemistry*, 2016.
- [104] M. M. Abdelhady, "Preparation and Characterization of Chitosan / Zinc Oxide Nanoparticles for Imparting Antimicrobial and UV Protection to Cotton Fabric," vol. 2012, 2012.
- [105] A. Riva, "Correlation Between the Ultraviolet Protection Factor and the Weight and Thickness of Undyed Cellulosic Woven Fabrics," vol. 16, no. 1, pp. 85–89, 2008.
- [106] P. D. Dubrovski and M. Brezocnik, "Prediction of the Ultraviolet Protection of Cotton Woven Fabrics Dyed with Reactive Dystuffs," vol. 17, no. 1, pp. 55–59, 2009.