

---

## ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

### **Estudo da funcionalização de tecidos de fibra celulósica através de tratamento corona e impregnação de pontos quânticos de óxido de zinco.**

Fernanda Gomes de Azevedo

181944

Orientador: Prof. Dr. Antonio Takimi

Co-Orientador: M.S. Lauren Carús

Porto Alegre, Novembro de 2016.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais que sempre se empenharam para tornar esse *nosso* sonho em realidade, minha eterna gratidão. Fátima e Fernando para vocês dedico este trabalho.

Agradeço ao orientador, amigo e exemplo de profissional, Antônio Takimi, por dispor de seu tempo e paciência para me ensinar sobre a vida acadêmica e orientar cada passo durante o desenvolvimento deste trabalho. Fazendo com que esta etapa fosse de grande aprendizado.

A co-orientadora mais multidisciplinar que eu podia encontrar minha amiga Lauren, meu obrigada. Por, juntamente com nosso mestre, me conduzir durante este período. Agradeço as festas, as horas corrigindo e as figuras maravilhosas.

Aos amigos/colegas que durante a vida acadêmica estiveram comigo e tornaram esta jornada ainda mais rica. Aos amigos que dividiram o LACER, alguns em finais de semana e feriados, em especial Ari, Ramau e Marisa.

As amigas Trícia, Ana e Marília que desde o início me acompanharam. Ao Paulo pelo auxílio técnico, litros de café, horas de conversa, carinho e dedicação. A amiga/irmã Adri que dividiu a casa, angústias e alegrias por este período de graduação.

A professora Ana Frazzon e a mestranda Daiana Falcão pela disponibilidade e auxílio nos ensaios microbiológicos realizados na UFRGS.

Ao Tadeu e Tadashi, representando a SPI, que sempre me incentivaram a colocar a minha formação em primeiro lugar.

A todos vocês, muito obrigada.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	4
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	6
<b>RESUMO</b> .....	7
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	8
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	10
2.1 Objetivos específicos .....	10
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	11
3.1 Tecidos .....	11
3.1.1 Algodão .....	13
3.1.2 Tecidos multifuncionais .....	15
3.1.3 Funcionalização de superfícies têxteis .....	18
3.1.3.1 Processo químico úmido .....	19
3.1.3.2 Tratamentos com gases ionizados .....	19
3.1.3.2.1 Tratamento a plasma .....	19
3.1.3.2.2 Tratamento por descarga corona .....	21
<b>3.2 ÓXIDOS DE ZINCO</b> .....	22
3.2.1 Pontos quânticos de ZnO .....	24
3.2.2 Propriedades óticas e bactericida do ZnO .....	26
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	27
4.1 Metodologia .....	27
4.1.1 matérias – primas .....	29
4.1.2 Limpeza do substrato .....	30
4.1.3 Tratamento com descarga corona .....	30
4.1.4 sementeação com pontos quânticos .....	31
4.2 Métodos de caracterização .....	33
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura .....	33
4.2.2 Espectroscopia UV-VIS .....	33
4.2.3 Difração de raios – X .....	36
4.2.4 Ensaio de durabilidade .....	36
4.2.5 Perda ao fogo .....	36
4.2.5.1 Análise de variância .....	37
4.2.6 Testes microbiológicos .....	37
4.2.7 <i>Wicking test</i> .....	38
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	39
5.1 Caracterização do substrato .....	39
5.2 Avaliação do ensaio de molhabilidade do substrato .....	41

5.3 Avaliação do processo de síntese e semeadura dos pqs de ZnO .....	42
5.4 Análise da etapa de crescimento das sementes de ZnO .....	44
5.5 Determinação do fator de proteção UV .....	48
5.7 Avaliação da durabilidade da impregnação de ZnO .....	50
5.8 Atividade microbiológica .....	51
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>54</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>55</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>56</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação das estruturas têxteis. Adaptado de (GRIES <sup>15</sup> , p. 16).....	12
Figura 2 - Estrutura da celulose. (Fonte: adaptado de Gries <sup>15</sup> , pg. 52).....	14
Figura 3 - Representação esquemática da fibra de algodão madura mostrando suas várias camadas. (Fonte: Adaptado de Dochia <sup>21</sup> , pg. 15).....	15
Figura 4 - Superfície tratada a plasma.....	20
Figura 5 - Sistema corona porta-plano. Fonte: <a href="http://www.thermomixbrasil.com.br/enviromix/o-ozonio">http://www.thermomixbrasil.com.br/enviromix/o-ozonio</a> .....	21
Figura 6 - Aplicação de descarga corona em cabos elétricos antes da pintura. Fonte: Corona Treatment. <a href="http://www.dynetechology.co.uk/">http://www.dynetechology.co.uk/</a> .....	21
Figura 7 - Representação das estruturas cristalinas de Óxido de Zinco: (a) Estrutura Wurtzita (b) Estrutura Blenda de Zinco. Fonte: Cauda <sup>38</sup> p. 135).....	22
Figura 8 – Modelo da partícula em uma caixa, mostrando os diferentes níveis de energia, a função de onda e densidade de probabilidade correspondentes para os três primeiros níveis de energia. Fonte: adaptado de <a href="https://briankoberlein.com/wp-content/uploads/box">https://briankoberlein.com/wp-content/uploads/box</a> .....	25
Figura 9 - A divisão dos níveis de energia em pontos quânticos devido ao efeito de confinamento quântico, a band gap de semicondutores aumenta com a diminuição do tamanho do nanocristal. Fonte: Sigma Aldrich <sup>49</sup> .....	26
Figura 10 - Fluxograma das etapas realizadas no trabalho. Fonte: Autor.....	28
Figura 11 - Equipamento de descarga corona utilizado no desenvolvimento do trabalho.....	30
Figura 12 - <i>Wicking test</i> , teste para verificar a molhabilidade dos tecidos.....	39
Figura 13 - Imagens do tecido de algodão utilizada para este trabalho. (a) Trama do tecido de algodão em aumento de 100X. (b) Detalhe da trama.....	40
Figura 14 - Difratograma do algodão sem tratamento.....	40
Figura 15 - <i>Vertical wicking test</i> para amostras com descarga, sem descarga corona e impregnadas com ZnO.....	41
Figura 16 - Espectros de absorvância UV-VIS da solução de crescimento coletados com intervalo de 5 minutos a 40°C.....	42
Figura 17 - Gráfico do crescimento de pontos quânticos segundo o modelo de massa efetiva.....	42
Figura 18 - Comparação entre diferentes tempos de sementeação. Onde ZnO (*), celulose (▪).....	43
Figura 19 - Gráfico de tempo de saturação da fibra de algodão.....	44
Figura 20 - Comparação entre diferentes tempos de crescimento e identificação dos planos cristalográficos, ZnO (*), celulose (▪) e porta amostra metálico (▲).....	45
Figura 21 - Comparação de perda ao fogo em diferentes tempos de crescimento e tratamento com descarga corona.....	46
Figura 22 - Imagens de tecidos impregnados em diferentes tempos de crescimento. (a) Tecido com 1 hora de impregnação x 3.500. (b) Tecido com 1 hora de impregnação x 20.000. (c) Tecido com 1 hora de impregnação x 40.000. (d) Tecido com 2 horas de impregnação x 11.000. (e) Tecido com 2 horas de impregnação x 40.000. (f) Tecido com 2 horas de impregnação x 33.000. (g) Tecido com 3 horas de impregnação x 6.500. (h) Tecido com 3 horas de impregnação x 6.000. (i) Tecido com 3 horas de impregnação x 20.000.....	47
Figura 23 - Transmitância em três ângulos distintos para cálculo do UPF e % de UV-A e UV-B.....	48

Figura 24 – Transmitância em três ângulos distintos para cálculo do UPF e % de UV-A e UV-B de amostras impregnada, com e sem tratamento corona, após 10 e 20 ciclos de lavagens. ....	49
Figura 25 - % de ZnO residual após diferentes ciclos de lavagem. ....	50
Figura 26 - Placas com <i>E. Coli</i> após remoção das amostras de tecidos, apresentando diferentes níveis de transferências de bactérias. A numeração é a identificação de: (a) Branco; (b) 1 hora de crescimento; (c) 2 horas de crescimento e (d) 3 horas de crescimento. ....	51
Figura 27 - Placas com <i>Enterococcus durans</i> após remoção das amostras de tecidos, apresentando diferentes níveis de transferências de bactérias. A numeração é a identificação de: (e) Branco; (f) 1 hora de crescimento; (g) 2 horas de crescimento e (h) 3 horas de crescimento. ....	52
Figura 28 - Gráfico de comparação da atividade antimicrobiana em bactérias gram-negativas ( <i>Escherichia Coli</i> ) e gram-positivas ( <i>Enterococcus durans</i> ) de acordo com o tempo de crescimento.....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades de Valorização Estética e Conforto. ....	16
Tabela 2 - Propriedades de Proteção.....	17
Tabela 3 - Propriedades de Fácil Cuidado. ....	17
Tabela 4 – Tabela de Função de Eficácia Eritemal Relativa (E <sub>λ</sub> ).....	34
Tabela 5 – Irradiação do espectro solar ao meio dia, 3 de julho, luz solar, Albuquerque, NM .....	35
Tabela 6 - Dados do cálculo da Análise de Variância de <i>Vertical wicking test</i> . ....	41
Tabela 7 – Dados para análise de variância das amostras sem tratamento sem descarga corona.....	48
Tabela 8 - Dados para análise de variância das amostras sem tratamento com descarga corona.....	48
Tabela 9 - Resultado do UPF das amostras e % de proteção UV-A e UV-B .....	49
Tabela 10 - Classificação UPF segundo ASTM D 6603 para rotulagem de têxteis...	49
Tabela 11-Resultado do UPF das amostras impregnadas com ZnO com e sem tratamento corona e % de proteção UV-A e UV-B após 10 e 20 ciclos de lavagem.	50
Tabela 12 -- Dados do cálculo da Análise de Variância para as amostras de perda ao fogo pós lavagem. ....	51
Tabela 13- Tabela da análise de variância das amostras testadas com bactérias gram-negativas ( <i>Escherichia Coli</i> ) e gram-positivas ( <i>Enterococcus durans</i> ). ....	53

## RESUMO

A modificação de tecidos comuns em têxteis capazes de desempenharem mais do que simplesmente a função de vestir é o que chamamos de tecidos funcionais. Existem ainda aqueles percebem mudanças no ambiente e respondem a estas de forma previsível, estes chamamos de tecidos inteligentes. A funcionalização de tecidos é uma importante mudança na fabricação de têxteis e aliada a nanotecnologia - mais especificamente a funcionalização com nanopartículas de óxidos - tem evoluído constantemente para produtos cada vez mais inteligentes, com propriedades de proteção UV e bactericida, por exemplo. Além disso, as novas rotas de processamento devem ser pensadas para serem ecologicamente corretas, com menor consumo de energia e recursos naturais. Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de novos tecidos funcionais, este trabalho estudou o processo de funcionalização de tecidos de algodão com nanopartículas de ZnO, empregando uma rota de sementeação de pontos quânticos e posterior crescimento destas sementes por reação hidrotermal em substratos de algodão. Foram avaliadas as condições de tratamento hidrotermal sobre a quantidade de ZnO impregnada ao substrato, além da influência do tratamento corona nos substratos antes da etapa de sementeação, o qual é uma proposta alternativa a processos tradicionais de pré-tratamento danosos ao meio ambiente, que empregam enormes quantidades de água e energia. Também foram avaliadas a durabilidade deste processo de funcionalização, através da simulação de ciclos de lavagem sobre o produto final, bem como o fator de proteção UV e a atividade antimicrobiana proporcionadas pela presença de ZnO no substrato. Os resultados obtidos mostram que o processo de funcionalização proposto permite a funcionalização de tecidos de algodão com nanopartículas de ZnO, e a presença deste material no substrato aumenta significativamente a proteção a raios ultravioletas, além deste permanecer impregnado após diversos ciclos de lavagem. Avaliou-se também que a funcionalização com ZnO acrescenta a atividade antimicrobiana aos tecidos de algodão.

Palavras chave: tecidos funcionais, pontos quânticos de ZnO, descarga corona, antibacteriano, proteção UV



# 1. INTRODUÇÃO

A modificação de tecidos é um requisito essencial para o desenvolvimento de produtos têxteis que venham não somente ter a função de proteger, mas também agregar novas funcionalidades. O emprego da nanotecnologia é uma potencial rota para se alcançar este objetivo. A integração de nanoestruturas inorgânicas em substratos flexíveis formados por fibras é um passo essencial para o desenvolvimento de tecidos funcionais e que permitirão produzir novos produtos como roupas de proteção anti-chamas, tecidos inteligentes, dispositivos eletrônicos flexíveis e roupas com tecidos fotovoltaicos, entre outras possibilidades. O emprego da nanotecnologia também é positivo do ponto de vista da durabilidade, pois os métodos tradicionais de agregar propriedades aos tecidos perdem rapidamente a sua funcionalidade após algumas lavagens. A maior durabilidade é proporcionada pelo fato de nanopartículas possuírem grande relação área superficial / volume e alta energia superficial, logo apresenta maior afinidade com as fibras têxteis.<sup>1,2</sup>

Um exemplo onde a aplicação de novas funcionalidades aos tecidos através da nanotecnologia pode ser extremamente benéfica está na capacidade de proteger a pele humana da exposição aos raios ultravioleta (UV). A exposição solar pode ser muito benéfica ao ser humano, pois aumenta a resistência a vários agentes patogênicos, contudo em doses altas podem ser extremamente nocivas, causando graves problemas à saúde. Segundo o Instituto Nacional do Câncer, Rio Grande do Sul está acima da média nacional no número de cânceres malignos de pele chamado de melanoma, também foi levantado pelo mesmo instituto que no ano de 2014 a média de casos foi de 7 para cada 100 mil habitantes.<sup>3,4</sup>

A indústria têxtil vem desenvolvendo tecidos adaptados à esta necessidade, que ofereçam proteção solar e evitando assim danos à pele. Tal funcionalidade é fundamental para reduzir as lesões graves em pessoas que trabalham expostas a luz solar diariamente, além de contribuir para a redução da incidência de casos de câncer de pele, por exemplo.<sup>5,6</sup>

Para impulsionar o desenvolvimento de produtos têxteis funcionais, muitos estudos envolvendo nanopartículas de óxido metálicos como TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO e MgO que possuem atividade fotocatalítica, antibacteriana e propriedades de absorção raios UV vem sendo realizados. Materiais têxteis tratados com essas

nanopartículas apresentam propriedades antimicrobianas, e de absorção UV, sendo estudadas tanto para aplicações militares quanto para bens de consumo.<sup>7</sup>

Em se tratando de cuidados com a saúde, os materiais têxteis multifuncionais podem ser utilizados também em aplicações hospitalares, atuando para minimizar os casos de infecções hospitalares. Em dados da secretaria estadual da saúde, em média no Brasil a cada 100 pacientes internados, 13 adquirem infecção durante o período de internação e este risco aumenta se o paciente estiver internado na UTI, devido à exposição em procedimentos invasivos. Além disto, pacientes nestas condições muitas vezes sofrem com doenças que afetam as defesas naturais, dando margem à infecção por germes que, em condições normais, não afetariam. Muitos são os esforços para reduzir as possíveis causas de infecções hospitalares, comissões de controle, campanhas de conscientização com os profissionais da área da saúde e também pesquisas a fim de tornar os objetos utilizados nestes meios o mais estéreis possível.<sup>8,9</sup>

A nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar e aplicada no contexto de encontrar soluções a problemas na área da saúde conta com profissionais da química, biologia, engenharia, farmácia entre outros para buscar alternativas nanotecnológicas que venham melhorar a vida humana.<sup>10</sup> A indústria de cuidados com a saúde vem desenvolvendo métodos de esterilização, desenvolvendo materiais para serem utilizados em áreas médico hospitalares, incluindo vestuários, lençóis e até ferramentas.<sup>9</sup>

Neste contexto, o óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado se apresenta como um potencial candidato a agente funcionalizante para materiais têxteis, pois ele apresenta tanto ação antimicrobiana de largo espectro e também, por ser um semicondutor com capacidade de absorver fótons em ampla faixa UV. Assim, no presente trabalho, foi estudada uma rota de funcionalização de um material têxtil a base de algodão através da impregnação com nanopartículas de ZnO, e a avaliação de seu desempenho frente a agente microbianos e na absorção de UV.<sup>3,12</sup>

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo a funcionalização de tecidos de algodão através do tratamento prévio por descarga corona e posterior impregnação de pontos quânticos de óxido de zinco (ZnO).

### **2.1 Objetivos específicos**

- Avaliar a influência do tratamento corona nos substratos em relação à quantidade de ZnO impregnado, bem como a sua adesão aos mesmos;
- Sintetizar e avaliar o tempo de crescimento de pontos quânticos de ZnO para a sua posterior utilização como semente na impregnação das amostras de tecido;
- Avaliar a influência do tempo de tratamento hidrotérmico para crescimento das sementes e na quantidade total de ZnO impregnado nas amostras;
- Avaliar o fator de proteção à radiação UV das amostras produzidas em função da quantidade de ZnO total impregnada;
- Avaliar qualitativamente o nível de adesão partículas de ZnO ao tecido através da simulação de ciclos de lavagem;
- Testar atividade antimicrobiana de amostras impregnadas.

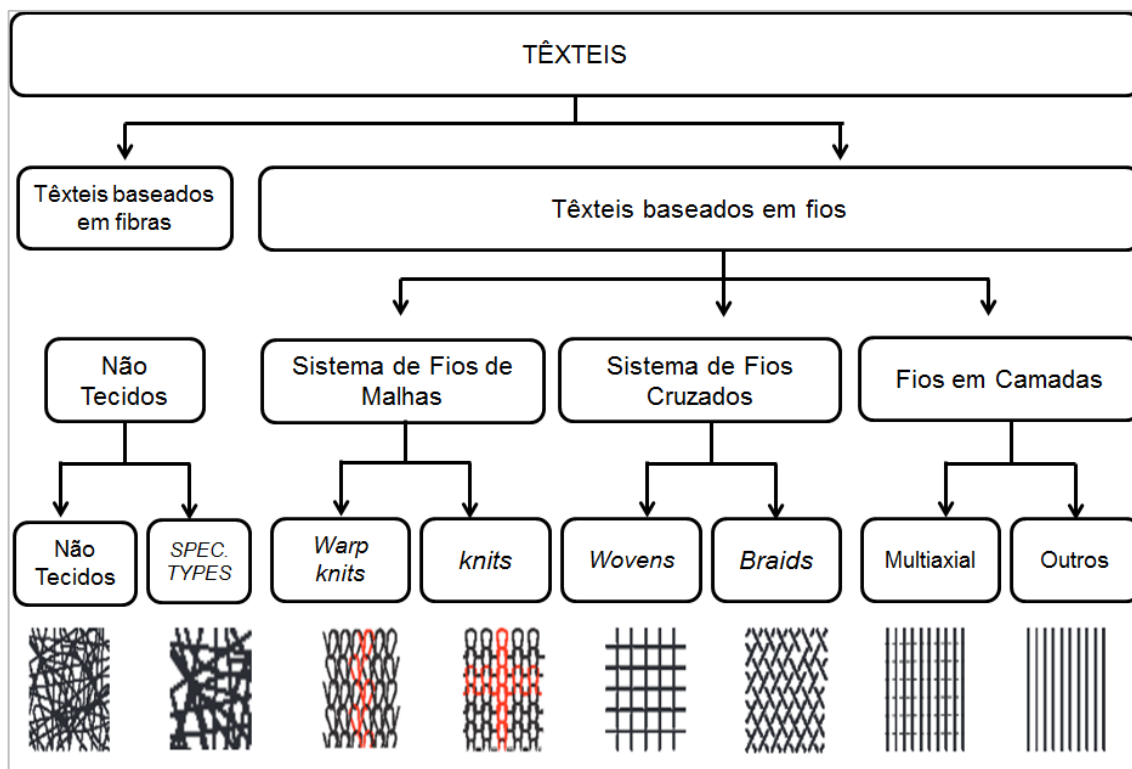
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Tecidos

Os tecidos são materiais têxteis de ampla aplicação mercadológica. Seu maior e mais visível mercado está relacionado ao desenvolvimento de roupas, acessórios, decoração de casa, tapeçaria, estofados, e outros. No entanto, o setor dos têxteis reforçados com fibras de alta performance está em constante pesquisa e crescimento, este tipo de material é desenvolvido para a indústria automotiva e são utilizados na fabricação de pneus de Fórmula 1, e em partes de carros de alta qualidade.<sup>13,14</sup>

Segundo Gries,<sup>15</sup> as fibras naturais e sintéticas são as principais matérias-primas para fabricação de têxteis e possuem uma grande variedade de estruturas, conforme ilustra a Figura 1.

As fibras têxteis podem ser classificadas em dois tipos: naturais ou sintéticas. As fibras naturais possuem origem vegetal ou animal e variam em comprimento, espessura e resistência. Para o algodão, por exemplo, as propriedades citadas dependem da região de crescimento do plantio e das condições de cultivo. Para a lã essas condições são influenciadas pela raça dos ovinos e as condições de tratamento dado ao animal. Quanto às fibras sintéticas, estas têm a sua constituição química e as condições de síntese controlada, as características destas fibras podem ser modificadas conforme as propriedades desejadas. As fibras sintéticas podem ser produzidas como filamentos de fibras ou fibras (com corte de fio contínuo ou quebrando em pedaços de comprimento definido). A escolha do tipo de fibra que será utilizada depende da aplicação e das propriedades finais do produto.<sup>16</sup>



**Figura 1-** Classificação das estruturas têxteis. Adaptado de (GRIES<sup>15</sup>, p. 16)

Quando se trata da produção de tecidos John e Anandjiwala<sup>17</sup> descrevem a necessidade de tratamento prévio de suas superfícies. Isto, por que é preciso remover resíduos do processamento, melhorar a uniformidade, a natureza hidrofílica e a afinidade para corantes das fibras. Em tecidos sintéticos, ainda é possível fazer o relaxamento das tensões residuais da fibra oriundas do processo de estiramento dos polímeros para fabricação das fibras. O que determina o tipo de tratamento que será realizado é a natureza da fibra – se é sintética ou inorgânica - e a forma dessa estrutura fibrosa. Alguns dos processos comumente utilizados são apresentados a seguir:

- Chamuscagem (Singeing) - Neste processo o tecido é passado por uma chama, queimando as fibrilas e impurezas. Após, ele é rapidamente resfriado em água para terminar a queima e resfriar o material têxtil. Esse processo apresenta como benefício a regularização da superfície para as etapas subsequentes.<sup>17</sup>
- Desengomagem (Desizing) –O método por via úmida mais utilizado para acabamento têxtil é a engomagem. Ao ser engomado o tecido é tratado por diferentes tipos de tratamento superficial. Dependendo do tipo de goma utilizada a remoção da mesma pode ser feita com água quente, enzimas ou peróxido de hidrogênio. Pode-se dividir as técnicas de remoção em duas classes, de acordo com

a solubilidade do agente engomante: i) insolúveis em água (agentes a base de amido) e ii) agentes solúveis em água (PVA e poliacrilatos).<sup>17</sup>

- Purga (Scouring) – A purga baseia-se nos princípios de remoção das impurezas (como pectinas, gorduras e ceras, proteínas e substâncias inorgânicas) presentes nas fibras cruas. A purga pode ser realizada de dois modos: como processo único ou em conjunto com outros tratamentos, como branqueamento ou desengomagem. Este método pode ser aplicado em todo tipo de tecidos e fios. O processo de remoção de impurezas é realizado empregando-se uma solução alcalina (hidróxido e carbonato de sódio) junto com auxiliares que incluem aditivos aniônicos (álcoois etoxilados, fenóis álcalis etoxilados) e (alquilsulfonatos, fosfatos, carboxilatos).<sup>17</sup>

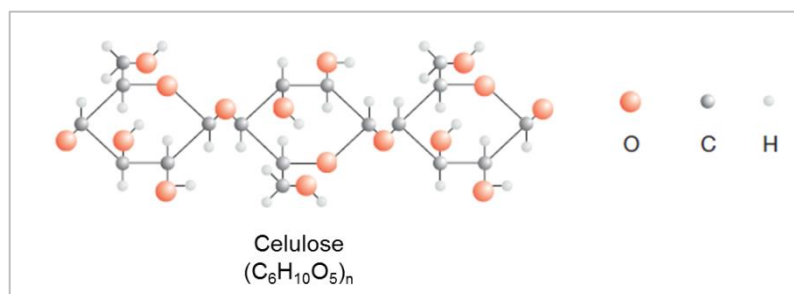
- Branqueamento (Bleaching) – Realizado para remover alguma coloração da fibra natural ou adquirida anteriormente. Esse processo, geralmente, é realizado pela oxidação do pigmento natural da fibra por um agente oxidante, ( por exemplo, o peróxido de hidrogênio). Algodão é usualmente branqueado com peróxido de hidrogênio em condições alcalinas, com a adição de silicato de sódio e sulfato de magnésio para estabilizar o processo e reduzir o dano causado à fibra.<sup>17</sup>

- Mercerização (Mercerization) – Esta técnica é utilizada, particularmente, em fibras celulósicas. A mercerização envolve o tratamento dos tecidos em uma solução de hidróxido de sódio. Neste processo o hidróxido de sódio atua na dissolução da hemicelulose das fibras e no rearranjo das microfibras de modo a compactar a fibra e torna-la menos cristalina. Como resultado desta técnica o algodão mercerizado apresenta mais resistência, brilho e melhora a sua capacidade de absorção de corantes.<sup>17</sup>

### **3.1.1 Algodão**

O algodão é uma das mais importantes culturas para extração de fibras naturais, tanto para o setor agrícola quanto da indústria têxtil. Cultivado por diversas regiões do planeta esta matéria-prima apresenta diferentes variedades e características, relacionadas, principalmente, com as suas condições de cultivo e de processamento. No Brasil o cultivo deste material corresponde por aproximadamente 80% das fibras utilizadas nas fiações brasileiras.<sup>16,18, 19</sup>

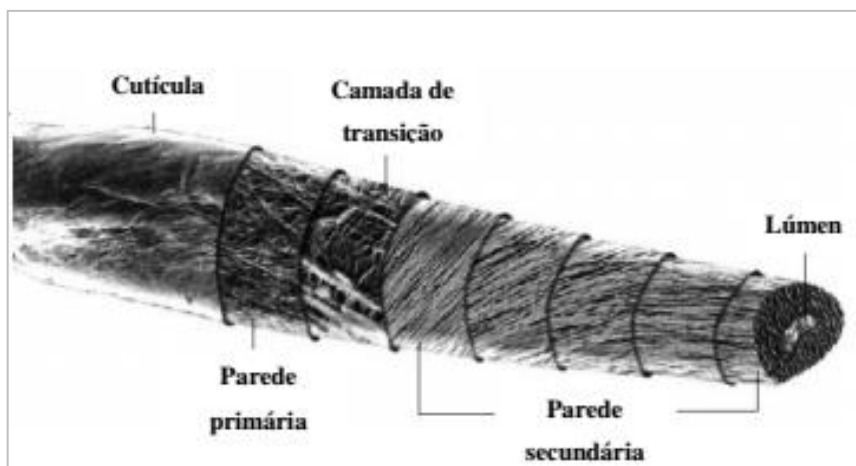
Quimicamente, as fibras do algodão são formadas por celulose (95% em peso) e são polímeros lineares - de fórmula  $[C_6H_{10}O_5]_n$  - compostas por unidades de glucose conforme mostrada na Figura 2. A celulose tem seu comportamento influenciado pelo arranjo das moléculas, e embora seja insolúvel em água, grupos  $OH^-$  podem ligar-se a ela. Esta característica ajuda no processo de fixação de substâncias química a sua estrutura. A maioria dos reagentes utilizados no tratamento de fibras penetra nas suas regiões amorfas e algumas vezes podem atuar na superfície dos cristalitos, devido a presença de defeitos. <sup>17,20</sup>



**Figura 2** - Estrutura da celulose. (Fonte: adaptado de Gries <sup>15</sup>, pg. 52)

Segundo Gries <sup>15</sup>, a espessura da fibra de algodão varia entre 1 a 4 dtex (massa do fio em gramas para 10.000 m de fio), e o comprimento entre 10 a 60 mm, porém, a maioria das espécimes atinge medidas aproximadas a 25 - 30mm. A densidade das fibras encontra-se entre 1,50 a 1,54  $g/cm^3$ . Os dados citados são influenciados pelo grau de maturidade da planta. Quanto a coloração da fibra, este fator está relacionado as condições do clima e da colheita.

As fibras do algodão possuem estrutura fibrilar, composta majoritariamente por celulose, organizada de modo concêntrico em camadas, conforme mostra a Figura 3 e na descrição abaixo. <sup>21</sup>



**Figura 3** - Representação esquemática da fibra de algodão madura mostrando suas várias camadas. (Fonte: Adaptado de Dochia<sup>21</sup>, pg. 15)

- Cutícula: parte mais externa, fina, não celulósica, é a responsável pela hidrofobicidade do algodão em seu estado natural, pois é constituída por ceras, gorduras, proteínas e pectinas;
- Parede primária: é constituída por mais de 50% de celulose, ceras, proteínas e pectinas;
- Parede secundária: é em sua maioria constituída de celulose, é a camada mais espessa e cristalina de todas as estruturas;
- Lúmen: se observa somente em fibras de algodão muito maduras, é a parte mais interna da fibra. Sua constituição é ceras, pectina e restos de protoplasma.

### 3.1.2 Tecidos Multifuncionais

A evolução tecnológica com foco na indústria têxtil tem proporcionado, cada vez mais, o desenvolvimento de novos produtos com funcionalidades inovadoras.

Os produtos têxteis denominados tecidos funcionais, são em sua maioria formada por revestimentos avançados, que aplicados sobre um produto têxtil, visam não somente agregar um componente estético ao material, mas também diversas outras funcionalidades, como retardamento à propagação de chamas, ação bactericida, bloqueador de radiação UV, apenas para citar alguns exemplos.<sup>6,22, 23</sup>

Segundo Afonso<sup>22</sup> não existe uma definição unânime a respeito do que é um tecido funcional, porém, este autor caracteriza estes materiais em três classes de



acordo com seu desempenho face aos estímulos que condicionam o produto, conforme mostra as Tabelas 1,2 e 3.

**Tabela 1- Propriedades de Valorização Estética e Conforto.**

Anti-odor	Propriedades de absorção, armazenagem e neutralização de odores (fumo de tabaco, suor, cheiros a de gordura, etc), através da adição de ciclodextrinas.
Aromaterapia	Poder terapêutico/energizante/relaxante proporcionado por aplicação de microcápsulas em processos de ultimação.
Fotocrômico	Alteração de cor estimulada por exposição a determinadas fontes de luz, proporcionada por aplicação de pigmentos fototrópicos (que podem apresentar-se sob a forma de microcápsulas ou pigmentos fluorescentes).
Bronzeador	Capacidade de auto-bronzeamento proporcionada por aplicação de microcápsulas em processos de ultimação.
Hidratante	Capacidade de hidratação, amaciamento, relaxamento e frescura, através de processos de ultimação em fibras têxteis.
Refrescante	Sensação refrescante proporcionada pela fibra ou através da aplicação de microcápsulas em processos de ultimação.
Termocrômico	Alteração de cor estimulada pela temperatura, proporcionada por aplicação de pigmentos termocrômicos (que podem apresentar-se sob a forma de microcápsulas).
Perfume/odor	Propriedade de libertação de perfume/aroma/fragrância (maçã, morango, etc) proporcionada por aplicação de microcápsulas.
Cicatrizante	Aumento do poder cicatrizante proporcionado pela fibra ou através de processos de ultimação.
Hidrófila	Carácter hidrófilo (importante nas sintéticas), proporcionado pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada em processos de ultimação.
Anti-Celulite	Tratamento proporcionado por aplicação de microcápsulas em processos de ultimação.
Retardador de crescimento de pêlo	Inibição do crescimento de pêlos proporcionada por aplicação de microcápsulas em processos de ultimação.
Refirmante e Reestruturante	Capacidade de atribuir firmeza e/ou reestruturar a pele proporcionada por aplicação de microcápsulas em processos de ultimação.
Aquacrômico	Alteração de cor estimulada pelo contacto com um solvente (água), proporcionada por aplicação de um estampado.
Vitamínico	Capacidade de libertação de vitaminas proporcionada pela fibra ou incorporada por processos de ultimação.
Piezocrômico	Alteração de cor estimulada pela pressão física, proporcionada por aplicação de pigmentos sensíveis à pressão.
Reflexão/brilho	Alteração de propriedades de reflexão e brilho proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada por processos de ultimação.
Amaciador	Suavização do toque proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil, por aplicação de enzimas ou outros processos de ultimação.

Fonte: Adaptada de Afonso<sup>22</sup>, pg. 26.

**Tabela 2 - Propriedades de Proteção.**

Ácaros	Ação de proteção contra ácaros, proporcionada pela fibra ou incorporada por processos de ultimação.
Bacteriana	Ação de proteção bacteriana, proporcionada pela fibra ou incorporada por processos de ultimação.
Traça	Ação de proteção ao ataque da traça (importante para fibras proteicas) proporcionada pela fibra ou incorporada por processos de ultimação.
Fúngica	Ação de proteção fúngica, proporcionada pela fibra ou incorporada por processos de ultimação.
UV	Ação de proteção às radiações ultravioleta, proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada por processos de ultimação.
Mosquitos/insetos	Ação de proteção aos mosquitos e insetos, proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada por processos de ultimação.
Inflamação	Ação anti-inflamatória proporcionada pela fibra.
Analgésica	Ação de proteção analgésica, proporcionada pela fibra ou incorporada por processos de ultimação.
Poluição	Ação de proteção aos agentes poluidores, proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada por processos de ultimação.
Estática	Ação anti-estática, utilizada em fibras com tendência a acumular cargas eletrostáticas, proporcionada pela fibra ou incorporada por processos de ultimação.
Termoregulador	Ação de regulação de temperatura, proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada por processos de ultimação.
Ignífuga	Ação de proteção ao fogo, proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada por processos de ultimação.
Impermeável	Ação de resistência à penetração da água, do vento e do ar, proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada por processos de ultimação.
Hidrófuga	Ação de resistência à penetração da água, sem impedir a respirabilidade, proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada por processos de ultimação.
Stress	Ação anti-stress, proporcionada pela fibra, pela estrutura têxtil ou incorporada por processos de ultimação.

Fonte: Adaptada de Afonso<sup>22</sup>, pg. 27

**Tabela 3 - Propriedades de Fácil Cuidado.**

Nódoa	Ação de repelência a manchas, óleos e sujidade, incorporada por processos de ultimação.
Borboto	Propriedade anti-pilling proporcionada pela fibra ou por processos de ultimação.
Vinco	Propriedade anti-amarrtamento incorporada por processos de ultimação.
Encolhimento	Propriedade que preserva as dimensões do artigo têxtil, incorporada por processos de ultimação.
Feltragem	Propriedade anti-feltragem incorporada por processos de ultimação.

Fonte: Adaptada de Afonso<sup>22</sup>, pg. 27.

Os tecidos funcionais são aqueles que não somente desempenham a função de vestir, mas também possuem alguma outra função atrelada, como proteção a raios UV, por exemplo. Já os tecidos inteligentes - por exemplo - são capazes de perceber mudanças nas condições ao seu entorno e responder a elas de uma forma previsível e eficiente.<sup>6,16,23</sup>

### **3.1.3 Funcionalização de superfícies têxteis**

De acordo com Ventura,<sup>28</sup> a cada ano há um aumento na procura por produtos têxteis funcionais e, devido a isso, o seu desenvolvimento requer uma abordagem multidisciplinar, o que leva ao surgimento de inúmeras rotas de modificação de superfícies têxteis. Atividade antimicrobiana, resistência a encolhimento, aumento da durabilidade dos tratamentos de pigmentação e tingimento e impregnação de essências são alguns exemplos onde a funcionalização da superfície dos produtos têxteis é empregada atualmente.<sup>27</sup>

Uma das rotas de funcionalização mais interessantes envolve a utilização de materiais nanoestruturados, pois permite a fabricação de produtos têxteis multifuncionais com propriedades controladas e oferecem a possibilidade de se empregar rotas de produção mais limpas do que os métodos tradicionais.

Dentre as diversas funcionalidades estudadas, destacam-se a ação como bloqueador de radiação UV, bactericida e anti-chamas. Os óxidos mais empregados para este tipo de tratamento são os semicondutores como o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ .<sup>26</sup> Além deles, outros estudos descrevem a atuação das nanopartículas de prata incorporadas em diferentes tipos de tecidos para conferir propriedades como resistência a manchas, ação bactericida e anti-odores.<sup>6, 24, 25</sup>

Entretanto, as primeiras aplicações comerciais de tecidos funcionalizados com nanopartículas apresentaram baixa durabilidade devido a falta de ligações efetivas entre as nanopartículas e o substrato. Por isso, novos tratamentos foram desenvolvidos buscando assegurar uma efetiva ligação entre as nanopartículas e a superfície têxtil permitindo maior durabilidade ao acabamento durante a vida útil do produto.<sup>28</sup>

John <sup>17</sup> explica algumas das diversas técnicas desenvolvidas para modificação de superfícies, como por exemplo, a introdução de diferentes grupos reativos a fim de melhorar a molhabilidade da fibra alterando sua energia superficial, rugosidade entre outras propriedades. Dentre os tratamentos citados pelo autor destacam-se:

### 3.1.3.1 Processo Químico Úmido

Neste processo de transformação química por via úmida, o tecido é tratado com soluções ácidas ou básicas para que ocorra a inserção de grupos funcionais polares na superfície das fibras de celulose.

### 3.1.3.2 Tratamentos com Gases Ionizados

Dos métodos utilizados para tratamento de superfícies com gases ionizados destacam-se dois: tratamento a plasma e tratamento corona. Estes tratamentos são semelhantes pelo fato de empregarem gases ionizados por ação de campos elétricos intensos. No entanto, eles se diferem em relação à densidade e a temperatura dos elétrons e íons que chegam à superfície do material a ser tratado.

A tecnologia de plasma assumiu grande importância na indústria pelo fato de ser uma tecnologia mais adequada ao meio ambiente e a saúde dos trabalhadores, pois não gera efluente. <sup>29</sup> Tal método do tratamento é muito versátil, pode conferir diferentes propriedades aos têxteis como hidrofobicidade, hidrofobicidade, oleofobicidade entre outros. <sup>31</sup> Pode conferir ainda, um aumento do grau de branco, remoção das gorduras, melhor absorção e fixação de corantes. A aplicação também é dinâmica e pode ser aplicado a diferentes tipos de substratos como algodão, linho e lã, por exemplo. <sup>28</sup>

#### 3.1.3.2.1 Tratamento a plasma

Plasma, o quarto estado da matéria, trata-se de um gás ionizado eletricamente neutro, ou seja, com densidade de elétrons equilibrada com a de íons positivos. <sup>29</sup> O emprego de plasmas em processos industriais ocorre já há bastante tempo, sendo empregado principalmente no tratamento superficial de polímeros

(plasma frio) para aumentar sua tensão superficial e melhorar a sua molhabilidade, permitindo a fixação de tintas e adesivos a base d'água nestes materiais. O plasma, geralmente, atua aumentando a adesão de líquidos a superfície tratada, ou seja, tornando-as hidrofílicas, conforme mostra a Figura 4.



**Figura 4** - Superfície tratada a plasma

(a) superfície sem tratamento (b) superfície tratada (Fonte: Adaptado de <http://www.ugent.be/ea/img/appliedphysics/hydrophilicity.jpg>)

Embora a tecnologia a plasma não seja algo recente, apenas há pouco tempo ela foi introduzida na indústria têxtil em escala comercial, com o advento dos chamados plasmas frios, aliada a necessidade de tornar os processos produtivos ecologicamente corretos, pois permite reduzir drasticamente o consumo de água e energia nos processos produtivos.<sup>29</sup>

O tratamento por plasma frio é um processo de funcionalização química de superfícies, essencialmente a seco, onde diversos tipos de grupos funcionais podem ser inseridos, depende do gás de trabalho escolhido (Ar, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>) e dos parâmetros de operação (potência, pressão, temperatura, tempo de vazão).

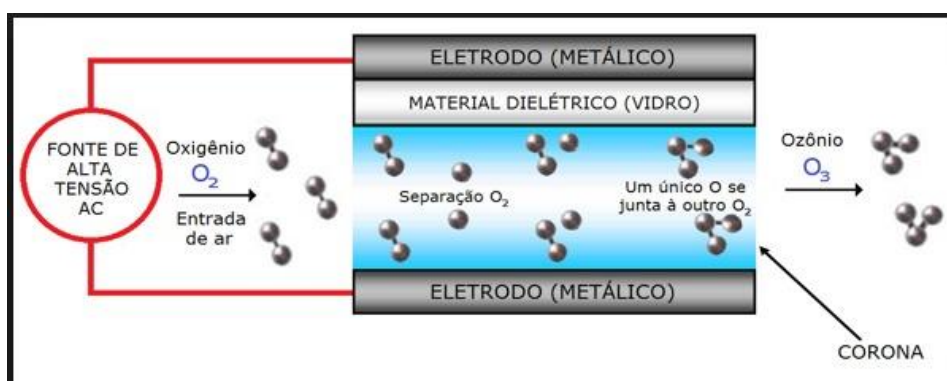
Alguns exemplos deste tratamento são: o plasma a base de oxigênio utilizado para inserir grupos funcionais oxigenados em superfícies poliméricas, o plasma de dióxido de carbono usado para introduzir grupos carboxílicos e o plasma que faz uso de gases inertes, utilizados para introduzir sítios ativos na superfície polimérica do material para posterior polimerização do mesmo.<sup>17</sup>

A modificação de superfícies por plasma já vem sendo estudada academicamente em diferentes áreas, inclusive para a funcionalização de produtos têxteis.<sup>9,30,31</sup> Entre os trabalhos publicados, o estudo de Davis<sup>31</sup> mostra a multifuncionalidade de uma superfície têxtil - 50% algodão e 50% polietileno tereftalato (PET), onde foi realizada a deposição química de monômeros vaporizados a base de flúor, para obter ação hidrofóbica, e na sequência expôs o material ao plasma, obtendo uma grafitação com agente antimicrobiano cloreto de

dialildimetilamônio (DADMAC). Testes microbiológicos em bactérias gram-negativas e positivas apontaram que o tratamento realizado por Davis<sup>31</sup> reduziu a atividade microbiana, além disso, a ativação da superfície do tecido usando plasma aumentou a durabilidade do efeito hidrofóbico.

### 3.1.3.2.2 Tratamento por Descarga Corona

Corona é um tipo de descarga originada através da aplicação de um grande potencial elétrico entre dois eletrodos metálicos (Figura 5), onde geralmente um dos eletrodos é recoberto por uma camada de material dielétrico, provocando a ionização dos gases na região entre os eletrodos. Algumas das principais aplicações deste tipo de descarga são: i) modificar as superfícies de materiais para modificar sua tensão superficial e aumentar a molhabilidade (Figura 6), ii) neutralização de cargas estáticas, iii) e em precipitadores eletrostáticos.<sup>33</sup>



**Figura 5** - Sistema corona porta-plano. Fonte: <http://www.thermomixbrasil.com.br/enviromix/o-ozonio>.



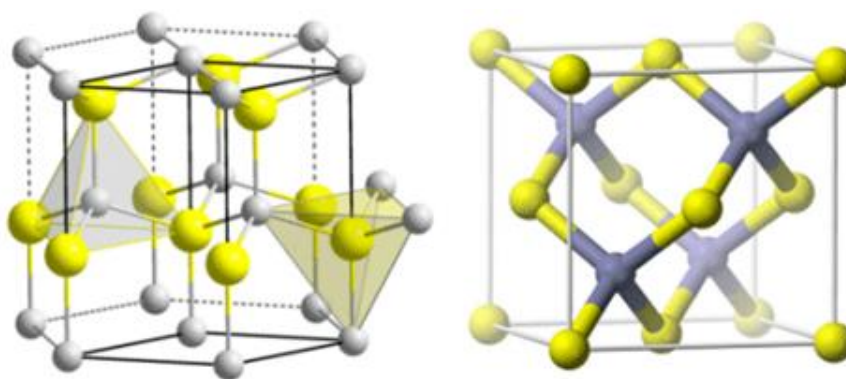
**Figura 6** - Aplicação de descarga corona em cabos elétricos antes da pintura. Fonte: Corona Treatment. <http://www.dynetechology.co.uk/>

O tratamento corona age na superfície dos substratos, onde os íons e elétrons gerados na descarga corona possuem energia suficiente para romper algumas das ligações interatômicas não polares da superfície do material. Posteriormente, as ligações quebradas se recombinaem com radicais livres geradas pela descarga, para formar grupos polares (aldeídos, carboxilas, cetonas) na superfície da amostra<sup>35</sup>.

Segundo Giordano<sup>33</sup>, 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.

### 3.2 Óxidos de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor binário que pode cristalizar tanto na forma cúbica (blenda de zinco) quanto na forma hexagonal (wurtzita), conforme mostra a Figura 7. A forma wurtzita é a termodinamicamente mais estável, nessa condição o ZnO possui como valores de parâmetros de rede  $a = 0,3296$  nm e  $c = 0,5209$  nm. Na estrutura hexagonal do ZnO, cada ânion do cristal (oxigênio) é ligado a um cátion (zinco) nos vértices de um tetraedro.<sup>36,37</sup>



**Figura 7** - Representação das estruturas cristalinas de Óxido de Zinco: (a) Estrutura Wurtzita (b) Estrutura Blenda de Zinco. Fonte: Cauda<sup>38</sup>p. 135)

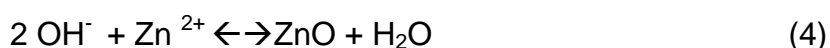
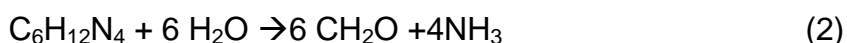
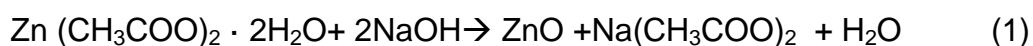
Materiais a base de ZnO são amplamente utilizados nas indústrias devido as suas propriedades físico-químicas. Atualmente, pesquisas focadas em nanomateriais mostram melhorias nestas propriedades, isto porque a grande razão área/volume das nanopartículas de ZnO resultam em uma maior efetividade de

proteção UV, atividade bactericida e outras.<sup>39</sup> Os cristais de ZnO unidimensionais tem uma alta relação superfície/ volume e são muito visados devido a sua alta mobilidade eletrônica. As diversas morfologias das nanoestruturas podem ser: 0D (nanoclusters, pontos quânticos e nanopartículas), 1D ( nanotubos, nanofitas, nanobastões ), 2D ( nanoplacas e camadas), e 3D (nanoflores), por exemplo.

Um dos métodos estudados para a síntese de ZnO sobre substratos têxteis, com a finalidade de funcionalizar a superfície do material, se dá através da rota de síntese hidrotermal. As vantagens deste método para a referida aplicação residem na relativa baixa temperatura necessária para a operação do processo, bem como o baixo custo dos reagentes.

A síntese hidrotermal de ZnO para funcionalização de substratos têxteis pode ser realizada em duas etapas, denominadas de sementeação e crescimento. Na etapa de sementeação, nanocristais de ZnO produzidos são depositados na superfície de um substrato e atuam como pontos de nucleação (ou sementes). A segunda etapa consiste no crescimento epitaxial das sementes em condições hidrotermais. Neste processo o tamanho, a forma e o grau de cristalinidade dos nanobastões de ZnO podem variar de acordo com a concentração dos reagentes, temperatura e tempo de incubação.<sup>1</sup>

No método desenvolvido por Athauda,<sup>12</sup> a fase de sementeação faz uso dos reagentes acetato de zinco, hidróxido de sódio e álcool isopropílico. Nesta etapa ocorre as condições para nucleação e formação das sementes de ZnO, segundo mostra a reação 1. O crescimento das sementes no substrato ocorre em condições hidrotermais (reações de dissolução/precipitação em altas temperaturas, em torno de 90°C, na presença de solvente) em solução aquosa contendo nitrato de zinco e hexametilenotetramina (HMTA). Em alta temperatura, o HMTA se decompõe em formaldeído e amônia (2), onde a amônia reage com a água e produz hidroxilas (3), que por sua vez reage com o zinco formando o óxido de zinco (4).





De acordo com Leal<sup>41</sup> no método hidrotérmico o maior desafio é a obtenção de nanoestruturas homogêneas em materiais flexíveis, como o tecido de algodão. Isso ocorre devido a flexibilidade dos tecidos que muitas vezes se deformam durante o processo de crescimento não permitindo que todas as regiões do substrato estejam expostas de modo homogêneo ao material da solução.

Por ser considerado atóxico, ter baixo custo e ser facilmente sintetizado, o ZnO na forma nanoestruturada foi o material escolhido para o desenvolvimento deste trabalho. Testes de toxicidade *in vivo* comprovam que íons de zinco não causam danos às células de DNA humano e podem ser usados em formulações de produtos para cuidados pessoais.<sup>20,43</sup>

### 3.2.1 Pontos Quânticos de ZnO

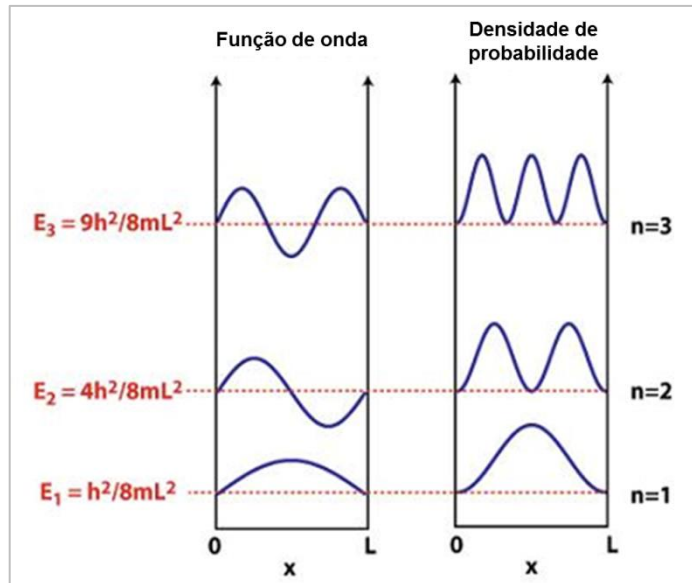
Os pontos quânticos (PQs) são nanopartículas formadas a partir de cristais semicondutores, e que possuem diâmetros entre 1 a 7 nm aproximadamente.

Nesta faixa, os efeitos eletrônicos relacionados ao confinamento quântico dos elétrons nas partículas se modificam em relação ao encontrado nos materiais *bulk*, pois o confinamento quântico faz com que os elétrons assumam valores de energia mais elevados. Como resultado, há uma maior separação entre os diferentes níveis de energia dos elétrons, assim como um aumento no valor do *band gap*.<sup>44, 45,46</sup>

A analogia utilizada para explicar este fenômeno é da chamada “partícula em uma caixa” (Figura 8), onde os estados de energia dos elétrons são discretos e inversamente dependente do tamanho da caixa. Nesta analogia, a caixa é o PQ, as paredes da caixa são a superfície do PQ, logo a largura da caixa é equivalente ao diâmetro do PQ. Segundo a equação de Schrödinger, a energia dos elétrons nos diferentes níveis possíveis ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) é dada pela relação abaixo (Equação 5)

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (5)$$

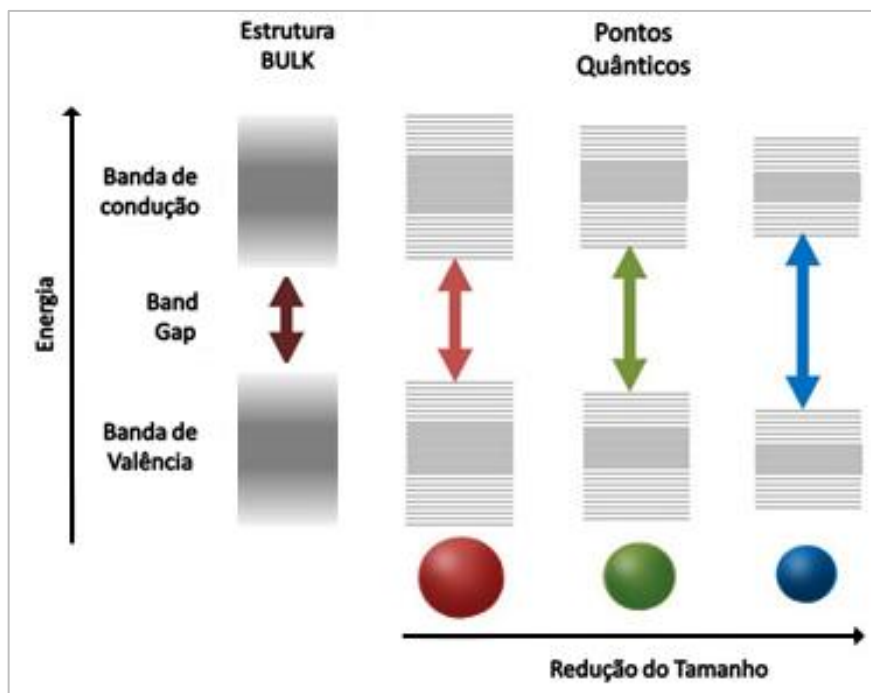
onde  $E_n$  é a energia da partícula no nível  $n$ ,  $h$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa da partícula e  $L$  a largura da caixa.



**Figura 8** – Modelo da partícula em uma caixa, mostrando os diferentes níveis de energia, a função de onda e densidade de probabilidade correspondentes para os três primeiros níveis de energia. Fonte: adaptado de <https://briankoberlein.com/wp-content/uploads/box>.

Empregando o modelo da “partícula em uma caixa”, podemos ver que quanto menor for o diâmetro do PQ, maiores serão os valores de  $E$  permitidos para os elétrons, assim como a diferença de energia entre os diferentes níveis e o próprio *band gap*.

Uma das características mais interessantes e únicas dos PQs é o surgimento de uma dependência entre o tamanho das nanopartículas e o valor do *band gap* resultante e, por consequência, da cor do material, como está mostrada esquematicamente na Figura 9. <sup>44</sup>



**Figura 9** - A divisão dos níveis de energia em pontos quânticos devido ao efeito de confinamento quântico, a band gap de semicondutores aumenta com a diminuição do tamanho do nanocristal. Fonte: Sigma Aldrich<sup>49</sup>.

O ponto quântico de ZnO tem despertado interesse devido a suas propriedades luminescentes e baixa toxicidade. Além disso, é um semicondutor biodegradável e um material luminescente com valor menor do que os pontos quânticos a base de Cádmiio (Cd) tradicionalmente utilizado.<sup>47, 48</sup>

Devido as suas dimensões extremamente pequenas, se supõe que os PQ's possam permear através da estrutura porosa das fibras e impregnar eficazmente o substrato celulósico, além de impregnar a superfície externa das mesmas e se manter fixado a ela devida as irregularidades superficiais. Entretanto, até o presente momento, não há trabalhos publicados na literatura científica (acessíveis através do Portal de Periódicos da CAPES) mostrando a funcionalização de substratos têxteis com pontos quânticos.

### 3.2.2 Propriedades óticas e bactericida do ZnO

As radiações na faixa do UV podem ser classificadas, de acordo com o comprimento de onda que possuem: UV-A (320 - 400nm), UV-B (280-320nm) e UV-C (200-280nm). Cada uma das radiações causa um efeito diferente à saúde. A radiação UV-A pode induzir o envelhecimento precoce da pele, a radiação UV-B

causa danos ao DNA, gera inflamação e carcinogênese, por fim UV-C é absorvida pela atmosfera superior e praticamente não chega ao solo. Os efeitos da radiação UV sobre o ser humano pode ser amenizado com o uso de materiais que podem absorver/refletir a radiação.<sup>51,52</sup>

Óxidos metálicos semicondutores, como o ZnO e o TiO<sub>2</sub>, são extensivamente utilizados em filtros solares devido a sua capacidade de bloquear a passagem da radiação UV sobre toda a gama UVA / UVB (290-400 nm) através de absorção, espalhamento e reflexão. Essas propriedades são determinadas pelo *band gap*, índice de refração, o tamanho das partículas e a dispersão das partículas na emulsão.<sup>50</sup>

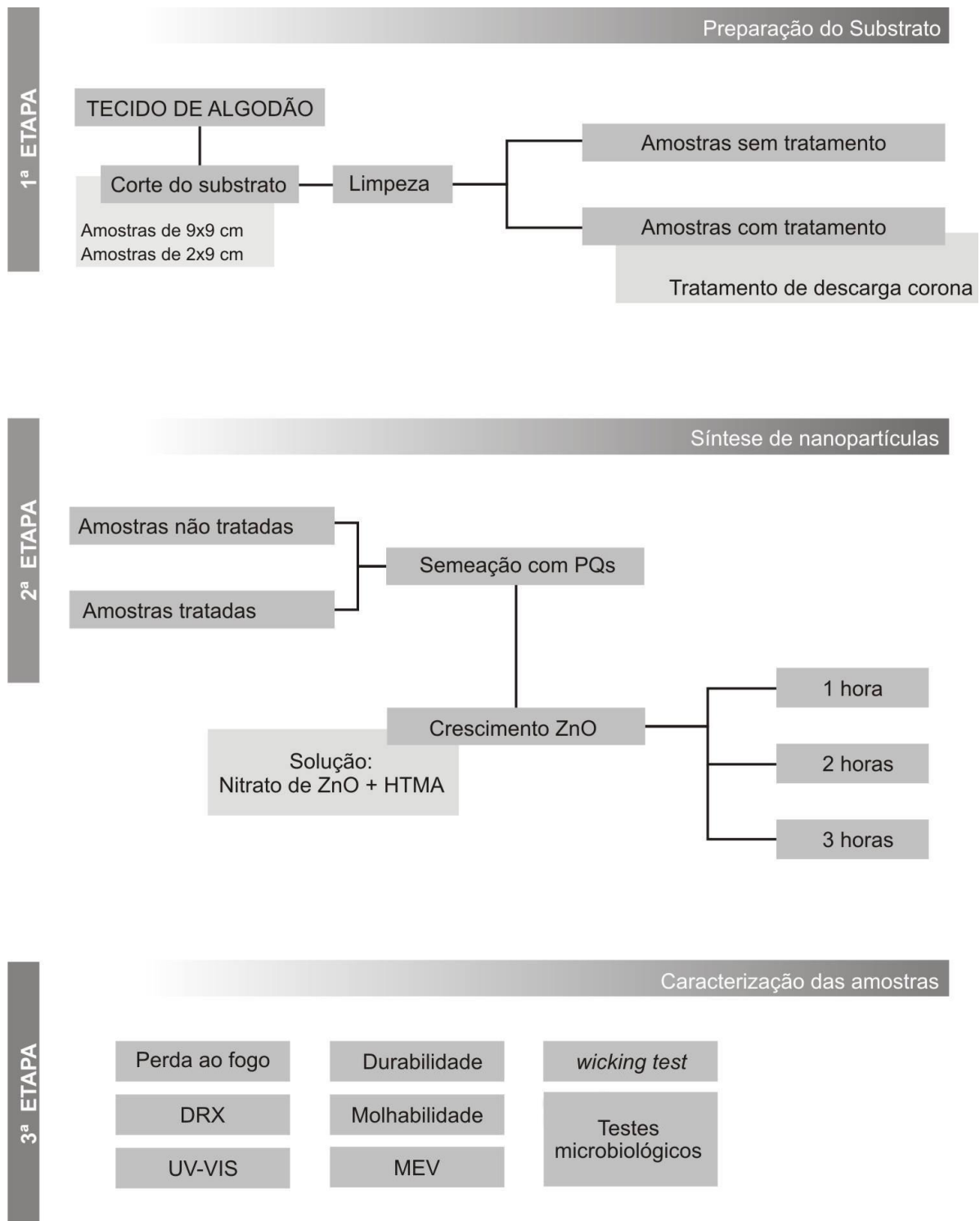
A proteção contra a radiação UV também é um dos requisitos de segurança de vestuários destinados à utilização em condições de serviço, no qual há exposição prolongada à radiação solar. A radiação UV transmitida através do tecido interage com a pele e pode gerar envelhecimento e até doenças como câncer.<sup>51, 52</sup>

Outro problema comumente enfrentado é que os materiais têxteis produzidos com fibras naturais são um excelente meio para a proliferação de microrganismos, particularmente bactérias e fungos, devido ao fato de permitirem a retenção de umidade e agirem como fontes de nutrientes para estes seres vivos.<sup>53</sup> A funcionalização de têxteis com ZnO para o fim de proteção antimicrobiana já vem sendo estudada e fatores como concentração, morfologia e tamanho de partícula são responsáveis pelo efeito nocivo a microorganismos.<sup>20</sup>

## **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Metodologia**

O trabalho realizado foi dividido nas etapas de preparação do substrato, síntese das nanopartículas de ZnO e caracterização das amostras produzidas, conforme mostra o fluxograma apresentado na Figura 10.



**Figura 10** - Fluxograma das etapas realizadas no trabalho. Fonte: Autor.

## 4.1.1 Matérias – Primas

### 4.1.1.1 Acetato de Zinco

O acetato de zinco dihidratado ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>Zn.2H<sub>2</sub>O utilizado foi fornecido pela Fluka.

### 4.1.1.2 Hidróxido de Sódio

O Hidróxido de Sódio P.A. (99%), utilizado foi fornecido pela empresa VETEC, lote DGBC7255.

### 4.1.1.3 Álcool Etílico Absoluto

O álcool etílico absoluto (99,8%) utilizado foi fornecido pela Neon Química.

### 4.1.1.4 Hexametilenotetramina

A Hexametilenotetramina ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ), também chamada de HMTA tem peso molecular 140,19g e foi fornecido pela empresa Dinâmica Química Contemporânea, lote73352.

### 4.1.1.5 Nitrato de Zinco

O nitrato de zinco hexahidratado  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi fornecido pela empresas Sigma-Aldrich e possui massa molar de 297,44g.

### 4.1.1.6 Tecido de algodão

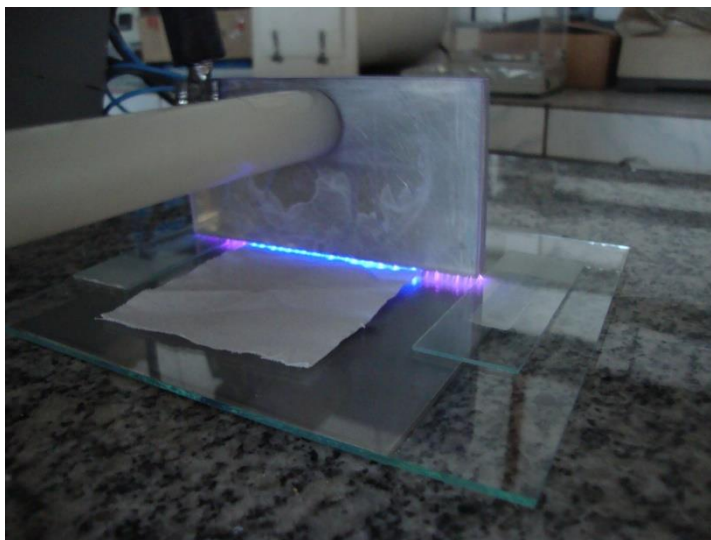
Tecido 100% algodão, de cor branca e marca desconhecida. Adquirido em loja de produtos têxteis.

### 4.1.2 Limpeza do substrato

A limpeza do tecido de algodão foi realizada para remoção das ceras, graxas e outros resíduos que possam estar presentes do acabamento do têxtil. Na solução de lavagem utilizou-se 5g de hidróxido de sódio, 1,5g do surfactante Triton-X e 1,5 de ácido cítrico diluídos em 500 mL de água deionizada <sup>1</sup>. As amostras em solução foram aquecidas a 80°C por 1 hora em agitação intensa. Após o período indicado as amostras foram enxaguadas com água deionizada e secadas a temperatura ambiente.

### 4.1.3 Tratamento com descarga corona

O equipamento para tratamento corona foi construído empregando uma fonte de alta tensão e frequência (~40kV a 20kHz), chapas de Al como eletrodos, e uma placa de vidro de 2mm como dielétrico, conforme mostrado na Figura 11. No tratamento corona as amostras foram expostas a descarga em ambos os lados do tecido. Imediatamente após o tratamento corona, as amostras eram colocadas na solução de sementeação.



**Figura 11** - Equipamento de descarga corona utilizado no desenvolvimento do trabalho.

#### 4.1.4 Semeação com Pontos Quânticos

No procedimento de semeação duas soluções foram preparadas. Inicialmente, 0,10 g de acetato de zinco foram dissolvidas em 150 mL de álcool isopropílico. Na sequência, em um béquer separado, foram dissolvidos 0,030g de hidróxido de sódio em 15mL de álcool isopropílico. Ambas as soluções foram reservadas e mantidas em banho de gelo. Este procedimento foi realizado a fim de reduzir a cinética de precipitação e crescimento do ZnO quando as soluções fossem misturadas.<sup>1</sup>

Após a mistura das duas soluções, o sistema é rapidamente aquecido até 40°C empregando um banho maria, onde após alcançar esta temperatura as amostras foram mantidas por 5 minutos. Alíquotas da solução de síntese foram retiradas em intervalos de 5 minutos para serem analisados através da espectroscopia UV-Vis e determinação do diâmetro médio dos PQs em função do tempo, pois os PQs crescem rapidamente nesta temperatura de síntese.

Após a síntese dos PQs, a solução é resfriada rapidamente em banho de gelo para reduzir a cinética de crescimento dos mesmos, e então a amostras de tecido de algodão são imersas para a etapa de semeação.

##### 4.1.4.1 Determinação do Tamanho do Ponto Quântico de ZnO

O tempo de imersão da amostra na solução de semeação em temperatura de 40°C foi determinado através do tamanho do ponto quântico. Isso é possível, pois o óxido de zinco apresenta efeito de confinamento quântico quando possui diâmetro inferior a aproximadamente 7nm, e esses efeitos podem ser observados na mudança do seu band gap ótico.<sup>44</sup> Por isto foram utilizados espectros de absorvância de UV/visível para acompanhar as mudanças no diâmetro da partícula ao longo do tempo em temperatura de 40°C. Foram coletadas amostra e analisadas no espectrofotômetro pelo período de uma hora, amostrando num intervalo de 5 minutos.

Após fazer a leitura da solução de semeação e obter o gráfico de absorvância x comprimento de onda seguiu-se o método aprimorado por Meulenkamp<sup>54</sup> - método



do modelo da massa efetiva - onde o diâmetro dos pontos quânticos obedece a equação 6:

$$\frac{1240}{\lambda_{1/2}} = a + \frac{b}{D^2} - \frac{c}{D} \quad (6)$$

Onde o  $\lambda_{1/2}$  é o comprimento de onda em que a absorção é 50% do que no pico excitônicas, onde  $a= 3,301$ ,  $b=294,0$ ,  $c=-1,909$  e  $D$  é o diâmetro da partícula.

#### 4. 1.4.2 Ensaio de Saturação

Para se determinar o tempo mínimo necessário de saturação do tecido em imersão, foi empregado o Princípio de Arquimedes. Após a pesagem de uma amostra de tecido seca, esta é imersa em água. Com o auxílio de uma balança e um dispositivo especial, o peso da amostra imersa foi registrada em intervalos de 5 min até que o valor do peso imerso não apresentasse variações, indicando que a amostra não estava mais absorvendo água. Os testes foram realizados em triplicata.

O crescimento das sementes de ZnO no substrato, teve como base o método hidrotermal desenvolvido por Athauda<sup>1</sup>. A solução de crescimento foi preparada seguindo as seguintes etapas:

- Solução A: 7,71g de Hexametenotetramina dissolvido em 100 ml de água deionizada, reservado em banho de gelo;
- Solução B: 16,4g de nitrato de zinco e dissolvido em 120mL de água deionizada, reservado em banho de gelo.
- Solução final: em um béquer com 350 mL de água em banho de gelo, adicionou-se as soluções A e B.

Posterior a homogeneização das soluções, alíquotas de 70 ml foram separadas em frascos. Em cada frasco uma amostra de tecido foi colocado. Os recipientes foram aquecidos a 90°C e variou-se o tempo de crescimento em 1, 2 e 3 horas. Passado o período sob aquecimento as amostras foram lavadas e secas naturalmente.

## 4.2 Métodos de Caracterização

### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizado para visualizar a morfologia do substrato estudado e amostras impregnadas, um microscópio eletrônica de varredura Hitachi modelo TM3000 do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) e Centro de Microscopia da UFRGS.

### 4.2.2 Espectroscopia UV-Vis

Os ensaios de espectroscopia seguiram a norma AATCC Test Method 183-2004 - Transmissão ou Bloqueio de Radiação Ultravioleta Ponderada Eritemicamente através de Tecidos. Para medir o Fator de Proteção Ultravioleta (UPF) foi utilizado um espectrofotômetro com esfera de marca Varian, modelo Carry 5000. As amostras foram avaliadas em um intervalo de comprimento de onda de 195 nm a 400 nm.

O Fator de Proteção foi calculado de acordo com a equação (7) que é a média aritmética das transmissões ultravioletas efetivas. O fator é obtido com a comparação da exposição ao sol da pele humana desprotegida com a exposição ao sol da pele protegida pelo tecido.  $E_{\lambda}$  é a incidência sobre uma pele com uma sensibilidade padrão à formação de um eritema valor tabela mostrado na Tabela 4,  $S_{\lambda}$  é a irradiação do espectro solar em uma determinada região, no caso desta norma é Albuquerque, também tabelado e mostrado na Tabela 5,  $T_{\lambda}$  = é o valor medido, ou seja a filtragem que o tecido oferece e  $\Delta\lambda$  = intervalo de comprimento de onda medido (nm).

$$UPF = \frac{\sum_{280nm}^{400nm} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{280nm}^{400nm} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda} \quad (7)$$

Onde:

$E_{\lambda}$  = Espectro eritemal segundo CIE

$S_{\lambda}$  = Distribuição espectral da radiação

$T_\lambda$  = Transmissão espectral do têxtil

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

$\lambda$  = Comprimento de onda em nm

**Tabela 4** – Tabela de Função de Eficácia Eritemal Relativa (EA)

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 5** – Irradiação do espectro solar ao meio dia, 3 de julho, luz solar, Albuquerque, NM

nm	W/cm <sup>2</sup> /nm	nm	W/cm <sup>2</sup> /nm	nm	W/cm <sup>2</sup> /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*

Para o cálculo do percentual de bloqueio de Raios UV-A (315 nm a 400 nm) e UV-B (280 nm a 315 nm) foram utilizadas as equações (8) e (9) respectivamente que nos deram o valor da transmitância ultravioleta média e, por fim, através das equações (10) e (11) calculado o valor do Percentual de Bloqueia de Raios UV-A e UV-B.

$$T(UV - A) = \frac{\sum_{315nm}^{400nm} T\lambda \times \Delta\lambda}{\sum_{315nm}^{400nm} \Delta\lambda} \quad (8) \quad T(UV - B) = \frac{\sum_{280nm}^{315nm} T\lambda \times \Delta\lambda}{\sum_{280nm}^{315nm} \Delta\lambda} \quad (9)$$

$$100\% - T(UV-A) \quad (10)$$

$$100\% - T(UV-B) \quad (11)$$

### **4.2.3 Difração de Raios – X**

O difratômetro de raios X Philips, modelo X'Pert foi utilizado para a caracterização do substrato e do ZnO impregnado adaptando um pequena amostra em um porta amostra com fita adesiva . A análise foi realizada empregando um tubo de raios X com ânodo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. Os espectros foram obtidos entre 5 a 75 graus ( $2\theta$ ) empregando um passo de  $0,05^\circ$  e tempo de acumulação de 1s por passo.

### **4.2.4 Ensaio de durabilidade**

O teste de durabilidade visa verificar a adesão do ZnO ao substrato de algodão por meio da simulação de ciclos de lavagens em máquinas de lavar roupas domésticas. O teste foi realizado de acordo com a norma da AACTT.

Para cada 2g de amostra utilizadas no ensaio é feito uma solução de 100 mL de líquido de lavagem contendo 2g/L de detergente comercial da marca Limpol diluído em água. O processo foi realizado em um béquer com agitação de 70 rpm por 12 minutos numa temperatura de  $49 \pm 3^\circ\text{C}$ . Depois de lavados, os tecidos foram enxaguados durante 6 minutos utilizando água corrente. A secagem se deu em estufa a  $50^\circ\text{C}$ .

As amostras foram submetidas a ciclos de 10 e 20 lavagens, posteriormente a determinação do teor de ZnO remanescente nas amostras foi medida através do ensaio de perda ao fogo.

### **4.2.5 Perda ao Fogo**

Este procedimento foi empregado com o objetivo de se determinar a quantidade de ZnO impregnado no substrato de algodão, assim como a quantidade de ZnO que permaneceu aderida ao substrato após os ciclos de lavagem.

Para a realização deste ensaio foi utilizado cadinhos de porcelana e um forno elétrico Sanchis. Os cadinhos foram previamente calcinados e posteriormente pesados. Amostras com aproximadamente 1g foram utilizadas neste ensaio. A curva de aquecimento atingiu de  $900^\circ\text{C}$ , com taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  com patamar de 50 minutos.

Após resfriados, os cadinhos foram pesados novamente e calculado o teor de ZnO presente nas amostras.

#### 4.2.5.1 Análise de Variância

Para análise estatística dos resultados utilizou-se a Análise de variância (ANOVA) de um fator, com nível de significância de 5% executada no software Microsoft Excel. Onde:

- SQ – soma dos quadrados
- GL – graus de liberdade
- MQ - quadrados médio
- F - é a média quadrada dos grupos dividido pela média quadrada dos resíduos (entre os grupos)
- Valor P – probabilidade de significância
- F crítico – valor crítico

Para resultados significativos estatisticamente entre grupos, foi aplicado o Teste de Tukey com o software PAST.

#### 4.2.6 Testes microbiológicos

A atividade antimicrobiana das amostras de tecidos de algodão impregnadas com ZnO foi verificada frente a dois diferentes tipos de bactérias de importância clínica e alimentar, uma gram-negativa (*Escherichia coli*) e uma gram-positiva (*Enterococcus durans*), baseado no método descrito por Athauda<sup>12</sup> com algumas modificações.

As amostras de tecidos foram divididas em quatro grupos: a) tecido sem tratamento prévio; b) tecido impregnado com ZnO com tempo de crescimento de 1 hora; c) tecido impregnado com ZnO com tempo de crescimento de 2 horas; e d) tecido impregnado com ZnO com tempo de crescimento de 3 horas.

Cultura pura de ambas as bactérias foram inoculadas em ágar Infusão cérebro e coração (BHI- *Brain Heart Infusion*) e incubadas a 37C por 24 horas. Após, uma diluição das bactérias foi realizada coletando colônias da placa e dissolvendo em solução salina até atingir a escala de 0,5 Mac Farland ( $10^8$  células/mL). Cem

microlitros desta solução foi inoculada em uma placa com meio BHI e incubada a 37°C por 24 horas.

Amostras dos tecidos foram cortadas no tamanho de 2 x 2 cm e submetidas a radiação UV-C por 10 minutos de cada lado. A radiação UV-C, foi empregada, pois a mesma tem o poder de realizar a esterilização de superfícies. Realizou-se o ensaio em triplicata para cada uma das amostras de tecido.

As cepas cultivadas em ágar BHI formaram uma cobertura de bactérias sobre a placa. Após, as amostras de tecidos com e sem tratamento foram colocadas em contato com esta cobertura, pelo tempo de 1 minuto sob leve pressão. Os tecidos foram transferidos para outras placas de Petri com ágar BHI para e incubados a 37°C por 24 horas. Após o período de incubação foi realizada uma avaliação visual das placas e os tecidos transferidos para tubos com solução salina estéril 0,9%. Os tubos foram agitados com vórtex por 1 minuto cada. Da solução resultante foi coletada uma alíquota de 200µL e transferido para microplacas para leitura de OD (densidade ótica) em um espectrofotômetro de microplacas Kazuaki, no comprimento de onda 620nm.

#### **4.2.7 Wicking test**

A molhabilidade por capilaridade do tecido foi avaliada de acordo com norma AATCC TM 197 -2011 – *Vertical Wicking of textiles*. O ensaio conhecido como *Wicking test* baseia-se no transporte capilar, ou seja, na capacidade do tecido transportar líquido. Esta propriedade depende da área superficial das fibras que constituem o tecido, da tensão superficial e da rede capilar.

Amostras do tecido (algodão puro) e outras 3 com tempos de crescimento diferentes (1, 2 e 3 horas) foram cortadas no tamanho de 9 X 2 cm.

As amostras e uma régua foram fixadas verticalmente num suporte que permite a movimentação de todo este conjunto, e uma placa Petri com solução aquosa de Rodamina b facilitar a visualização, foi colocada abaixo do suporte conforme Figura 12. Um cronômetro foi colocado próximo do aparato para facilitar a avaliação por vídeo.



**Figura 12** - *Wicking test*, teste para verificar a molhabilidade dos tecidos.

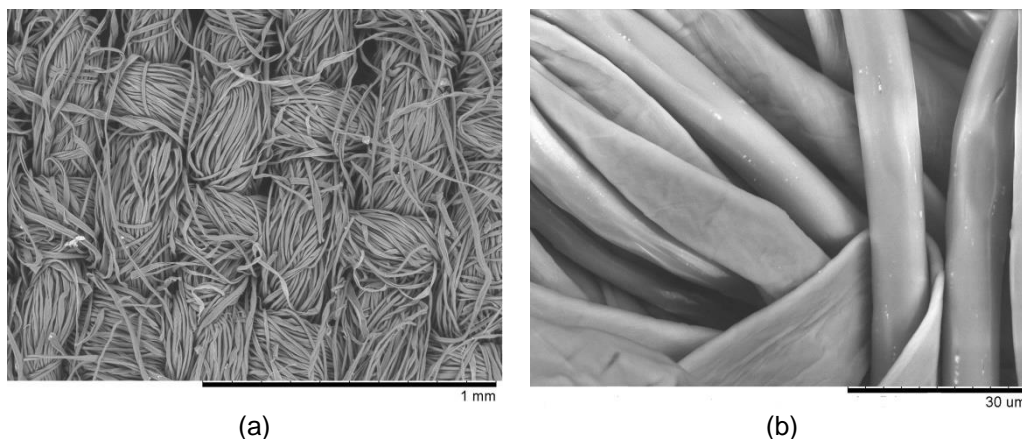
Um *smartphone* foi usado para gravar o experimento. A norma empregada permite duas opções de medidas: i) medir o tempo para que a água suba uma determinada altura, ou ii) medir a altura percorrida em um determinado período de tempo. Neste trabalho, optou-se pelo primeiro critério de medição.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 Caracterização do substrato**

A trama característica de um tecido pode ser vista através da Figura 13, onde se pode observar a textura irregular dos fios, pois estes são formados por fibras de algodão naturais que são torcidos. Além disso, como mostrado na Figura 13 (a), se pode observar que o material utilizado trata-se de um tecido plano, pois possui tramas em ângulos retos característicos. A Figura 13 (b) mostra que fibras de algodão possuem uma superfície com baixa rugosidade, além de possuírem diâmetros e seção transversal variados.

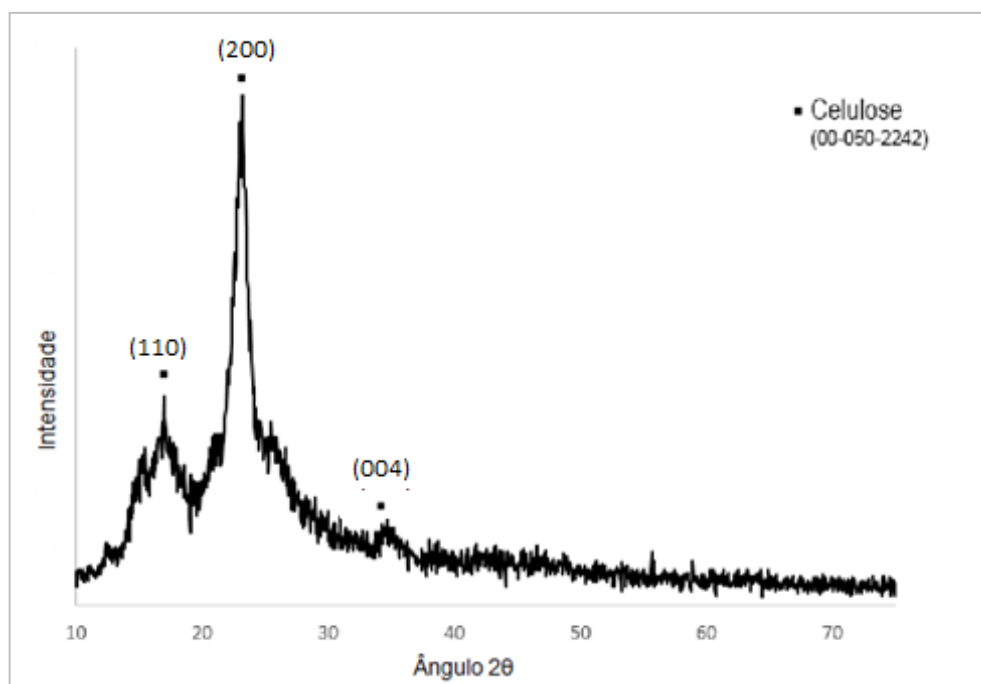




**Figura 13** - Imagens do tecido de algodão utilizada para este trabalho. (a) Trama do tecido de algodão em aumento de 100X. (b) Detalhe da trama.

O difratograma do substrato de algodão apresenta picos característicos de celulose do tipo I, segundo banco de dados *Powder Diffraction Files* (PDF 03-0289), onde podem ser vistos os picos referentes aos planos cristalográficos (110), (200) e (004) (Figura 14).<sup>62</sup>

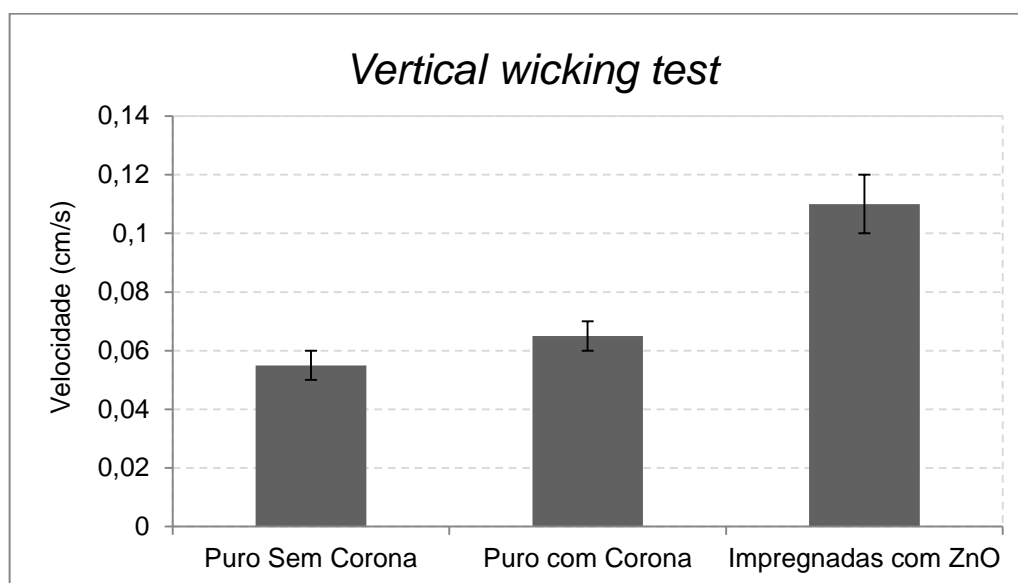
As fibras de celulose, geralmente, apresentam cerca 2/3 do seu volume formado por regiões cristalinas e aproximadamente 1/3 de regiões amorfas, fator dependente da origem botânica do material.<sup>63</sup> Esta característica dos materiais celulósicos se manifesta através do surgimento de uma banda larga entre 10 e 40°, como pode ser visto no difratograma da Figura 14.



**Figura 14** - Difratograma do algodão sem tratamento.

## 5.2 Avaliação do ensaio de Molhabilidade do substrato

O ensaio de molhabilidade com amostras (Figura 15) com tratamento corona apresentaram maior taxa de velocidade de absorção de água. Comparando amostras tratadas com ZnO tem velocidade ainda maior frente ao algodão puro. Uma maior absorção em amostras impregnadas podem estar relacionado a porosidade, que segundo Chen<sup>63</sup>, o ZnO confere ao substrato de algodão.



**Figura 15** - *Vertical wicking test* para amostras com descarga, sem descarga corona e impregnadas com ZnO.

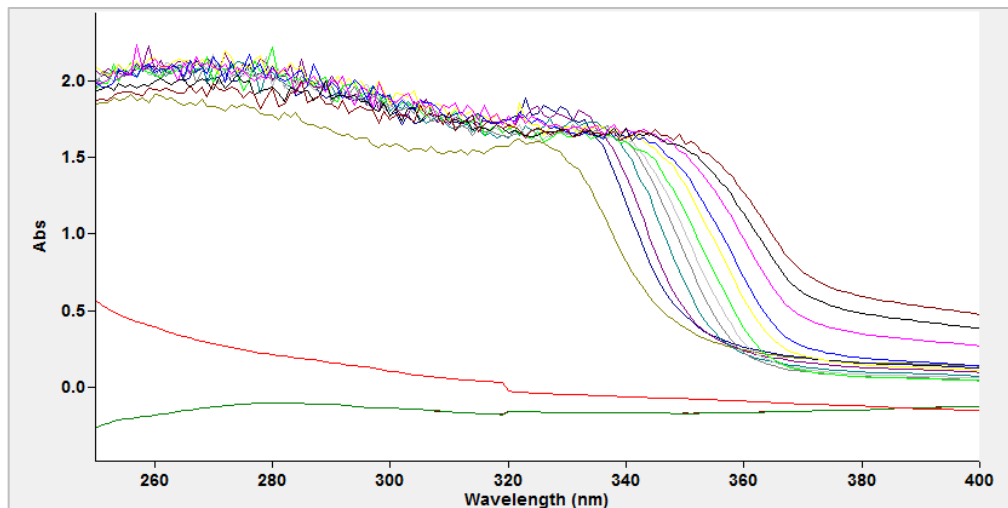
Análise de variância dos resultados (Tabela 6) mostrou que existe diferença estatística ao nível de 5% entre os grupos. E através do teste de Tukey afirma-se que amostras impregnadas (3 horas) são as que apresentam diferenças significativas frente ao grupo.

**Tabela 6** - Dados do cálculo da Análise de Variância de *Vertical wicking test*.

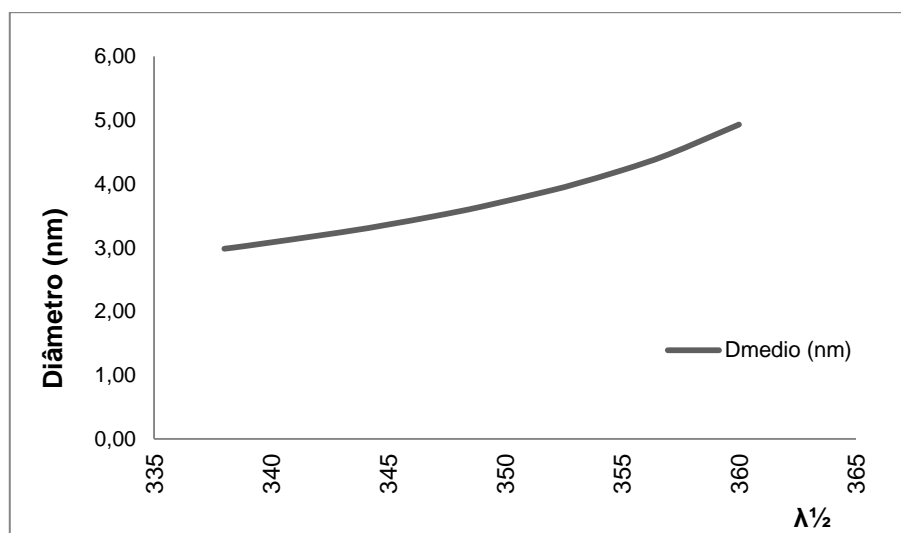
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,00343333	2	0,00172	17,16667	0,023	9,55209
Dentro dos grupos	0,0003	3	1E-04			
Total	0,00373333	5				

### 5.3 Avaliação do processo de síntese e sementeação dos PQs de ZnO

A Figura 16 apresenta a série de curvas de absorvância da solução de síntese dos PQs em função do tempo. Empregando o método de cálculo dos diâmetros médios dos PQs descrito no item 4.1.4.2, os valores foram calculados e os resultados estão apresentados na Figura 17.



**Figura 16** - Espectros de absorvância UV-VIS da solução de crescimento coletados com intervalo de 5 minutos a 40°C.

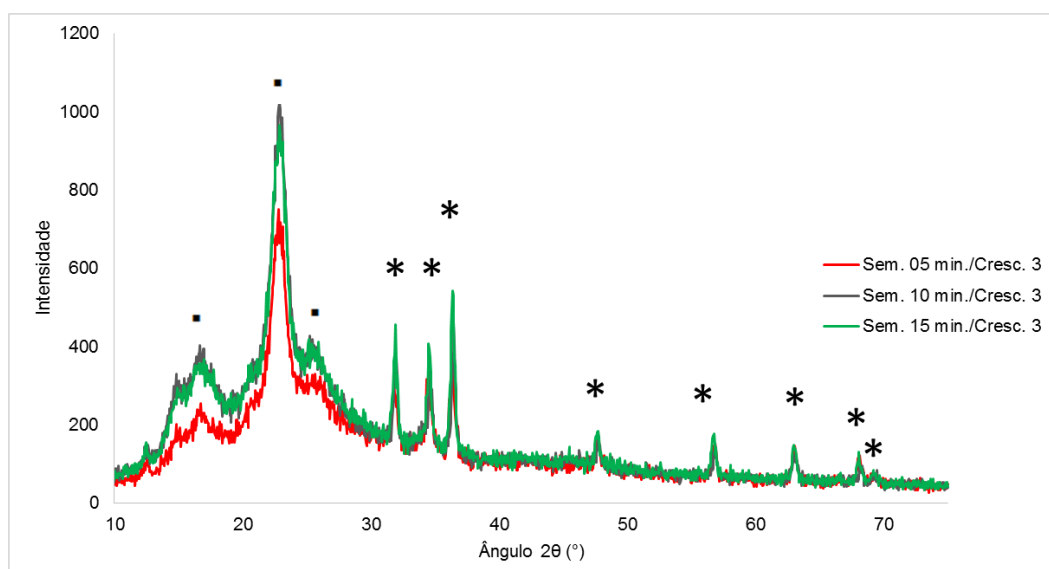


**Figura 17** - Gráfico do crescimento de pontos quânticos segundo o modelo de massa efetiva.

Baseados nos resultados acima, o tempo de síntese escolhido para produzir os PQs (sementes) foi de 5 min (tempo para retirada da primeira alíquota), onde o diâmetro dos PQs é de aproximadamente 2,98 nm (Figura 17).

A Figura 18 mostra os resultados da análise de difração de raios-x para amostras com tempo de semeadura de 5, 10 e 15 minutos e crescidas durante 3 horas.

O difratograma, Figura 18, apresenta picos em  $2\theta = 16.5^\circ$ ,  $22.5^\circ$  e  $34.6^\circ$  referentes ao substrato de algodão (PDF 03-0289), e também são observados os picos de difração em  $2\theta$  de  $31,55^\circ$ ,  $34,24^\circ$  e  $36,03^\circ$ ,  $47,27^\circ$ ,  $56,33^\circ$ ,  $62,70^\circ$ ,  $66,20^\circ$  e  $68,88^\circ$  característicos da fase wurtzita (PDF 36-1451).



**Figura 18** - Comparação entre diferentes tempos de semeadura. Onde ZnO (\*), celulose (•)

Para determinar o tempo de semeadura foi realizado um ensaio de saturação do substrato de algodão. De acordo com os resultados obtidos o tempo necessário para saturar as fibras de algodão com a solução de síntese é de aproximadamente 25 minutos, como mostrado na Figura 19. Devido a isso o tempo de imersão do substrato de algodão foi fixado em 30 minutos. Por se tratar de uma fibra natural, a razão de aspecto de diâmetro e comprimento são irregulares, gerando diferenças no tempo de absorção, então foi adotado uma margem de 5 minutos para garantir uma saturação homogênea. <sup>16</sup>

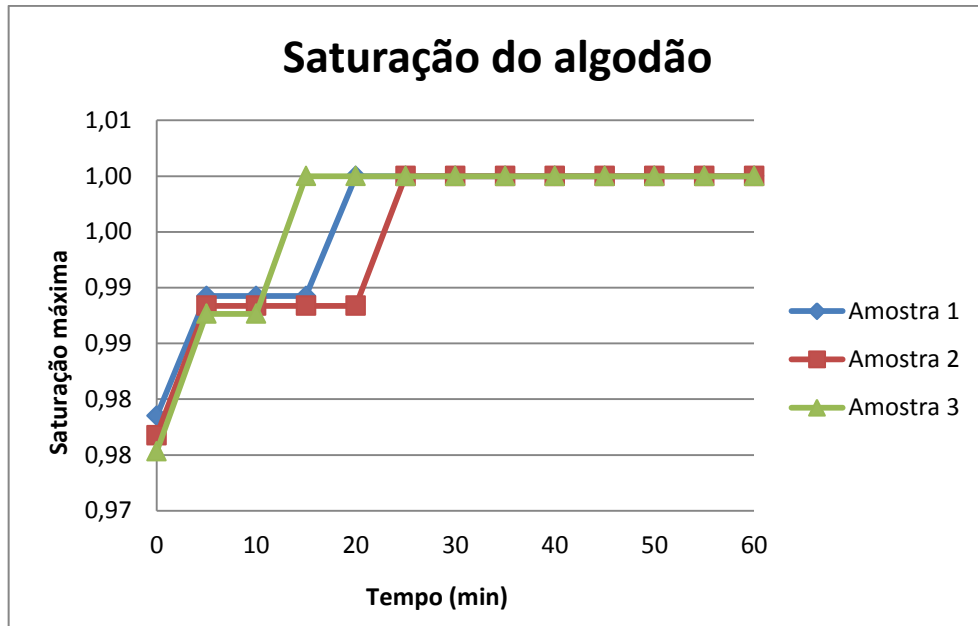
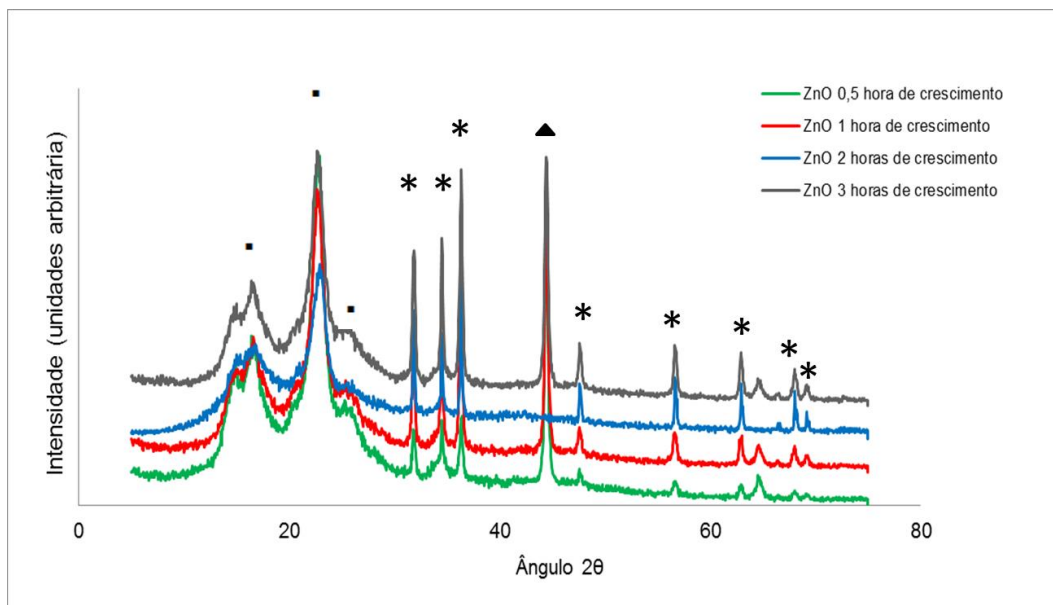


Figura 19 - Gráfico de tempo de saturação da fibra de algodão.

#### 5.4 Análise da etapa de crescimento das sementes de ZnO

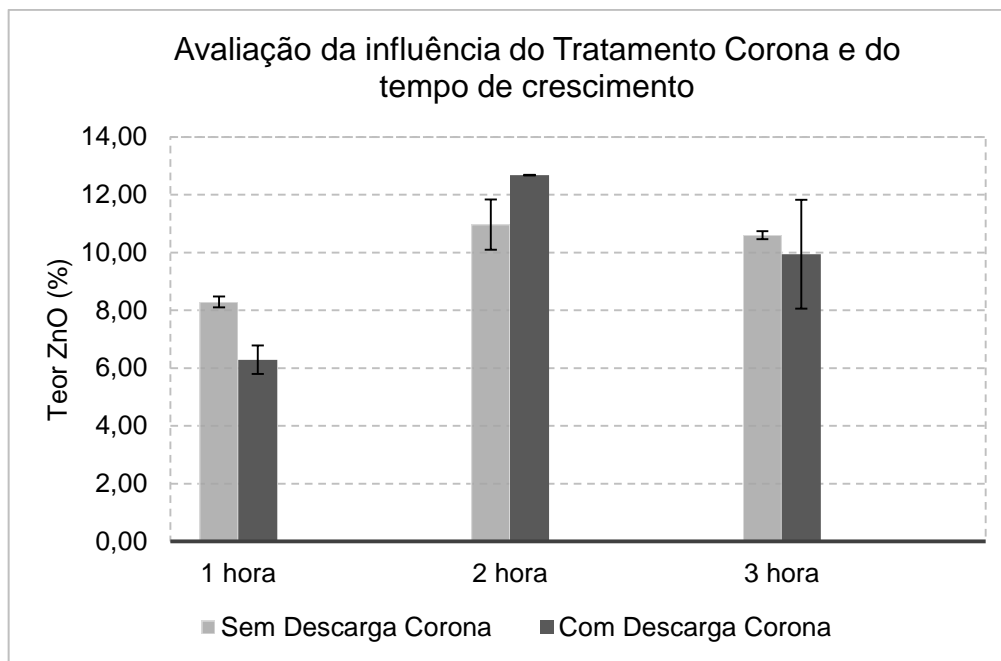
A Figura 20 apresenta os difratogramas das amostras semeadas e submetidas a tratamento hidrotérmal para crescimento dos cristais de ZnO, onde é possível visualizar um aumento na intensidade dos picos de acordo com o aumento do tempo de crescimento. O aumento da intensidade dos picos está relacionado com o aumento da quantidade de ZnO impregnado ao substrato. Os resultados obtidos mostram picos característicos da fase wurtzita (PDF 36-1451) com família de planos cristalográficos correspondendo a (100), (002) e (101) respectivamente.<sup>64</sup>



**Figura 20** - Comparação entre diferentes tempos de crescimento e identificação dos planos cristalográficos, ZnO (\*), celulose (■) e porta amostra metálico (▲)

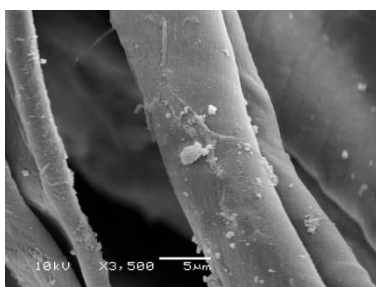
Por meio do ensaio de perda ao fogo foi possível quantificar o teor de ZnO impregnado em função do tempo de crescimento e do pré-tratamento com descarga corona aos tecidos. Se observa pela Figura 21 que há uma diferença entre os teores de ZnO impregnado em função dos tempos de crescimento (1, 2 e 3 horas). Para as amostras que não foram submetidas ao tratamento corona, há uma diferença significativa no teor de ZnO entre as amostras crescidas em 1h e 2h, porém não há diferença significativa entre a quantidade de ZnO impregnado para as amostras de 2h e 3h. Quanto aos substratos tratados com descarga corona, os resultados obtidos para as amostras crescidas em 2 e 3h mostram que a amostra de 2h possui teor maior de ZnO impregnado. Estes comportamentos inesperados podem estar relacionados ao fato de que em substratos flexíveis, este deve se manter esticado durante a fase de crescimento favorecendo o processo de crescimento de modo homogêneo<sup>1</sup>. Entretanto, no presente estudo os substratos de algodão tiveram o seu processo de crescimento realizado dentro de frascos reagentes, pequenos demais para manter as amostras esticadas, além de o tecido estar em contato com as paredes do frasco, o que pode ter contribuído para estas diferenças.

Os resultados também mostram que a utilização de tratamento corona não resultou em maior impregnação de ZnO aos substratos, diferentemente do que foi reportado por Zille<sup>29</sup> e Ibrahim.<sup>30</sup>

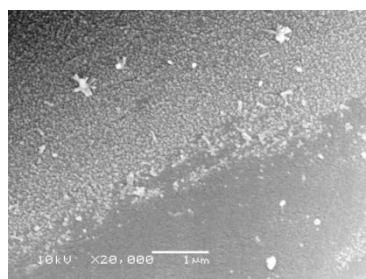


**Figura 21** - Comparação de perda ao fogo em diferentes tempos de crescimento e tratamento com descarga corona.

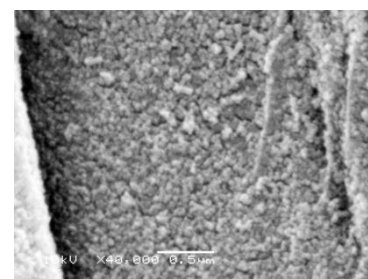
Análise dos tecidos impregnados em diferentes tempos de crescimento mostrou em amostras com 1 hora – Figuras 21 (a), (b) e (c) – já é possível constatar a presença de ZnO na superfície. Em amostras de 2 horas visualiza-se o crescimento de nanobastões, regiões sem impregnação eram muito pequenas, a Figura 21 (d) mostra a uniformidade da camada formada. Amostras com 3 horas de crescimento, Figura 21 (g), (h) e (i), existem ainda áreas não impregnadas por ZnO, pois é possível visualizar fibras do tecido assim como ZnO que não estão aderidos que possivelmente serão removidos com lavagem. Contudo é possível afirmar que ocorreu e aumento da rugosidade da fibra quando comparada com a fibra de algodão sem impregnação.



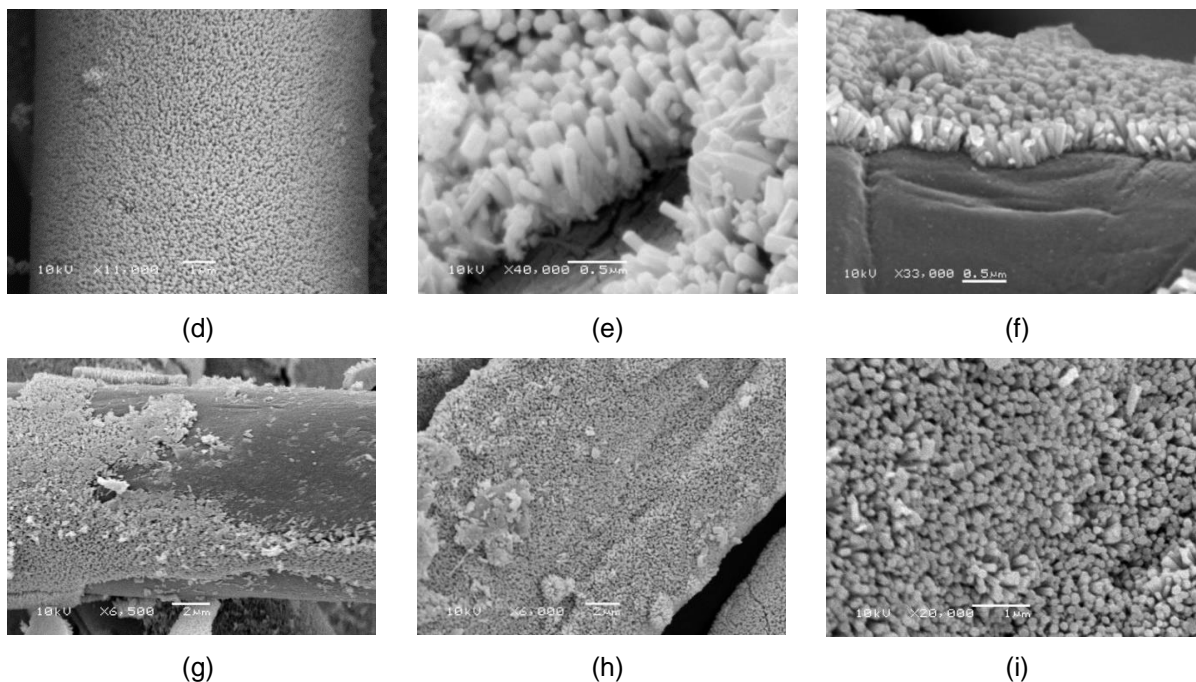
(a)



(b)



(c)



**Figura 22** - Imagens de tecidos impregnados em diferentes tempos de crescimento. (a) Tecido com 1 hora de impregnação x 3.500. (b) Tecido com 1 hora de impregnação x 20.000. (c) Tecido com 1 hora de impregnação x 40.000. (d) Tecido com 2 horas de impregnação x 11.000. (e) Tecido com 2 horas de impregnação x 40.000. (f) Tecido com 2 horas de impregnação x 33.000. (g) Tecido com 3 horas de impregnação x 6.500. (h) Tecido com 3 horas de impregnação x 6.000. (i) Tecido com 3 horas de impregnação x 20.000.

A influência do tempo de crescimento de ZnO nos substratos de algodão sem tratamento e com tratamento de descarga corona foi verificada utilizando análise de variância (ANOVA), Tabela 7.

Os resultados obtidos pela ANOVA mostram que para o grupo de amostras não tratadas, a partir de 2h a relação entre o tempo de crescimento e o teor de ZnO impregnado não mostram diferença estatística ao nível de 5%. Isso pode ser visto através da comparação entre o valor de F calculado e o F tabelado, no qual o F calculado mostra-se menor que o F tabelado (para 2 e 3 graus de liberdade a 5%).

No grupo de amostras com tratamento corona, Tabela 8, também não houve diferença estatística entre o tempo de crescimento e o teor de ZnO.



**Tabela 7** – Dados para análise de variância das amostras sem tratamento sem descarga corona.

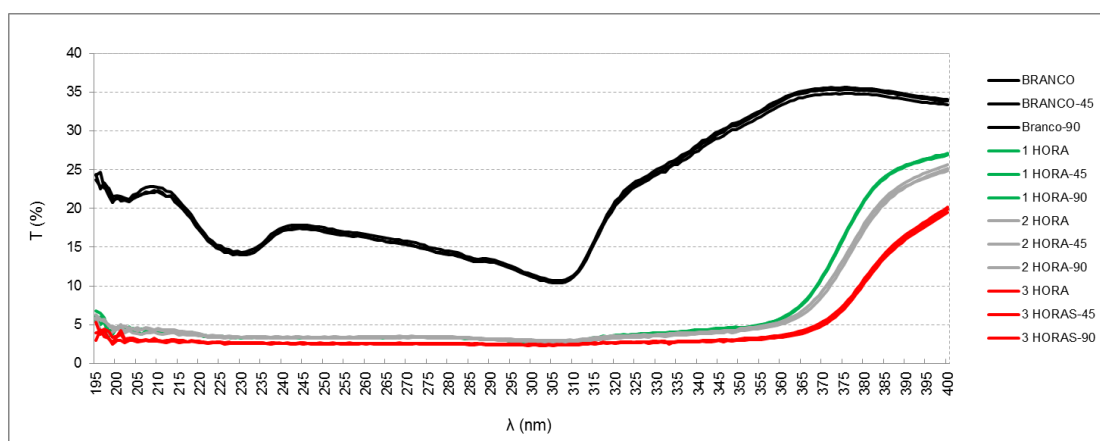
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	8,4235	2	4,21175	7,75272	0,06527	9,55209
Dentro dos grupos	1,62978	3	0,54326			
Total	10,0533	5				

**Tabela 8** - Dados para análise de variância das amostras sem tratamento com descarga corona.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	41,0545	2	20,5272	8,13459	0,06143	9,55209
Dentro dos grupos	7,57035	3	2,52345			
Total	48,6248	5				

## 5.5 Determinação do fator de proteção UV

A presença de ZnO semeado e crescido sobre o tecido de algodão reduz significativamente a transmitância das amostras ao UV em comparação com as amostras de algodão puro (curvas Branco), como pode ser visto na Figura 22. Quanto menor for a transmitância à radiação, maior é o fator de proteção (ASTM).



**Figura 23** - Transmitância em três ângulos distintos para cálculo do UPF e % de UV-A e UV-B

Os substratos de algodão com tempos de crescimento de 1, 2 e 3h apresentaram pequenas diferenças de transmitância na região do UV-A (400-315 nm), entretanto a relação inversamente proporcional entre a transmitância e o teor de ZnO impregnado está coerente. De acordo com os dados obtidos quanto o maior

tempo de crescimento maior a absorção, principalmente na região UV-A. Conforme a norma ASTM D6603-12 para rotulagem de têxteis, todas as amostras analisadas da Tabela 9 se enquadram na classificação de proteção muito boa, como está mostrado na Tabela 10.

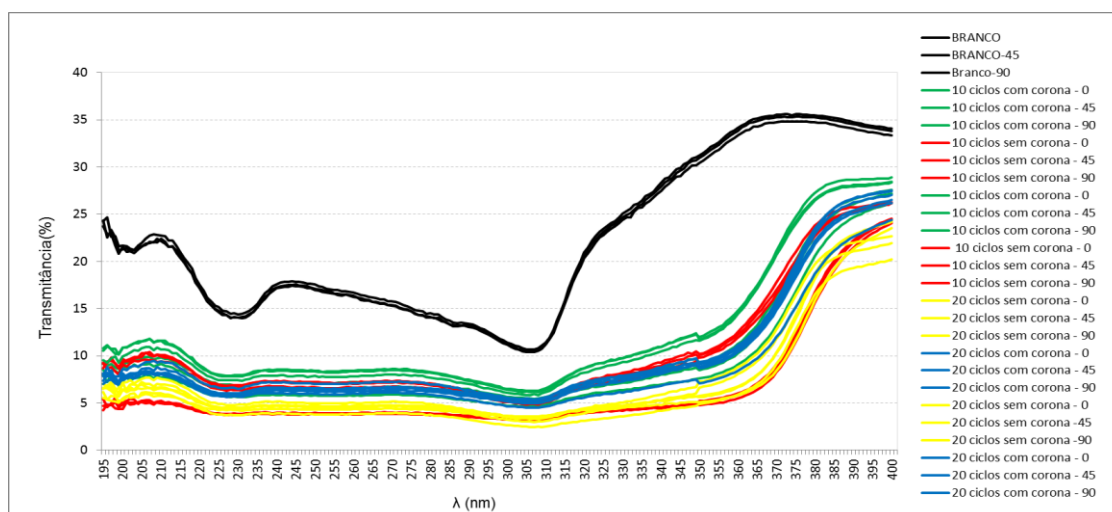
**Tabela 9** - Resultado do UPF das amostras e % de proteção UV-A e UV-B

	Amostra não tratada	Tratada (1 hora)	Tratada (2 horas)	Tratada (3 horas)
UPF	4	29	29	39
%UV-A	69,42	96,35	96,34	98,63
%UV-B	87,54	96,99	96,95	97,54

**Tabela 10** - Classificação UPF segundo ASTM D 6603 para rotulagem de têxteis

UPF - ASTM D6603	
BOA	15 -24
MUITO BOA	25 -39
EXCELENTE	SUPERIOR A 40

Após 10 e 20 ciclos de lavagens ainda se tem o efeito do ZnO bloqueando as radiações UV tanto em amostras com tratamento corona quanto em amostras sem tratamento, como pode ser visto na Figura 23.



**Figura 24** – Transmitância em três ângulos distintos para cálculo do UPF e % de UV-A e UV-B de amostras impregnada, com e sem tratamento corona, após 10 e 20 ciclos de lavagens.

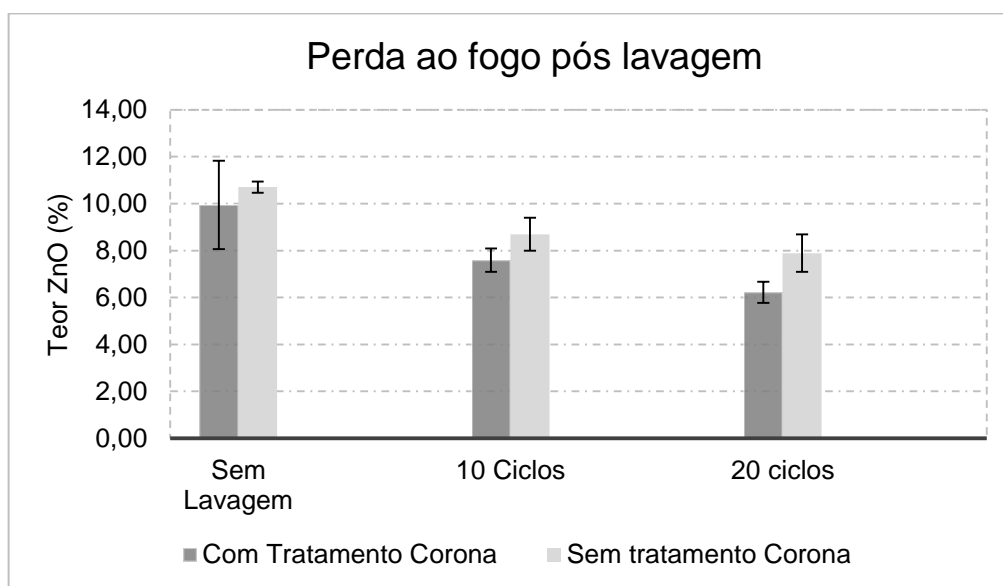
Após os ciclos de lavagem as amostras tiveram um menor fator de proteção, conforme Tabela 11. Assim como mostraram uma redução do % de bloqueio UV-A e UV-B se comparado com amostras antes da lavagem.

**Tabela 11**-Resultado do UPF das amostras impregnadas com ZnO com e sem tratamento corona e % de proteção UV-A e UV-B após 10 e 20 ciclos de lavagem.

	10 ciclos sem corona	10 ciclos com corona	20 ciclos sem corona	20 ciclos com corona
UPF	12	11	11	17
%UV-A	93,18	92,71	92,86	94,88
%UV-B	94,36	94,19	94,25	96,09

## 5.7 Avaliação da durabilidade da impregnação de ZnO

Os resultados de durabilidade Figura 23, mostram que os ciclos de lavagem reduzem o percentual de ZnO impregnado no substrato de algodão. Conforme o esperado, quando maior o número de ciclos menor a quantidade de ZnO.



**Figura 25** - % de ZnO residual após diferentes ciclos de lavagem.

As amostras não apresentaram diferença estatística significativa em 5% entre os grupos, conforme valor – p menor que 0,05 e F calculado menor que F crítico.

**Tabela 12** -- Dados do cálculo da Análise de Variância para as amostras de perda ao fogo pós lavagem.

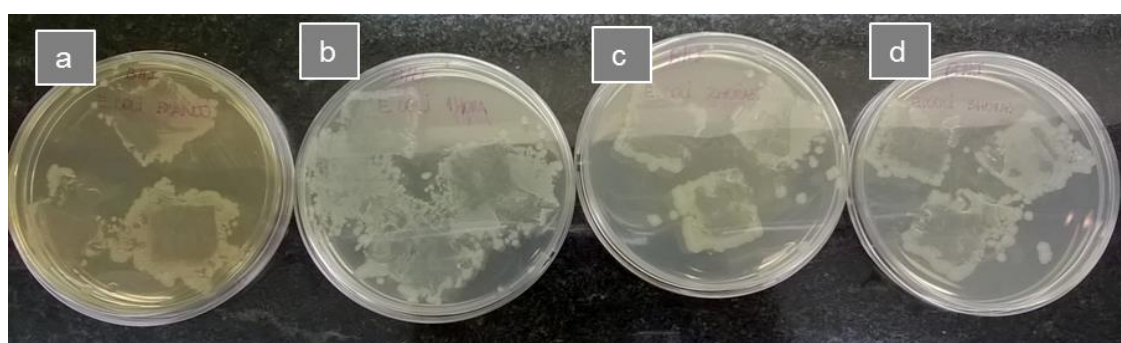
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	26,7357	5	5,34714	3,0971	0,10063	4,38737
Dentro dos grupos	10,359	6	1,7265			
Total	37,0947	11				

## 5.8 Atividade microbiológica

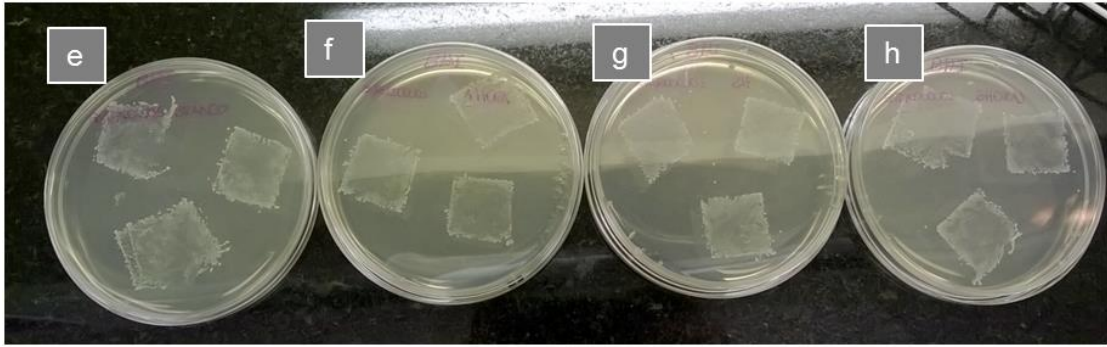
Os resultados da atividade microbiológica mostram que o tecido impregnado com ZnO apresenta atividade antimicrobiana para as bactérias gram-negativas (*Escherichia Coli*) e gram-positivas (*Enterococcus durans*) testadas.

Através da análise visual (Figura 24), o tecido de algodão puro (grupo de controle) mostrou menor atividade antimicrobiana para bactérias gram-negativas (*Escherichia Coli*) do que os tecidos tratados com ZnO, ou seja, ao se remover o tecido da placa ele levou consigo maior quantidade de bactérias aderidas. Comparando entre tecidos com ZnO, amostras com maior tempo de crescimento (2 e 3 horas) apresentaram maior atividade antimicrobiana.

Para amostras testadas com bactérias gram-positivas (*Enterococcus durans*) através da análise visual (Figura 25), as placas apresentam menor crescimento da bactéria e o substrato que teve maior atividade antimicrobiana foi o com ZnO com tempo de crescimento de 2 horas.

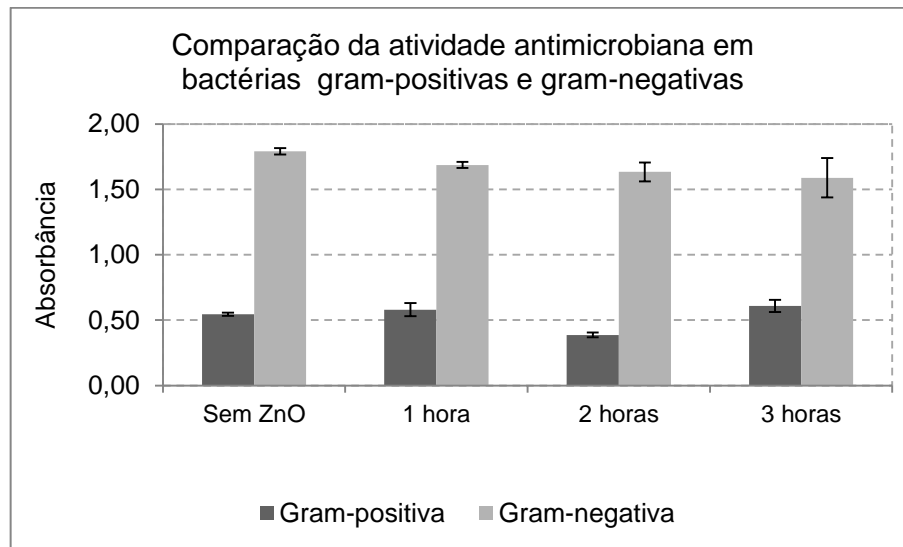


**Figura 26** - Placas com *E. Coli* após remoção das amostras de tecidos, apresentando diferentes níveis de transferências de bactérias. A numeração é a identificação de: (a) Branco; (b) 1 hora de crescimento; (c) 2 horas de crescimento e (d) 3 horas de crescimento.



**Figura 27** - Placas com *Enterococcus durans* após remoção das amostras de tecidos, apresentando diferentes níveis de transferências de bactérias. A numeração é a identificação de: (e) Branco; (f) 1 hora de crescimento; (g) 2 horas de crescimento e (h) 3 horas de crescimento.

A quantificação das diferenças nas atividades microbiológicas podem ser verificadas através dos resultados de densidade ótica (OD), Figura 26. Comparando o substrato de algodão puro com a amostra de substrato crescido em 2 horas para bactérias gram-negativas (*Escherichia Coli*) e gram-positivas (*Enterococcus durans*) obtivemos absorbância de 0,0454, 0,387 e 1,634 respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os obtidos na análise visual.



**Figura 28** - Gráfico de comparação da atividade antimicrobiana em bactérias gram-negativas (*Escherichia Coli*) e gram-positivas (*Enterococcus durans*) de acordo com o tempo de crescimento.

A análise estatística dos resultados (Tabela 12) de absorbância das amostras tratadas frente a uma de algodão puro mostrou não haver evidência de diferença estatística ao nível de 5% entre os grupos, tanto para gram-negativas (*Escherichia Coli*) quanto para gram-positivas (*Enterococcus durans*).

**Tabela 13-** Tabela da análise de variância das amostras testadas com bactérias gram-negativas (*Escherichia Coli*) e gram-positivas (*Enterococcus durans*).

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Gram-negativa	Entre grupos	0,0034645	3	0,00115	0,0005529	0,99998	4,06618
	Dentro dos grupos	16,709496	8	2,08869			
	Total	16,71296	11				
Gram-positiva	Entre grupos	0,015194416	3	0,005065	0,00202507	0,999863	4,066181
	Dentro dos grupos	20,00845011	8	2,501056			
	Total	20,02364452	11				

## 6. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho, podemos chegar as seguintes conclusões:

A impregnação de tecidos de algodão com ZnO a partir de pontos quânticos e crescimento por reação hidrotermal é efetiva.

As amostras obtidas apresentaram uma boa absorção de raios UV em comprimentos de UV-A e UV-B, mostrando-se potencialmente eficaz para proteção solar em produtos a base de algodão.

Pontos quânticos com diâmetros de aproximadamente 2,98nm podem ser utilizadas para a funcionalização de tecidos a base de algodão, onde funcionam como sementes para o posterior crescimento de ZnO através de uma reação hidrotermal.

O tratamento hidrotermal é eficaz para promover o crescimento das sementes e impregnação de uma maior quantidade de ZnO sobre o tecido de algodão, e além disso, foi observada uma relação direta entre o tempo de tratamento hidrotermal e a quantidade de ZnO impregnada.

O processo de funcionalização desenvolvido neste trabalho apresentou uma boa durabilidade e adesão ao substrato de algodão, onde mesmo após diversos ciclos de lavagens, é possível manter um elevado teor de ZnO impregnado ao substrato.

A presença de ZnO no substrato de algodão reduziu o arraste de bactérias gram-negativas (*Escherichia coli*) e gram-positivas (*Enterococcus durans*), apresentando portanto uma pequena atividade antimicrobiana, porém não em um nível estatisticamente significativo.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Através dos resultados e conclusões deste trabalho, é possível sugerir alguns trabalhos futuros:

- Testar tratamento corona em substratos de algodão com reator de crescimento com geometria diferente;
- Testar atividade antimicrobiana para diferentes tipos de microrganismos patogênicos;
- Avaliar o UPF após vários ciclos de lavagens.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ATHAUDA, T. J. et al. High density growth of ZnO nanorods on cotton fabric enables access to a flame resistant composite. RSC Advances, v. 4, n. 28, p. 14582, 2014.
- [2] KHANJANI S, Morsali A, Joo SW. In situ formation deposited ZnO nanoparticles on silk fabrics under ultrasound irradiation. Ultrasonics Sonochemistry, Volume 20, Issue 2, Pages 627-792 (March 2013).
- [3] EMAM, H. E.; BECHTOLD, T. Cotton fabrics with UV blocking properties through metal salts deposition. Applied Surface Science, v. 357, p. 1878–1889, 2015.
- [4] Estimativa Incidência de Câncer no Brasil 2016. <[http://www.inca.gov.br/bvscontrolecancer/publicacoes/edicao/Estimativa\\_2016.pdf](http://www.inca.gov.br/bvscontrolecancer/publicacoes/edicao/Estimativa_2016.pdf)> . Acesso novembro de 2016.
- [5] BALOGH, T. S.; PEDRIALI, C. A.; KANEKO, T. M. Proteção à radiação ultravioleta : recursos disponíveis na. atualidade em fotoproteção v. 1, p. 732–742, 2011.
- [6] BROASCA G., Borcia G., Dumitrascu N., Vranceanu N.. Characterization of ZnO coated polyester fabrics for UV protection. Applied Surface Science. V 279.P. 272 – 278, 2013.
- [7] VIGNESHWARAN,N. Modification of textile surfaces using nanoparticles. Surface modification of textiles. p. 164 – 162, 2009.
- [8] Prevenção e Controle de Infecções relacionadas à Assistência à Saúde <http://www.saude.rs.gov.br/conteudo/>. Acessado em novembro de 2016.
- [9] MAZLOUMPOUR, M. et al. Conferring durable antimicrobial properties on nonwoven polypropylene via plasma-assisted graft polymerization of DADMAC. Surface and Coatings Technology, v. 224, p. 1–7, 2013.
- [10] FERNANDES, M.F.M., FILGUEIRAS,C.A.L. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro desafios). Quim. Nova, Vol. 31, No. 8, 2205-2213, 2008
- [11] Perelshtein, P. et al. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity. Nanotechnology, Volume 19, Number 24, 2008.
- [12] ATHAUDA, T. J.; OZER, R. R.; CHALKER, J. M. Supplementary Information for Investigation of cotton functionalized with ZnO nanorods and its interaction with E. coli. RSC Advances, v. 3, n. 27, p. 1–16, 2013.
- [13] Mercados Mundiais para Têxteis Técnicos : Previsões para 2010. Data : Janeiro 2004 Autor : Observatório Têxtil do CENESTAP. 2010.

- [14] PAULA, P.G. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. Campos dos Goytacazes. 2011.
- [15] GRIES, T.; VEIT, D.; WULFHORST, B. Textile Technology. In: Textile Technology. [s.l.] Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014. p. I–XVIII.
- [16] SINCLAIR, R. Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology. Woodhead Publishing Series in Textiles. Elsevier, 2014
- [17] JOHN, M. J. ANANDJIWALA, R. D. Surface modification and preparation techniques for textile materials. *Surface Modification of Textiles*, p. 1-25, 2009.
- [18] ASSAD, F. T, NETO, J. B. S. DOS S, MORAES, K. K, COSTA, N. J, DOS SANTOS, V. C. Processamento do Algodão para a Produção Têxtil. *Engenharia de produção agroindustrial*, v. 1, p. 1–9, 2010.
- [19] Kan, C. A Novel Green Treatment for Textiles: Plasma Treatment as a CSustainable Technology. CRC Press, 2015.
- [20] D'ÁGUA, R.M.O. B., Desenvolvimento de técnicas de impregnação de nanopartículas de óxido de zinco de baixo custo com propriedades antimicrobianas em tecidos. 2015
- [21] DOCHIA, M., SIRGHIE, C., KOZŁOWSKI, R.M., ROSKWITALSKI, Z.. Cotton fibres. *Handbook of Natural Fibre. Volume 1*. Pg 11-23. 2012.
- [22] AFONSO, C. Concepção de uma estrutura têxtil multifuncional para a profilaxia de patologias ulcerosas no pé de pacientes diabéticos. Universidade da beira do Interior, 2009.
- [23] HU, J.L., Introduction to active coatings for smart textiles. *Active Coatings for Smart Textiles*. Woodhead Publishing, 2016.
- [24] DASTJERDI, R., MONTAZER, M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 79 pg. 5-18, 2010.
- [25] LI, Y. et al. Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles. *Journal of Hospital Infection*, v. 62, n. 1, p. 58–63, 2006.
- [26] SUÊLANIO V.S., Nanopartículas de prata e Ag/Zn nanoestruturado como agentes antimicrobianos obtidos por processo hidrotermal de micro-ondas. João Pessoa, 2012
- [27] MAHBUBUL BASHAR, M.; KHAN, M. A. An Overview on Surface Modification of Cotton Fiber for Apparel Use. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 21, n. 1, p. 181–190, 2013.

- [28] VENTURA, S.; CARNEIRO, N.; SOUTO, A. P. Acabamento de têxteis multifuncionais com nanocompósitos poliméricos. *Nova Têxtil*, v. 97/98, n. 1<sup>a</sup>, p. 8–13, 2011.
- [29] ZILLE A., OLIVEIRA, F.R., SOUTO, A.P. Plasma Treatment in Textile Industry. *Plasma processes and polymers*. 2014.
- [30] IBRAHIM, N. A.; EID, B. M.; ABDEL-AZIZ, M. S. Effect of Plasma Superficial Treatments on Antibacterial Functionalization and Coloration of Cellulosic Fabrics. *Applied Surface Science*, v. 392, p. 1126–1133, 2016.
- [31] DAVIS, R.; EL-SHAFEI, A.; HAUSER, P. Use of atmospheric pressure plasma to confer durable water repellent functionality and antimicrobial functionality on cotton/polyester blend. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 20, p. 4791–4797, 2011.
- [32] <http://www.ugent.be/ea/img/appliedphysics/hydrophilicity.jpg> Acessado em outubro de 2016.
- [33] GIORDANO, J.B. Tratamento corona sobre superfícies têxteis. Campinas, [s,n], 2007
- [34] <http://www.thermomixbrasil.com.br/enviromix/o-ozonio>. Acessado em novembro de 2016.
- [35] Gorenšek, M.; Gorjanc M.; Bukošek, Vili. Functionalization of PET Fabrics by Corona and Nano Silver. *Textile Research Journal* Vol 0(0): 1–10, 2009.
- [36] MORKOÇ, H., ÖZGÜR, Ü. , *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim, DE: WILEY-VCH, p. 14, 2007.
- [37] GAO, P.X., WANG, Z.L; Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric ZnO. *Journal of Applied Physics*, v. 97, p. 044304-1 - 044304-7, 2005.
- [38] CAUDA, V. Nanostructured ZnO Materials: Synthesis, Properties and Applications. *Handbook of Nanomaterials Properties*. Springer, 2014.
- [39] BECHERI, A., DÜRR, M., LO NOSTRO, P., BAGLIONI, P. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: Application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 10, n. 4, p. 679–689, 2008.
- [40] FENG, W. et al. Wet chemistry synthesis of ZnO crystals with hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the role of HMTA in the formation of ZnO crystals. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 41, p. 462–469, 2016.
- [41] LEAL, F.F., Modelagem da formação de estruturas tridimensionais em crescimento epitaxial. Viçosa. 2011.

- [42] VAUGHN, N. Investigação de Métodos de Síntese de Nanobastões de ZnO para Aplicação em Dispositivos Piezoelétricos. 2012.
- [43] KHANJANI, S.; Morsali, A.; Joo, S.W. In situ formation deposited ZnO nanoparticles on silk fabrics under ultrasound irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, p. 734 – 739, 2013.
- [44] RISSI, N.C. Micelas poliméricas contendo pontos quânticos a base de óxido de Zinco com superfície modificada para futura aplicação em diagnóstico e vetorização de fármacos. ARARAQUARA, 2016.
- [45] MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, v. 2, n. 2, p. 113–129, 2010.
- [46] SILVA, M.N. Síntese, caracterização e aplicação de filmes a base de ZnO. Araraquara. 2011.
- [47] FU, A. et al. Semiconductor quantum rods as single molecule fluorescent biological labels. *Nano Letters*, v. 7, n. 1, p. 179–182, 2007.
- [48] WANG, L. et al. Water-soluble ZnO-Au nanocomposite-based probe for enhanced protein detection in a SPR biosensor system. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 351, n. 2, p. 392–397, 2010.
- [49] Quantum Dots. <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>. Acessado em novembro de 2016.
- [50] SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products. *Inorganica Chimica Acta*, v. 360, n. 3, p. 794–802, 2007.
- [51] AMERICAN CHEMICAL SOCIETY et al. Química para um futuro sustentável. 8. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.
- [52] BALOGH, T. S.; PEDRIALI, C. A.; KANEKO, T. M. Proteção à radiação ultravioleta : recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. 1, p. 732–742, 2011.
- [53] FEITOR, M.C., Efeito antibacteriano de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de deposição por plasma. Natal, 2010.
- [54] Eric A. Meulen Kamp , Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles , Philips Research Laboratories, WA 13, Prof. Holstlaan 4, 5656 AA Eindhoven, The Netherlands, 1998.
- [55] HEXAMETILENOTETRAMINA - Informações Técnicas. <<http://www.copenor.com.br/compos.php?m=site.pagina&pag=166&idioma=br>> Acessado em novembro de 2016.

- [56] Product Specification NaOH  
[http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/V9/V900797/V900797-BULK\\_\\_\\_\\_\\_VETEC\\_\\_\\_\\_\\_.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/V9/V900797/V900797-BULK_____VETEC_____.pdf). Acessado em novembro de 2016.
- [57] Zinc Nitrate hexahydrate MSDS.  
<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927650>. Acessado em novembro de 2016.
- [58] VINADÉ, M.E.C.; VINADÉ, E.R.C. Métodos espectroscópicos de análise quantitativa, editora UFSM, 2005.
- [59] AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. AATCC Test Method 183-2004, Transmittance or Blocking of Erythemally Weighted Ultraviolet Radiation through Fabrics. 2004
- [60] ANDREASI, A.W. Introdução às ferramentas de análise estatística do Excel 2007 aplicada a Engenharia de Avaliações. V.9. UFMS.2009
- [61] AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. AATCC TM197-2013, Vertical Wicking of Textiles. 2013.
- [62] Kumar, A., et al., *Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste*. Journal of Materials Physics and Chemistry, 2014. **2**(1): p. 1-8
- [63] Hearle, J.W.S. and W.E. Morton, Physical Properties of Textile Fibres. 2008: Elsevier Science.
- [64] SÁNCHEZ, F.A.L., Síntese de nanoestruturas de ZnO por evaporação térmica modificada e sua caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas. Tese - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- [65] ASTM D6603-12: Standard Specification for Labeling of UV-Protective Textiles. Annual Book of ASTM Standards, p. 1–6, 2012.