

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÊXTIL
CURSO ENGENHARIA TÊXTIL

Eduardo Felipe Fiamoncini

Modificação superficial de um substrato de algodão com nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de silício

Blumenau

2019

Eduardo Felipe Fiamoncini

Modificação superficial de um substrato de algodão com nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de silício

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Departamento de Engenharia Têxtil do Campus Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Grau de Bacharelado em Engenharia Têxtil.

Orientadora: Prof. Dr. Andrea Cristiane Krause Bierhalz

Blumenau

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Fiamoncini, Eduardo Felipe
Modificação superficial de um substrato de algodão com
nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de silício /
Eduardo Felipe Fiamoncini ; orientadora, Andrea Cristiane
Krause Bierhalz , 2019.
56 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,
Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2019.

Inclui referências.

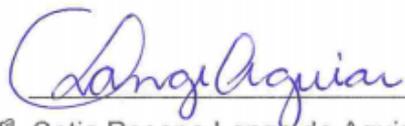
1. Engenharia Têxtil. 2. Nanopartículas. 3. Têxteis
funcionais. 4. Algodão. I. Bierhalz , Andrea Cristiane
Krause. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Graduação em Engenharia Têxtil. III. Título.

Eduardo Felipe Fiamoncini

Modificação superficial de um substrato de algodão com nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de silício

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro Têxtil, e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Têxtil.

Blumenau, 05 de dezembro de 2019.



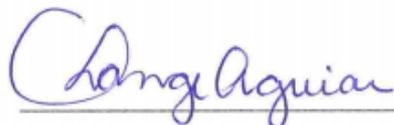
Prof^a. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^a.
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

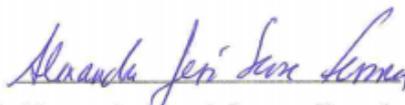


Prof^a. Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dr^a.
Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof^a. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^a.
UFSC - DET



Prof. Alexandre José Sousa Ferreira, Dr.
UFSC - DET

Este trabalho é dedicado aos meus colegas de classe e aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Denise e Jair, pela base sólida que me proporcionaram, sempre com muito amor, carinho, apoio e incentivo, do qual sempre serei grato. Também ao meu padrasto Danilo, minha irmã Bruna e a todos meus familiares que contribuíram de alguma forma.

Aos meus amigos e minha namorada, por estarem do meu lado sempre me apoiando e incentivando em momentos de desânimo.

Em especial, a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Andrea que sem medir esforços, com muita paciência e atenção me guiou até o fim deste trabalho.

Ao corpo docente do curso de Engenharia Têxtil, que durante toda essa jornada, compartilharam conhecimento e experiências profissionais.

Meus agradecimentos a toda instituição UFSC em geral, que disponibilizou recursos para a realização desse trabalho de conclusão de curso.

“Aquele que não sabe, e não sabe que não sabe, é um tolo – evitem-no. Aquele que não sabe, e sabe que não sabe, é uma criança – ensine-o. Aquele que sabe, e não sabe que sabe, é um dormente – desperte-o. Aquele que sabe, e sabe que sabe, é um sábio – siga-o.”
(Provérbio persa)

RESUMO

O avanço tecnológico em conjunto com a demanda dos consumidores por produtos têxteis que proporcionem propriedades únicas e diferenciadas impulsionaram o desenvolvimento dos têxteis funcionais. A proposta deste estudo é modificar a superfície de um tecido de composição 100% algodão (CO) para obter propriedades hidrofóbicas e indicativos de proteção à radiação ultravioleta (UV). A modificação superficial ocorreu via imersão baseada no método imersão-secagem-fixação (*pad-dry-cure*) utilizando partículas na escala nano de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de silício (SiO₂) de forma isolada ou combinada. Também foi avaliado o uso de um pré-tratamento com poli(vinil álcool) (PVA). As amostras foram caracterizadas em relação à espectrofotometria de refletância, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ângulo de contato. Ensaio de abrasão com intuito de verificar a durabilidade das propriedades obtidas também foram realizados. A análise morfológica das amostras revelou a presença de uma grande quantidade de partículas aglomeradas nas fibras tratadas com ZnO. Já no tratamento com SiO₂, as fibras mantiveram-se muito próximas do aspecto original. Enquanto a amostra controle (sem tratamento) absorve a água instantaneamente, o tratamento com SiO₂ isolado resultou em um tecido hidrofóbico com ângulo de contato médio de 128,8°, diferença de cor de cor (ΔE) de 1,41 e sem mudanças expressivas na refletância na região UV. O tratamento com o ZnO isolado não foi capaz de tornar o tecido hidrofóbico, mas apresentou redução da refletância no comprimento de onda de 360 nm (UV) de 13,1% para 4,4%, o que é um indicativo de aumento na proteção UV. Este tratamento promoveu uma diferença de cor (ΔE) de 6,28, o que pode ser atribuído à remoção/alteração do branco óptico. A combinação do ZnO a 0,8% com SiO₂ resultou em um ângulo de contato médio de 135,3°, aumentando a hidrofobicidade do tecido, e de 5,2% de refletância no comprimento de onda de 360 nm. Desta forma, verifica-se que a combinação das duas partículas contribui para um tratamento bifuncional, com indicativo de proteção UV e característica hidrofóbica. A utilização de um pré-tratamento com PVA não apresentou melhorias nas propriedades avaliadas. Após as amostras serem submetidas ao ensaio de abrasão de 500 e 1000 ciclos, foram obtidas perdas de massa de até 5% e, conseqüentemente, ocorreram reduções nos ângulos de contato e aumento da refletância no comprimento correspondente à radiação UV, ou seja, uma perda da eficiência das funcionalidades obtidas.

Palavras-chave: ZnO. SiO₂. Nanopartículas. Têxteis funcionais. Algodão.

ABSTRACT

Technological advancement associated with consumers demand for textile products that provide unique and differentiated properties has driven the development of functional textiles. The aim of this study is to modify the surface of a fabric composed of 100% cotton (CO) to obtain hydrophobic and indicatives of ultraviolet (UV) radiation protection properties. Surface modification occurred via method pad-dry-cure using nanoscale zinc oxide (ZnO) and silicon dioxide (SiO₂) particles alone or in combination. The use of a treatment with polyvinyl alcohol (PVA) was also evaluated. The samples were characterized in relation to reflectance spectrometry, scanning electron microscopy (SEM) and contact angle. Abrasion tests were also performed to verify the durability of the obtained properties. The morphological analysis of the samples revealed the presence of a large amount of agglomerated particles in the ZnO treated fibers. For the treatment with SiO₂, the fibers remained very close to the original aspect. While the untreated sample absorbs water instantly, treatment with isolated SiO₂ resulted in a hydrophobic fabric with an average contact angle of 128.8°, a color difference (ΔE) of 1.41 and no significant changes in reflectance in the UV region. Treatment with ZnO alone was unable to make the fabric hydrophobic, but resulted in a reduction in wavelength reflectance at 360 nm (UV) from 13.1% to 4.4%, which is an indicative of increased UV protection. This treatment promoted a color difference (ΔE) of 6.28, which can be attributed to the removal/alteration of optical brightener. The combination of ZnO at 0.8% with SiO₂ resulted in an average contact angle of 135.3°, increasing the hydrophobicity of the fabric, and wavelength reflectance at 360 nm of 5.2%. Therefore, the combination of the two particles contributes to a bifunctional treatment, with indicative of UV protection and hydrophobic characteristic. The use of a pre-treatment with PVA did not improve the properties of the fabric. After the samples were submitted to the 500 and 1000 cycle abrasion test, mass losses of up to 5% were observed and, consequently, there was a reduction in contact angle results and increased reflectance in the length corresponding to UV radiation, ie a loss of the efficiency of the functionalities.

Keywords: ZnO. SiO₂. Nanoparticles. Functional textile, cotton.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microestrutura do algodão. (a) Secção transversal, (b) Secção vertical.	19
Figura 2 - Incidência de radiação UV em uma superfície têxtil.	22
Figura 3 - Folha de Lótus. (a) Gotas de água na superfície, (b) Microestrutura.	23
Figura 4 - Molhabilidade de uma superfície de acordo com o ângulo de contato.	24
Figura 5 - Espectro eletromagnético.	28
Figura 6 - Sistema de cores CIELAB.	29
Figura 7 - Modelo de Young para ângulo de contato estático em relação a tensões interfaciais.	30
Figura 8 - Forma da gota a) modelo Wenzel, b) modelo Cassie-Baxter.	31
Figura 9 - Aspecto macroscópico (a) e microscópico (b) do tecido de algodão.	32
Figura 10 - Sequência experimental para obtenção e caracterização das amostras de algodão.	33
Figura 11 - Esquema do procedimento para obtenção dos tecidos tratados sem PVA.	35
Figura 12 - Esquema do procedimento para obtenção dos tecidos tratados com PVA.	35
Figura 13 - Equipamento Martindale Abrasion Tester TC 145.	36
Figura 14 - Goniômetro Ramé-Hart, modelo 250.	37
Figura 15 - Efeito hidrofóbico no tecido com gotas de água com gelatina, shoyu, óleo e água.	39
Figura 16 - Micrografias da superfície da amostra controle (A), ZnO-1 (B), ZnO-2 (C), SiO ₂ (D), ZnO-2+ SiO ₂ (E).	40
Figura 17 - EDS da amostra controle (A), tratada com ZnO-2 (B), tratada com SiO ₂ (C) e ZnO-2 + SiO ₂ (D).	41
Figura 18 – Percentual de refletância das amostras tratadas com ZnO e SiO ₂ de forma isolada em diferentes comprimentos de onda.	43
Figura 19 - Percentual de refletância das amostras tratadas com ZnO e SiO ₂ de forma combinadas em diferentes comprimentos de onda.	44
Figura 20 - Micrografias da superfície da amostra PVA + ZnO-1 (A), PVA + SiO ₂ (B), PVA +ZnO-1+ SiO ₂ (C).	47
Figura 21 - Comparação do percentual de refletância do tratamento com ZnO com e sem o pré-tratamento com PVA.	48
Figura 22 - Comparação do percentual de refletância do tratamento com SiO ₂ com e sem o pré-tratamento com PVA.	49

Figura 23 - Comparação do percentual de refletância do tratamento combinado das partículas de ZnO e SiO ₂ com e sem o pré-tratamento com PVA.	49
Figura 24 - Percentual de refletância das amostras tratadas após submetidas à 1000 ciclos de abrasão.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial de algodão (1000 MT).....	19
Tabela 2 - Fator de proteção ultravioleta (FPU) para produtos têxteis.	22
Tabela 3 - Concentrações dos tratamentos com as nanopartículas.....	34
Tabela 4 – Ganho de massa e ângulo de contato instantâneo (T1) e após 8 s de contato com a gota (T2) das amostras após o tratamento.	38
Tabela 5 – Parâmetros do sistema de cor CIELAB.	45
Tabela 6 – Ganho de massa (GM) e ângulo de contato das amostras pré-tratadas com PVA.	46
Tabela 7 - Parâmetros do sistema de cor CIELAB com pré-tratamento com PVA.	50
Tabela 8 - Percentual de perda de massa e ângulo de contato das amostras tratadas após submetidas a 500 e 1000 ciclos de abrasão.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata
CIE	Commission internationale de l'éclairage
CIELab	Coordenadas colorimétricas L*, a* e b*
CO	Algodão
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FPS	Fator de Proteção Solar
FPU	Fator de Proteção Ultravioleta
GM	Ganho de Massa
LABCT	Laboratório de Cuidados Têxteis
LABMAM	Laboratório de Meio Ambiente
LABTEC	Laboratório de Tecidos e Malhas
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NNI	Iniciativa Nacional de Nanotecnologia
OH	Grupo hidroxila
PVA	Poli(Vinil Álcool)
SiO ₂	Dióxido de Silício
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
ZnO	Óxido de Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

a^*	Eixo vermelho – verde
b^*	Eixo amarelo – azul
ΔE	Diferença total de cor
L^*	Luminosidade
γ_{sv}	Tensão superficial do sólido com o vapor
γ_{lv}	Tensão superficial do líquido com o vapor
γ_{sl}	Tensão superficial do sólido com o líquido
θ	Ângulo de contato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	FIBRAS TÊXTEIS.....	18
2.1.1	Algodão.....	18
2.2	TÊXTEIS FUNCIONAIS.....	20
2.3	TÊXTEIS COM PROTEÇÃO À RADIAÇÃO UV	21
2.4	TÊXTEIS HIDROFÓBICOS	23
2.5	NANOPARTÍCULAS.....	25
2.6	ESPECTROFOTOMETRIA	28
2.7	ÂNGULO DE CONTATO.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1	MATERIAIS	32
3.2	MÉTODOS.....	33
3.2.1	Tratamento das amostras	33
3.2.2	Alteração da massa.....	35
3.2.3	Ensaio de resistência à abrasão	35
3.2.4	Análise de refletância	36
3.2.5	Análise do ângulo de contato.....	36
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	EFEITO DO TRATAMENTO COM ZnO e SiO ₂ DE FORMA ISOLADA E COMBINADA.....	38
4.2	EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO COM PVA	45

4.3	EFEITO DO ENSAIO À ABRASÃO NAS AMOSTRAS TRATADAS.....	50
5	CONCLUSÃO	53
6	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil por muito tempo foi retratado somente pela produção de têxteis convencionais. No entanto, o aumento da demanda pela qualidade de vida, praticidade, conforto e sustentabilidade, além da necessidade por parte do setor em aumentar o valor agregado de seus produtos, impulsionaram o desenvolvimento de têxteis com características diferenciadas e funcionalidades específicas, denominados têxteis funcionais. Atualmente, existem diversas funcionalidades possíveis de se obter em substratos têxteis, como repelência à água e óleo, resistência a manchas, retardamento de chama, proteção à radiação UV, efeitos antibacterianos e antiestáticos (MISHRA et al., 2014). O mercado de vestuário funcional cresce a cada ano, sendo que em 2018 foi avaliado em 284,2 bilhões de dólares com estimativas de continuar crescendo (GRAND VIEW RESEARCH, 2019).

Existem inúmeras maneiras de funcionalizar um substrato têxtil, desde a utilização de fibras de alta tecnologia, desenvolvimento de novas estruturas e por meio de acabamentos que modifiquem a superfície do material (AVANCI et al., 2016). A modificação superficial por meio da incorporação de nanopartículas tem sido muito estudada e será a técnica abordada nesse estudo. A nanotecnologia é uma tecnologia interdisciplinar que se desenvolveu em diversos setores durante a última década, incluindo ciência dos materiais, mecânica, eletrônica, óptica, medicina, e aeroespacial. Embora a indústria têxtil possua uma pequena parcela dentre todas as áreas de desenvolvimento da nanotecnologia, foi uma das pioneiras na implementação e aplicação desta nos seus processos e produtos (DAS; PAUL; HASSAN, 2014).

A manipulação da matéria na escala nanométrica, entre 0,1 a 100 nm, possibilita a obtenção de propriedades químicas, físicas e biológicas diferenciadas comparadas ao material em tamanho convencional. As nanopartículas podem substituir vantajosamente as partículas micrométricas usadas nos acabamentos para obtenção de têxteis funcionais, pois tem uma maior relação área-volume de superfície e alta energia superficial, resultando em uma melhor adesão aos tecidos e, conseqüentemente, maior durabilidade da funcionalidade. Além disso, é possível obter um efeito pronunciado com pequenas quantidades de material e com alterações mínimas das propriedades originais do substrato a ser funcionalizado. Dentre as principais nanopartículas já utilizadas na indústria têxtil, destaca-se a nano-Ag, para conferir

propriedades antibacterianas, nano-TiO₂ para propriedades de proteção UV e autolimpeza, nano-SiO₂ para hidrofobização e controle de umidade e nano-ZnO para proteção UV e propriedades antibacterianas (KATHIRVELU; D'SOUZA; DHURAI, 2009).

A crescente preocupação dos consumidores com a exposição à radiação solar e com a saúde de uma forma geral tem despertado o interesse por têxteis com proteção contra a radiação ultravioleta (UV). Propriedades de hidrofobicidade associadas a vestuários de laser, de esportes ou em artigos suscetíveis à umidade e à contaminação microbiana, também têm sido cada vez mais requisitadas. Por conta disso, as nanopartículas escolhidas como alvo de estudo foram o óxido de zinco e o dióxido de silício. O ZnO possui uma extraordinária atividade fotocatalítica, estabilidade química sob exposição à radiação UV, estabilidade térmica e absorção de uma ampla faixa de radiação UV, sendo, portanto, uma excelente alternativa para obter têxteis com proteção UV (VERBIČ; GORJANC; SIMONČIČ, 2019). As nanopartículas de SiO₂ são amplamente utilizadas na indústria têxtil devido a sua baixa toxicidade, inércia química, transparência óptica e biocompatibilidade. Atualmente, é o composto mais utilizado comercialmente para tornar substratos têxteis hidrofóbicos devido ao seu baixo custo. Em geral, os tratamentos têxteis são realizados com um único tipo de nanomaterial visando uma funcionalidade específica. Os efeitos obtidos pela associação de dois ou mais tipos de nanomateriais são ainda pouco estudados e podem representar a obtenção de multifuncionalidades ou de um efeito sinérgico entre os materiais.

O grande desafio no desenvolvimento de têxteis funcionais tem sido a durabilidade das propriedades obtidas, uma vez que estes são submetidos constantemente ao desgaste devido à abrasão e aos processos de lavagem (MISHRA et al., 2014). Desta forma, esse estudo aborda, além da funcionalização de um substrato têxtil de algodão com nanopartículas e sua caracterização, a avaliação da durabilidade do tratamento após este ser submetido a forças de abrasão.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Modificar a superfície de um substrato têxtil de composição 100% algodão com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de silício (SiO₂) utilizadas de forma isolada ou combinadas por meio da impregnação por imersão.

1.1.2 Objetivos Específicos

- (a) Avaliar o efeito do tratamento com nanopartículas de ZnO e SiO₂, isoladas ou em conjunto, na morfologia (MEV), ângulo de contato, cor e percentual de refletância do tecido de algodão;
- (b) Avaliar o efeito de um pré-tratamento com poli(vinil álcool) (PVA) seguido do tratamento com nanopartículas nas propriedades do tecido citadas no item (a);
- (c) Estudar a durabilidade do tratamento no tecido submetido ao ensaio de abrasão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRAS TÊXTEIS

Uma fibra têxtil pode ser definida como a menor unidade visível de um substrato têxtil e tem como principal característica sua alta proporção entre comprimento e diâmetro. São classificadas em dois grandes grupos: naturais e manufaturadas.

As fibras manufaturadas são subdivididas em fibras nas quais as unidades químicas básicas foram formadas por sínteses químicas, chamadas de fibras sintéticas, e fibras de unidades químicas de origem natural, porém que foram dissolvidas e regeneradas, chamadas de fibras regeneradas (NEEDLES, 1986).

As fibras naturais são provenientes de fontes naturais e são subdivididas em fibras proteicas, fibras celulósicas e fibras minerais. Dentre as naturais, as fibras celulósicas são as mais utilizadas na indústria têxtil. Possuem sua estrutura composta pela celulose, polímero de maior abundância encontrado na natureza (CIECHAŃSKA; WESOŁOWSKA; WAWRO, 2009).

Neste trabalho foi utilizado um substrato têxtil de algodão, de forma que as características desta fibra natural serão abordadas de forma mais detalhada no item a seguir.

2.1.1 Algodão

O algodão, proveniente da semente do algodoeiro, é o principal representante da classe das fibras celulósicas. Apesar da crescente concorrência com as fibras sintéticas, representa 24,5% de toda produção mundial de fibras (TEXTILE EXCHANGE, 2018). O Brasil assume uma posição de destaque no ranking dos maiores produtores do mundo, pois segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), na safra de 2017/2018, o país produziu cerca de 2,007 milhões de toneladas. Com estes números, a produção brasileira fica atrás somente dos Estados Unidos, China e Índia, como pode ser verificado na Tabela 1 (USDA, 2019).

A composição do algodão varia de acordo com sua espécie, ambiente de cultivo e maturidade, variando entre: celulose (88 a 96%), proteínas (1,0 a 1,9%), ceras (0,4 a 1,2%), pectinas (0,4 a 1,2%), inorgânicos (0,7 a 1,6%) e outras substâncias (0,5 a 8,0%) (HSIEH, 2007). Como apresentado na Figura 1 a estrutura da fibra é composta por cutícula, parede

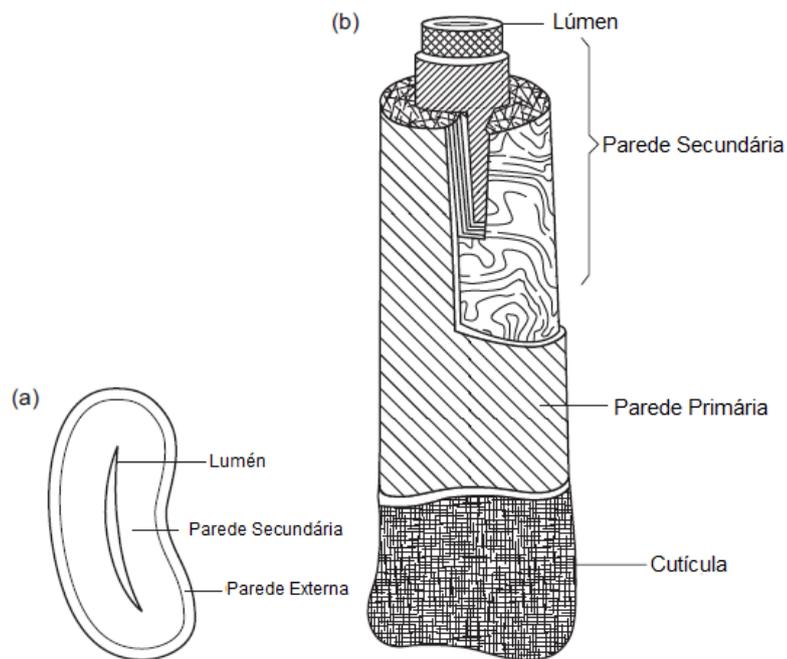
primária, parede secundária e núcleo, também chamado de lúmen central. Sua visão longitudinal é em forma de fita com torções ao longo do seu comprimento e sua secção transversal é em formato de “rim” (YU, 2015).

Tabela 1 - Produção mundial de algodão (1000 MT).

País	2015/16	2016/17	2017/18
Índia	5,639	5,879	6,314
China	4,790	4,953	5,987
Estados Unidos	2,806	3,738	4,555
Brasil	1,289	1,528	2,007
Paquistão	1,524	1,676	1,785
Turquia	577	697	871
Uzbequistão	827	3,944	4,590
Outros	3,484	3,944	4,590
Total	20,937	23,227	26,951

Fonte: Adaptado de USDA (2019).

Figura 1 – Microestrutura do algodão. (a) Secção transversal, (b) Secção vertical.



Fonte: Adaptado de YU (2015).

O algodão apresenta alta hidrofiliidade, ou seja, absorve água facilmente por conta da sua microestrutura e principalmente por possuir grupos hidroxila (OH) em suas moléculas. Além desta, apresenta um toque macio, boa estabilidade dimensional e sua resistência aumenta quando úmido. Tais propriedades fazem com que a fibra possa ser utilizada em inúmeras aplicações, principalmente em vestuário, cama, mesa e banho, mas também em aplicações técnicas, se for devidamente funcionalizada.

2.2 TÊXTEIS FUNCIONAIS

Os materiais têxteis estão presentes desde o início da evolução dos seres humanos, sendo utilizados com o intuito de proteger seus corpos de condições ambientais severas. Durante muitos anos os materiais têxteis foram utilizados somente para vestuário e em artigos têxteis lar, com a função de suprir as necessidades humanas básicas e estéticas, denominados têxteis convencionais (AHMAD; KAN, 2016). Com o avanço acelerado da ciência e da tecnologia no setor têxtil, surgiram novos processos com o objetivo de aumentar o valor agregado das estruturas têxteis convencionais e ampliar suas aplicações.

Desta forma, surgem os têxteis funcionais, definidos como materiais com propriedades avançadas que suprem uma função específica. Existem inúmeras necessidades para introduzir funcionalidade nos materiais têxteis, destacando a busca por conforto, proteção, segurança e durabilidade. Têxteis funcionais podem ser aplicados em setores como, construção civil, indústrias automobilística, naval e aeroespacial, e ainda na saúde, desporto, segurança no trabalho, moda, entre outros (AVANCI et al., 2016).

Estes podem ser obtidos por meio da modificação da sua superfície, introduzindo uma fina camada uniforme do grupo funcional desejado, sem danificar a integridade da fibra (MORENT; GEYTER, 2011).

Os tecidos de algodão, objeto de estudo nesse artigo, possuem propriedades hidrofílicas por conta dos grupos hidroxilas (OH) presentes em sua superfície. Também possuem baixa resistência aos raios UV. Essas propriedades o tornam vulnerável a diversas aplicações em diferentes campos (AHMAD; KAN, 2016). Porém, é possível, por meio da introdução de partículas inorgânicas em sua superfície, torná-lo hidrofóbico e aumentar sua proteção a radiação UV.

2.3 TÊXTEIS COM PROTEÇÃO À RADIAÇÃO UV

As mudanças climáticas decorrentes do aquecimento global tem aumentado a preocupação da população com os riscos provocados pela exposição à radiação ultravioleta (UV). Segundo a Agência Internacional de Pesquisa de Câncer (IARC, 2019), cerca de 80% dos melanomas são causados pela exposição ao sol, sendo também este o tipo de câncer mais frequente no mundo. De acordo com o Instituto Nacional do Câncer (INCA, 2019), o câncer de pele não melanoma é o mais frequente no Brasil e corresponde a cerca de 30% de todos os tumores malignos registrados no país. A estimativa para 2018 era de que mais de 165.000 novos casos da doença surgissem no Brasil.

A síntese de vitamina D é o principal benefício da exposição solar, porém, esta exposição em excesso causa, além do câncer de pele, envelhecimento da pele, eritemas, alergias ao sol e problemas oculares como catarata (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2003).

A energia emitida pelo sol é transmitida na forma de ondas eletromagnéticas. A radiação ultravioleta (UV) tem comprimento de onda entre 100 e 400 nanômetros e corresponde a menos de 10% da radiação solar total incidente no topo da atmosfera (CORRÊA, 2015). Segundo Sliney (2006) e de acordo com a Comissão Internacional de Iluminação (CIE), essa faixa de comprimento de onda pode ser subdividida em UVC (100 a 280 nm), UVB (280 e 315 nm) e UVA (315 e 400 nm). Os 90% restantes da radiação solar correspondem ao espectro visível e infravermelho. A camada de ozônio absorve 100% da radiação UVC, 90% da radiação UVB e não absorve a radiação UVA. Estima-se que para cada 1% da diminuição do nível de ozônio, a quantidade de radiação UVB que atinge a superfície terrestre aumenta entre 1 a 2% (BALOGH et al., 2011).

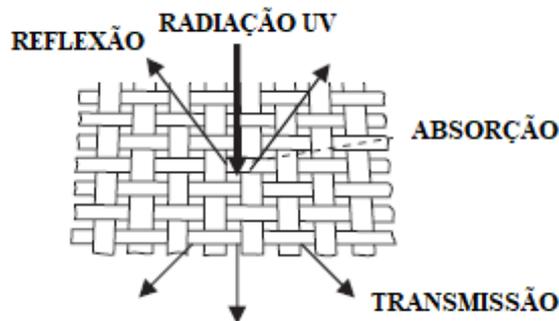
A proteção contra radiação UV pode ser indicada por meio de dois termos: o fator de proteção solar (FPS), utilizado no mercado de cosméticos e filtros solares, que pode ser determinado pelos métodos *in vitro* e *in vivo* (HAN; YU, 2006); e o fator de proteção ultravioleta (FPU), utilizado no setor têxtil e que avalia o grau de proteção de um produto têxtil. A avaliação da transmissão da radiação através de tecidos pelo FPU é dada pela metodologia *in vitro* por meio de espectrofotometria (BALOGH et al., 2011).

Além dos problemas relacionados à saúde, os danos induzidos pela radiação UV podem estar associados à descoloração de corantes e pigmentos, amarelamento e perda de propriedades mecânicas (rachaduras).

Um tecido têxtil pode transmitir, absorver ou refletir a radiação UV como ilustrado na Figura 2. Em um tecido com proteção UV, a radiação deve ser majoritariamente refletida e/ou absorvida para que se tenha a menor fração possível da radiação transmitida, de forma que a pele não seja atingida. As características de transmissão, absorção e reflexão dependem de diversos fatores como, o tipo do substrato, cor, espessura, porosidade e rigidez do tecido. O valor da porcentagem de transmitância é dado de acordo com a porcentagem de redução da radiação UV conforme a Equação 1 (ZIMNIEWSKA; BATOG, 2012).

$$UV \text{ transmitância } (\%) = 100\% - \text{redução UV } (\%) \quad (1)$$

Figura 2 - Incidência de radiação UV em uma superfície têxtil.



Fonte: Adaptado de ZIMNIEWSKA, BATOG (2012).

O fator de proteção ultravioleta (FPU) para produtos têxteis é quantificado de acordo com os padrões internacionais, por meio das normas British Standard BS7914: 1998, Australian Standard AS / NZS 399: 1996 e a EN 13758-1: 2001, conforme a Tabela 2 (ZIMNIEWSKA; BATOG, 2012).

Tabela 2 - Fator de proteção ultravioleta (FPU) para produtos têxteis.

FPU	Proteção	Redução UV (%)	Transmitância UV (%)
15,20	Boa	93,3 – 95,9	6,7 – 4,2
25,30,35	Muito boa	96 – 97,4	4,1 – 2,6
40,45,50,50+	Excelente	97,5 +	<2,5

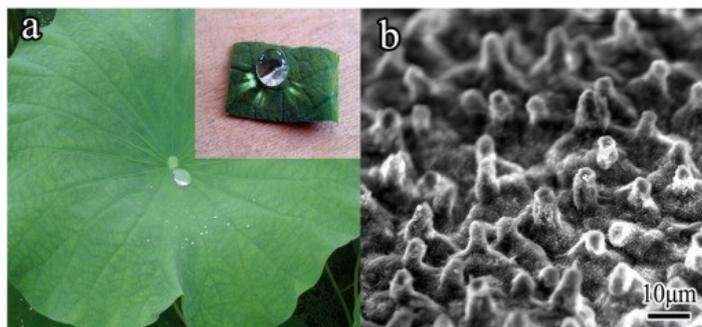
Fonte: Adaptado de ZIMNIEWSKA, BATOG (2012).

Já existem tecnologias disponíveis que promovem o aumento do FPU em um substrato têxtil. Dentre elas, a dispersão de partículas sobre a superfície têxtil e entre suas fibras permitindo a proteção da radiação UVA e UVB. As principais partículas de filtros solares inorgânicos utilizadas são o dióxido de titânio e óxido de zinco. Ambas possuem características semelhantes e podem elevar o FPU de tecidos de algodão sem apresentar propriedades irritantes à pele (ZIMNIEWSKA; BATOG, 2012).

2.4 TÊXTEIS HIDROFÓBICOS

A criação de revestimentos hidrofóbicos em substratos porosos absorventes, como materiais têxteis, tem atraído a atenção dos pesquisadores por conta da sua vasta área de aplicação. Essa propriedade foi inspirada na flor de lótus, que devido à sua morfologia, possui elevada repelência a água e, conseqüentemente, tem como principal característica, a capacidade de permanecer sempre limpa. Por conta da morfologia encontrada na folha, o ângulo de contato formado entre as gotas e a superfície é bastante elevado, resultando em um aumento da tensão superficial e fazendo com que as gotas adquiram uma forma mais esférica e tenham mínimo contato com a superfície. Um ligeiro movimento da planta provoca o deslizamento das gotas, carregando as partículas de sujeira e mantendo a superfície sempre limpa (PARK; KIM; PARK, 2015).

Figura 3 - Folha de Lótus. (a) Gotas de água na superfície, (b) Microestrutura.



Fonte: WANG et al. (2014).

O termo hidrofóbico é referente às superfícies que têm aversão à água e, por definição, uma superfície hidrofóbica é aquela em que o ângulo de contato com a água é

superior a 90° (XUE, 2011) como ilustrado na Figura 4. Superfícies que apresentam um ângulo de contato maior que 150° são denominadas superhidrofóbicas.

Segundo Ferreira (2013), a molhabilidade está relacionada com a tendência que um líquido tem de se espalhar ou não sobre uma determinada superfície e é diretamente ligada com o ângulo de contato formado entre a gota e a superfície. O ângulo de contato é influenciado por conta de dois fatores: a estrutura química da superfície e a sua rugosidade.

Figura 4 - Molhabilidade de uma superfície de acordo com o ângulo de contato.

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de Contacto	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Fonte: FERREIRA (2013).

As superfícies hidrofóbicas podem ser obtidas por vários métodos entre os quais a erosão por plasma, padronização litográfica, deposição eletroquímica, métodos sol-gel, camada por camada (*layer-by-layer*), deposição química de vapor, eletrofiliação, erosão, pulverização e solução de imersão (FERREIRA, 2013). Agentes repelentes a base de fluorocarbonetos, muito empregados para impermeabilização, apresentam repelência não somente à água, mas também à óleos e solventes. No entanto, seu uso tem sido restringido pelo fato de um produto da decomposição do fluorocarboneto ser cancerígeno (PARK; KIM; PARK, 2015). Desta forma, as partículas têm ganhado espaço para a obtenção do efeito de repelência.

As partículas utilizadas podem ser híbridas inorgânicas, orgânicas ou orgânicas / inorgânicas. As partículas inorgânicas, como os óxidos metálicos ZnO, SiO₂, TiO₂ de tamanho micro ou nano são as mais comumente utilizadas.

A adição da funcionalidade de hidrofobicidade para um substrato têxtil possibilita obter produtos impermeáveis contra uma ampla variedade de líquidos. Esta característica pode prolongar a vida útil de tecidos que estão submetidos a partículas de sujidade

constantemente, ou que são suscetíveis a uma maior degradação e proliferação de microrganismos devido à umidade o que ocorre, por exemplo, em tecidos de algodão.

2.5 NANOPARTÍCULAS

A tecnologia que lida com a ciência e a engenharia de materiais nas dimensões de aproximadamente 1 a 100 nm (1 bilhão de nm = 1 m) de comprimento é denominada nanotecnologia. O *National Nanotechnology Initiative* (Iniciativa Nacional de Nanotecnologia) (NNI), um programa americano de fomento ao desenvolvimento desta área, define a nanotecnologia como o entendimento, manipulação e controle da matéria na escala de comprimento acima mencionada, de modo que as propriedades físicas, químicas e biológicas dos materiais (átomos individuais, moléculas e a matéria *bulk*) possam ser projetadas, sintetizadas ou alteradas para desenvolver novas gerações de materiais, dispositivos, estruturas e sistemas aprimorados (SAWHNEY et al., 2008).

A nanotecnologia pode ser usada na engenharia têxtil para obter ou melhorar diversos atributos, como maciez, durabilidade e respirabilidade do tecido. Além disso, diversas características avançadas de desempenho, como repelência à água e óleo, retardamento ao fogo, resistência antimicrobiana, proteção à radiação UV, resistência à eletricidade estática, tanto em fibras, fios e tecidos, podem ser obtidas (DAS; PAUL; HASSAN, 2014).

A utilização das nanopartículas na obtenção de funcionalidades específicas em artigos têxteis resulta em uma maior durabilidade das propriedades, pois possuem uma maior relação área-volume de superfície e alta energia superficial que proporcionam uma maior afinidade com os tecidos, como ligações por forças de Van der Waals (KATHIRVELU; D'SOUZA; DHURAI, 2009).

Existem diferentes compostos orgânicos, híbridos orgânico-inorgânicos e inorgânicos que são utilizados na obtenção de têxteis funcionais. Nanopartículas metálicas, como a prata, e nanopartículas de óxidos metálicos, como o ZnO, SiO₂ e TiO₂, têm sido extensivamente empregadas e avaliadas para a funcionalização têxtil. A nano-Ag é utilizada comercialmente para conferir propriedades antimicrobianas em diversos produtos, tais como

roupas íntimas, palmilhas de calçados, vestuário esportivo e artigos médicos. Nanopartículas de TiO_2 são empregadas para obtenção de funcionalidades de auto-limpeza e proteção UV. No presente trabalho, serão avaliadas as nanopartículas de ZnO , que são comumente empregadas para conferir efeito antimicrobiano e de proteção UV, e as nanopartículas de SiO_2 , utilizadas para hidrofobização e controle de umidade.

O ZnO é considerado um dos mais importantes nanomateriais devido às suas propriedades fotocatalíticas, elétricas, ópticas e antibacterianas, sendo reconhecido como uma substância segura pela *Food and Drug Administration* (FDA), biocompatível, não-tóxico e de baixo custo. Devido a estas características únicas, o ZnO já está bem estabelecido como um agente químico para a funcionalidade têxtil, em especial para proteção contra a radiação UV (KATHIRVELU; D'SOUZA; DHURAI, 2009). Em geral, o ZnO pode ser aplicado como uma suspensão previamente preparada ou solução salina de Zn , ou através da síntese *in situ* de nanopartículas de ZnO na presença de um substrato têxtil. Diversos estudos avaliaram a funcionalização de substratos têxteis com nanopartículas de ZnO e verificaram sua eficiência como proteção à radiação UV.

Vihodceva e Kukle (2013), por exemplo, trataram um tecido de algodão pela imersão por 10 minutos em um nanosol à base de acetato de zinco. Em seguida, as amostras foram secas a 90°C e o tratamento fixado em temperaturas que variaram de 120 a 160°C . Os autores observaram que a proteção UV das amostras tratadas aumentou 2,9 vezes em comparação com o tecido sem tratamento. A temperatura de fixação exerceu influência nos resultados e verificou-se que temperaturas mais baixas (120°C) são mais eficientes. Para este tratamento, o FPU foi classificado como 50+, mantendo esta classificação após 50 ciclos de lavagem.

Este mesmo grupo de pesquisa avaliou, posteriormente, as propriedades de repelência à água para tecido de algodão tratado com acetato de zinco (7,5%) e obtiveram ângulos de contato superiores a 145°C . Os resultados de ângulo de contato mantiveram-se superiores a 140°C mesmo após 50 ciclos de lavagem (VIHODCEVA et al., 2015).

Em outro trabalho, Thi e Lee (2017) realizaram tratamento de um tecido de algodão com nanopartículas de ZnO e obtiveram resultados FPUs acima de 160, o que corresponde ao máximo nível (50+) para a classificação em têxteis. Os autores promoveram o crescimento dos cristais de ZnO no próprio substrato utilizando micro-ondas Além da proteção UV, as amostras apresentaram propriedades de autolimpeza pelo efeito catalítico (degradação de manchas pela exposição à luz).

O uso de métodos para o crescimento dos nanocristais de ZnO diretamente no tecido tem se mostrado eficiente para a obtenção de características superhidrofóbicas pela criação de uma rugosidade em nanoescala diferenciada na superfície. Xu e Cai (2008) utilizaram esta estratégia de crescimento orientado dos cristais e ainda complementaram o tratamento com um agente à base de sílica. Os autores obtiveram ângulos de contato de 161° , o que é considerado superhidrofóbico.

As nanopartículas de SiO_2 também possuem características como baixa toxicidade, inércia química, transparência óptica e biocompatibilidade. Este composto é, atualmente, o mais utilizado para a obtenção de superfícies hidrofóbicas pela alta eficiência a um custo relativamente baixo. De forma geral, as nanopartículas de SiO_2 aumentam a rugosidade do substrato têxtil em uma nano ou microescala, semelhante à topografia da flor de Lótus. Esta rugosidade faz com que o contato do líquido com a superfície seja reduzido, levando a um aumento da tensão superficial da gota e, conseqüentemente, a um elevado ângulo de contato.

Mesmo o algodão sendo muito hidrofílico, efeitos superhidrofóbicos têm sido obtidos a partir do tratamento com a nano- SiO_2 . Su e Li (2010), por exemplo, trataram têxteis de algodão por imersão em suspensões de nano- SiO_2 encapsuladas em resina epóxi e poliuretano e obtiveram ângulos de contato com a água superiores a 160° . Em outro trabalho com substrato de seda, Aslanidou et al. (2016) desenvolveram um recobrimento com propriedades superhidrofóbicas e superoleofóbicas para com ângulos de contato para óleo e água superiores a 150° . O recobrimento foi preparado a partir de uma emulsão de siloxano com nanopartícula de sílica que foi depositada na seda por meio de spray.

De acordo com os autores Wang e Geng (2015), uma rota simples e ambientalmente correta pode ser empregada com o poli(vinil álcool) (PVA) para criar uma superfície rugosa de alta aderência com o algodão. A abundância dos grupos hidroxila neste polímero pode aderir firmemente à superfície do tecido por meio de interações de pontes de hidrogênio. Estes autores conseguiram com este tratamento, em conjunto com um agente à base de sílica, obter ângulo de contato de 151° e resultados satisfatórios em processos de separação óleo-água.

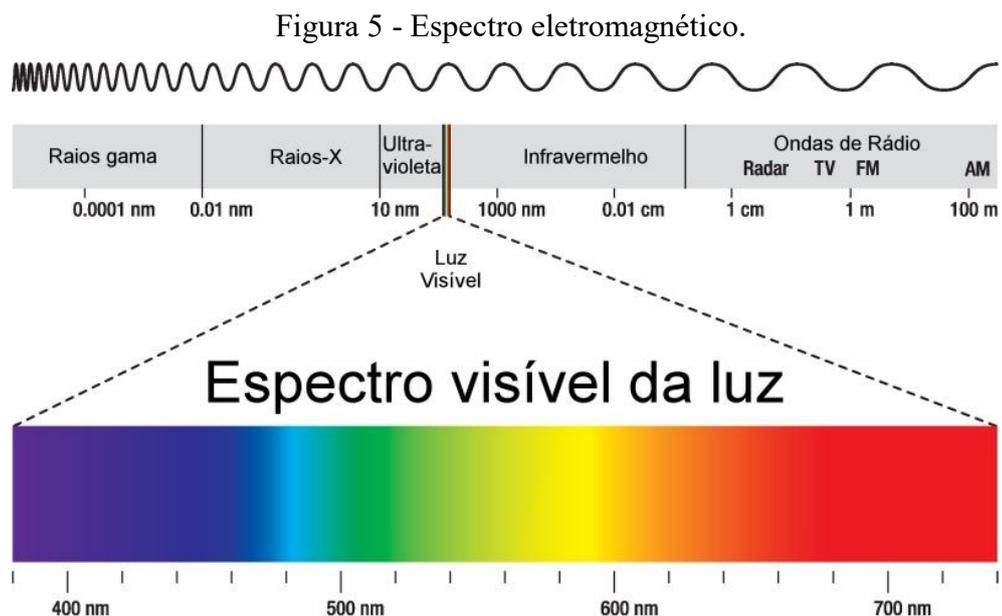
Esta estratégia do uso do PVA foi avaliada no presente trabalho com o intuito de verificar se um tratamento prévio do tecido com este polímero promoveria mudanças nas propriedades obtidas com os tratamentos com ZnO ou SiO_2 .

Uma das maiores limitações em relação aos tratamentos superficiais dos substratos têxteis está relacionada à durabilidade do efeito frente aos processos de lavagem. Para materiais com características superhidrofóbicas, por exemplo, também é importante conhecer a resistência do tratamento à fricção. No entanto, esta é uma propriedade pouco avaliada. Em um dos poucos trabalhos que fazem esta avaliação, Su e Li (2010) verificaram que após 1000 ciclos de abrasão do algodão, o ângulo de contato, inicialmente superior 150° , reduziu cerca de 15° .

2.6 ESPECTROFOTOMETRIA

As cores são resultantes da interação entre a fonte de luz, o objeto e o sistema visual humano. Quando os comprimentos de onda de uma fonte de luz atingem a superfície de um objeto, podem ser absorvidos, transmitidos ou refletidos. Os comprimentos de onda refletidos são percebidos pelo sistema visual humano como a cor do objeto (FERREIRA, 2019).

A luz é uma forma de energia que se propaga em alta velocidade através de ondas eletromagnéticas, as quais são caracterizadas pelo seu comprimento de onda e/ou pela sua frequência. As radiações que compreendem a faixa entre aproximadamente 400 nm e 700 nm são consideradas luz visível (FERREIRA, 2019). Já ondas como raios gama, raios-x, ultravioleta, infravermelho e de rádio, não são visíveis ao olho humano como ilustrado na Figura 5.



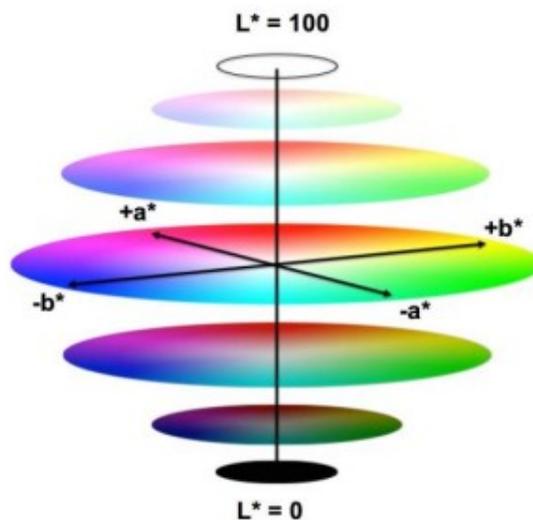
Fonte: Google imagens.

A difícil mensuração e subjetividade das cores impulsionaram a ciência a desenvolver modelos matemáticos para quantificar essa característica e equipamentos espectrofotométricos que realizem a medição.

O espectrofotômetro analisa quantitativamente as radiações com relação à sua composição espectral, ou seja, a relação entre a intensidade de luz sobre uma superfície e a curva espectral resultante da mesma luz refletida de volta ao detector do instrumento. Obtendo-se, assim, valores de intensidade de refletância dentro de determinada faixa do espectro (LEÃO, 2005).

O sistema de cores CIELAB é o modelo de cor de referência mais aceito universalmente, consiste em um canal para luminosidade (L^*) e dois canais para cores (a^* e b^*). O modelo tridimensional é ilustrado na Figura 6. O eixo a^* cromático se estende do verde ($-a^*$) ao vermelho ($+a^*$) e o eixo b^* cromático se estende do azul ($-b^*$) ao amarelo ($+b^*$). A dimensão da luminosidade, representada por L^* , varia de 0 (preto ideal) a 100 (branco ideal). A partir desses valores, as diferenças de cores podem ser calculadas como a distância relativa entre dois pontos de referência. Essa diferença é expressa como delta E (ΔE) e é calculada comparando os valores de referência e de amostra L^* a^* b^* para identificar a que distância duas cores residem em um espaço de cores (SAPPI, 2013).

Figura 6 - Sistema de cores CIELAB.



Fonte: SAPPI (2013).

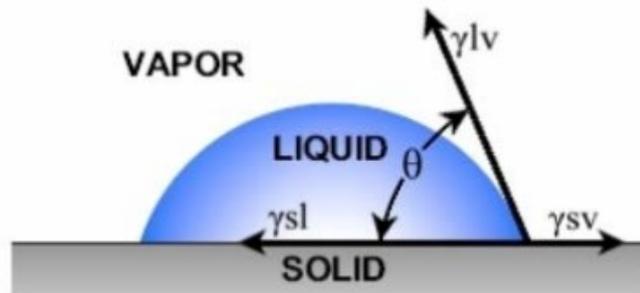
2.7 ÂNGULO DE CONTATO

O método mais simples de avaliar se uma superfície é hidrofóbica ou hidrofílica é através da visualização com o olho. Por meio da aplicação de uma pequena quantidade de água na superfície do substrato, é possível observar a molhabilidade do mesmo. Porém, uma análise quantitativa dessa propriedade pode ser possível determinando o ângulo de contato formado entre uma gota de líquido e a superfície (LI et al., 2017).

Existem três teorias importantes que explicam a molhabilidade de uma superfície: o modelo Young, o modelo Wenzel e o modelo Cassie-Baxter. O modelo de Young assume um estado ideal de que as superfícies são quimicamente homogêneas, atômicas lisas e a molhabilidade da superfície depende somente da composição química nas interfaces (Figura 7) (LI et al., 2017). Por meio da Equação 2 é possível obter o ângulo de contato e definir o grau de molhabilidade da superfície. Superfícies com ângulo de contato maior que 90° são consideradas hidrofóbicas e menores hidrofílicas.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2)$$

Figura 7 - Modelo de Young para ângulo de contato estático em relação a tensões interfaciais.



Fonte: PARK, KIM, PARK (2015).

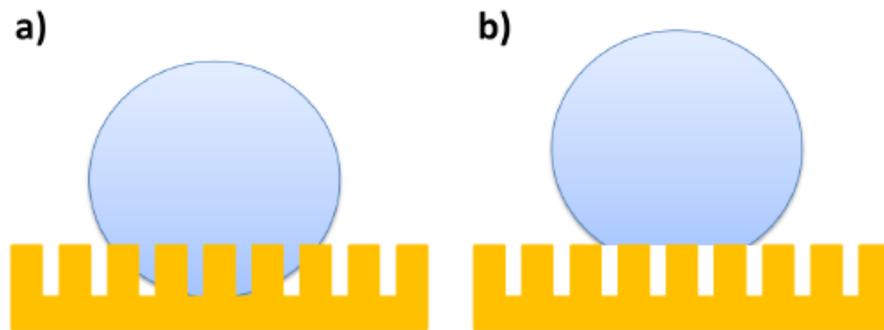
No entanto, a maioria das superfícies sólidas são rugosas, limitando o modelo de Young. O modelo de Wenzel (Figura 8 a) considera que o líquido entra em contato com toda a superfície rugosa exibindo um ângulo θ_w de acordo com a Equação 3. Onde θ é o ângulo de contato em uma superfície plana do mesmo material e r o fator de rugosidade, definido como a razão entre a área superficial real e aparente ($r > 1$ superfície rugosa) e ($r < 1$ superfície perfeitamente lisa) (FERREIRA, 2013).

$$\cos\theta_w = r\cos\theta \quad (3)$$

Já o modelo de Cassie-Baxter pressupõe que o líquido não molha completamente a superfície rugosa devido a presença de ar entre a superfície e o líquido (Figura 8 b). Portanto o θ_c será a soma dos ângulos de contato da contribuição da interface líquido-sólido e da interface líquido-vapor. Onde f é a fração da superfície com a qual a gota está em contato (Equação 4) (FERREIRA, 2013).

$$\cos\theta_c = f(1 + \cos\theta) - 1 \quad (4)$$

Figura 8 - Forma da gota a) modelo Wenzel, b) modelo Cassie-Baxter.



Fonte: FERREIRA (2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

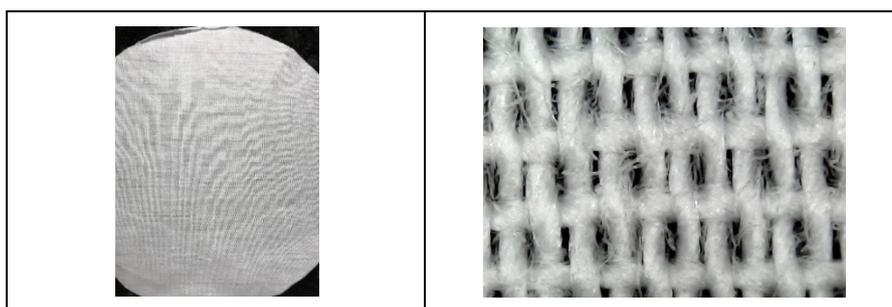
Nesta seção são apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

O tratamento das amostras com as suspensões de nanopartículas foi realizado no Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), campus Blumenau. As análises de espectrometria de refletância foram realizadas no Laboratório de Cuidados Têxteis (LABCT) e os ensaios de abrasão foram conduzidos no Laboratório de Tecidos e Malhas (LABTEC). A medição do ângulo de contato foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), ambos localizados na UFSC, campus Florianópolis.

3.1 MATERIAIS

Nesse trabalho foi utilizado tecido de composição 100% algodão (CO) não tingido com gramatura de $7,39 \text{ g.m}^{-2}$, determinada a partir da média da massa de cinco amostras, cujo valor é dividido pela área da amostra. Os aspectos macroscópico e microscópico (obtido com um microscópio óptico portátil) do tecido estão apresentados na Figura 9-a e b, respectivamente. Os tratamentos para modificação superficial foram realizados com um impermeabilizante comercial a base de água e nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2) (Ecotêxtil, Brasil) e com uma dispersão comercial aquosa de óxido de zinco (ZnO) com concentração de 20% (m/v) e tamanho de partícula inferior a 100 nm (Aldrich, EUA). Além das partículas, o poli(álcool vinílico) (PVA) (Synth, Brasil) foi avaliado como pré-tratamento. Todos os tratamentos foram realizados utilizando água deionizada.

Figura 9 - Aspecto macroscópico (a) e microscópico (b) do tecido de algodão.

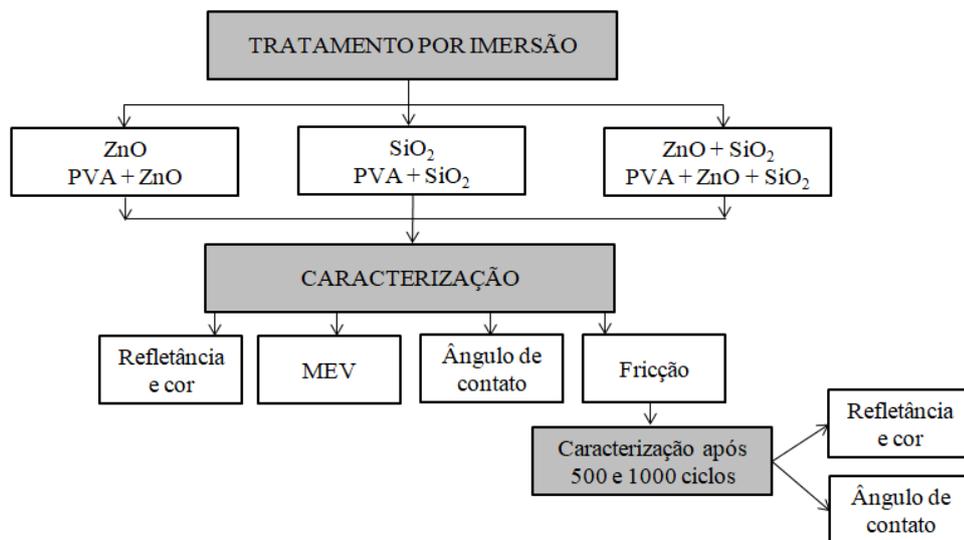


Fonte: Autor (2019).

3.2 MÉTODOS

O desenvolvimento da parte experimental deste trabalho está esquematizado na Figura 10. As amostras foram tratadas com as nanopartículas de forma isolada ou em conjunto, com e sem o pré-tratamento com PVA. As amostras com tratamento e as amostras controle foram caracterizadas utilizando a espectrofotometria de refletância, ângulo de contato, resistência à abrasão e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para fins de comparação, após o ensaio de abrasão, as amostras foram novamente analisadas em relação à refletância e ângulo de contato. As técnicas utilizadas estão descritas detalhadamente nos subitens a seguir.

Figura 10 - Sequência experimental para obtenção e caracterização das amostras de algodão.



Fonte: Autor (2019).

3.2.1 Tratamento das amostras

Antes de ser submetido ao tratamento com as nanopartículas, o tecido de algodão foi lavado e seco por três vezes em máquina convencional utilizando detergente líquido comercial. As amostras do tecido foram cortadas em forma de circunferência com diâmetro de 14,5 cm e pesadas em balança analítica (Shimadzu, modelo ATX).

O tratamento do tecido de algodão foi realizado por meio do método de imersão (*pad-dry-cure*) descrito por Vihodceva e Kukle (2013).

Primeiramente, as amostras foram colocadas no interior de um molde circular com diâmetro semelhante ao das amostras. Foram então adicionados 20 mL da suspensão com as devidas nanopartículas em concentrações especificadas na Tabela 3. A suspensão comercial de ZnO, que originalmente possuía concentração de 20%, foi diluída em água nas proporções 1:25 e 1:50, resultando em concentrações de 0,8 e 0,4%, respectivamente. A suspensão de SiO₂ foi utilizada como recebida e, como a informação da concentração de nanopartículas não é disponibilizada, esta foi denominada na Tabela com a letra “O”, referente à concentração original. As amostras foram mantidas em imersão por 10 minutos em temperatura ambiente. Após isso, foram imediatamente colocadas na estufa por 10 minutos em temperatura de 90°C para ocorrer a secagem e, em seguida, transferidas para outra estufa com temperatura de 120°C para a fixação do tratamento por 2 minutos.

Para o tratamento combinado das nanopartículas de ZnO e SiO₂, tentou-se misturar as suspensões de ambas, porém houve precipitação imediata das partículas. Como alternativa, o processo de imersão, secagem e fixação foi feito inicialmente para o ZnO e, em seguida, repetiu-se o procedimento para o SiO₂.

Tabela 3 - Concentrações dos tratamentos com as nanopartículas.

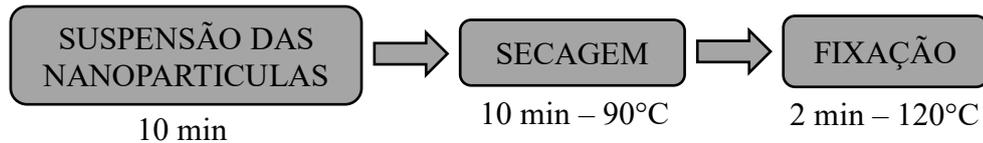
Amostra	Tratamento	Concentração de nanopartículas (m/v)
1	ZnO	0,4%
2	ZnO	0,8%
3	PVA + ZnO	0,4%
4	PVA + ZnO	0,8%
5	SiO ₂	O
7	PVA + SiO ₂	O
9	ZnO + SiO ₂	0,4% + O
10	ZnO + SiO ₂	0,8% + O
13	PVA + ZnO + SiO ₂	0,4% + O
14	PVA + ZnO + SiO ₂	0,8% + O

Fonte: Autor (2019).

Para o pré-tratamento utilizando PVA, com o intuito de aumentar a adesão das nanopartículas ao substrato, inicialmente, 4 g deste polímero foram solubilizados em 200 mL de água a 90°C, seguindo o procedimento descrito por Wang e Geng (2016). As amostras de

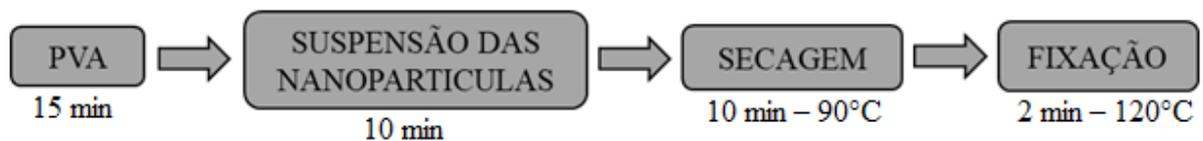
tecido foram então imersas nesta solução de PVA por 15 minutos e, em seguida, sem secagem, todo o procedimento de imersão, secagem e fixação das nanopartículas foi executado conforme descrito anteriormente. O esquema do procedimento é ilustrado nas Figuras 11 e 12.

Figura 11 - Esquema do procedimento para obtenção dos tecidos tratados sem PVA.



Fonte: Autor (2019)

Figura 12 - Esquema do procedimento para obtenção dos tecidos tratados com PVA.



Fonte: Autor (2019).

3.2.2 Alteração da massa

As amostras foram pesadas em balança analítica (Shimadzu, modelo ATX) antes e após os tratamentos a fim de verificar se os mesmos promoveram alteração na massa do tecido. O ganho de massa (GM) foi calculado a partir da Equação 5.

$$GM (\%) = \frac{\textit{peso final} - \textit{peso inicial}}{\textit{peso inicial}} \times 100\% \quad (5)$$

3.2.3 Ensaio de resistência à abrasão

Para os ensaios de resistência à abrasão, as amostras tratadas e a amostra controle (sem tratamento) foram cortadas de acordo com a norma ISO 12947-1:1998 em círculos de 48 mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados no equipamento Martindale Abrasion Tester TC

145 da Texcontrol. Após realizados ciclos de 250, 500 e 1000, as amostras foram pesadas para análise da perda de massa.

Figura 13 - Equipamento Martindale Abrasion Tester TC 145.



Fonte: Google imagens.

3.2.4 Análise de refletância

As amostras foram analisadas antes e após o tratamento com as nanopartículas e, também, após o ensaio de resistência a abrasão no espectrofotômetro DATACOLOR 500, entre os comprimentos de onda de 360 até 700 nm, utilizando iluminante D65 e observador de 10°. Previamente às medições, o equipamento foi calibrado com os padrões preto e branco. Foram então avaliados 4 pontos distintos em cada amostra com a abertura de 6 mm. Durante as medidas, as amostras permaneceram dobradas para evitar a interferência da transmissão da luz através do tecido nos resultados. Os parâmetros colorimétricos L, a* e b* foram avaliados com o sistema CIELab e a diferença total de cor (ΔE) foi calculada pela Equação 6, utilizando a amostra controle (sem tratamento) como padrão.

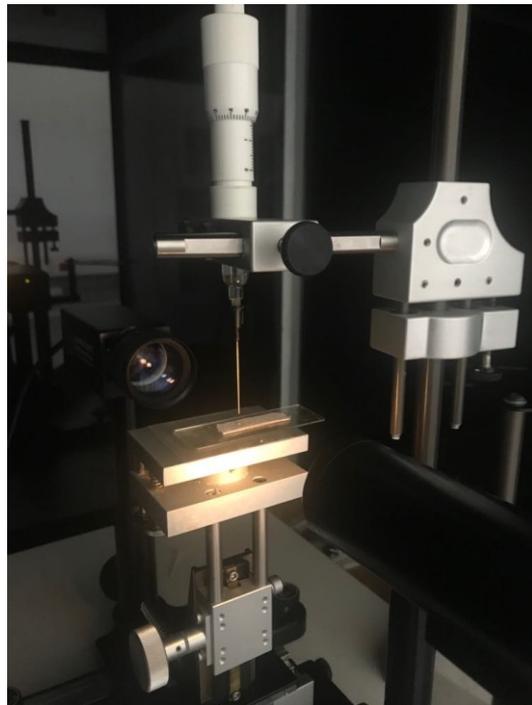
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (6)$$

3.2.5 Análise do ângulo de contato

O ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície das amostras foi avaliado utilizando um goniômetro (Ramé-Hart, modelo 250) (Figura 12). As amostras foram cortadas em dimensões de 1 x 3 cm e coladas com fita dupla face sobre lâminas de vidro. Ao

depositar uma gota de água com volume de 5 μl sobre a superfície da amostra, é captada uma imagem da gota por uma câmara digital e os ângulos de contato são medidos por meio do programa do equipamento. O ensaio foi realizado em triplicata e foram realizadas 10 medições seguidas da gota em cada uma das replicatas. De forma qualitativa, também foram registradas imagens fotográficas das amostras em contato com diferentes líquidos, tais como água com gelatina de morango, óleo de soja, molho shoyu e água.

Figura 14 - Goniômetro Ramé-Hart, modelo 250.



Fonte: Autor (2019).

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar alterações da superfície do substrato após os tratamentos, as amostras foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram fixadas com fita de carbono nos *stubs* metálicos e estas foram recobertas com ouro com o equipamento metalizador LEICA (modelo EM SCD 500). Utilizou-se um microscópio de varredura convencional que possui filamento de tungstênio da marca JEOL e modelo JSM-6390 LV com tensão de aceleração de 10 kV e aumentos de até 2000 vezes. As

amostras também foram avaliadas por energia dispersiva de raios-x (EDS) para verificação dos elementos químicos presentes na superfície.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITO DO TRATAMENTO COM ZnO e SiO₂ DE FORMA ISOLADA E COMBINADA

Realizando a medição da massa das amostras antes e após o procedimento de tratamento das mesmas com as nanopartículas, obteve-se o percentual de ganho de massa (GM), como apresentado na Tabela 4. As amostras ZnO-1 e ZnO-2 representam as concentrações de nanopartículas na suspensão de 0,4% e 0,8%, respectivamente. É observado que os maiores percentuais de ganho de massa foram dos tratamentos com as nanopartículas combinadas, o que é esperado uma vez que, foram feitos dois procedimentos de imersão, secagem e fixação para a mesma amostra, resultando em um maior teor de sólidos. No entanto, verifica-se que o aumento percentual é baixo para todos os tratamentos.

Tabela 4 – Ganho de massa e ângulo de contato instantâneo (T1) e após 8 s de contato com a gota (T2) das amostras após o tratamento.

Amostra	GM (%)	Ângulo de contato T1 (°)	Ângulo de contato T2 (°)
Controle	-	-	-
ZnO-1	0,18	-	-
ZnO-2	0,20	-	-
SiO ₂	0,12	128,8 ± 0,8	127,8 ± 2,0
ZnO-1+SiO ₂	2,64	135,3 ± 2,3	136,0 ± 3,0
ZnO-2+SiO ₂	1,56	137,5 ± 2,6	138,3 ± 1,8

Fonte: Autor (2019).

Os resultados do ângulo de contato são referentes às médias dos ângulos de contato no instante que a gota toca o tecido (T1) e após aproximadamente 8 segundos de contato com a gota (T2). O tratamento com as nanopartículas de ZnO de forma individual não apresentou um ângulo de contato hidrofóbico e, assim como a amostra sem tratamento, a absorção da

gota de água foi instantânea. Em contra partida, o SiO_2 isolado apresentou um comportamento hidrofóbico, uma vez que, segundo Ferreira (2013), superfícies com ângulos de contato maiores que 90° já são considerados hidrofóbicos e acima de 150° , superhidrofóbicos. O uso combinado das duas nanopartículas aumentou o ângulo de contato de forma significativa, o que indica que a camada de ZnO que antecedeu o tratamento com o SiO_2 contribuiu positivamente para o resultado. A maior concentração de ZnO não promoveu alterações significativas nos resultados do ângulo de contato. Os dados da Tabela também indicam que, após 10 s de contato, o ângulo de contato não foi reduzido.

Na Figura 15 está representado o efeito hidrofóbico obtido no tecido tratado com SiO_2 com diversos líquidos (água com gelatina, shoyu, óleo e água). Tecidos sem tratamento e com o tratamento com ZnO isolado absorvem os líquidos de forma instantânea.

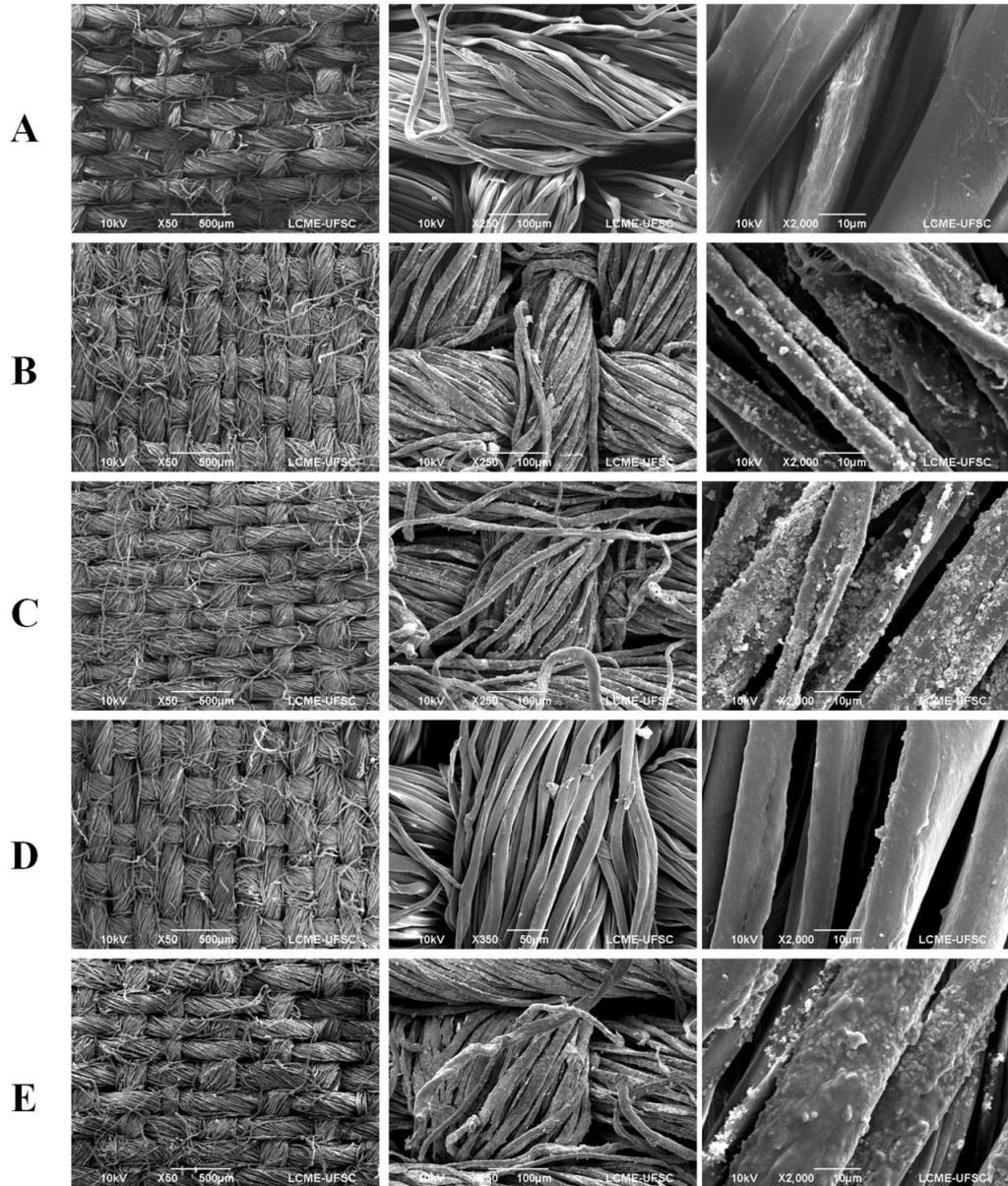
Figura 15 - Efeito hidrofóbico no tecido com gotas de água com gelatina, shoyu, óleo e água.



Fonte: Autor (2019).

Na Figura 16 estão apresentadas as imagens de MEV obtidas para as amostras com os diferentes tratamentos em aumentos de 50, 150 e 2000 vezes.

Figura 16 - Micrografias da superfície da amostra controle (A), ZnO-1 (B), ZnO-2 (C), SiO₂ (D), ZnO-2+ SiO₂ (E).



Fonte: Autor (2019).

A imagem da amostra controle (A) mostra uma estrutura lisa e uniforme e o aspecto das fibras é típico do observado para fibras de algodão. Nas amostras tratadas com ZnO (B e C) percebe-se, nas imagens de maior ampliação, um grande aglomerado de partículas depositadas na superfície das fibras. A amostra tratada com SiO₂ (D) manteve o aspecto mais próximo ao da amostra não tratada, o que pode ser devido ao tamanho das partículas e à menor concentração destas. Na amostra tratada com ambas as partículas (E), verifica-se a

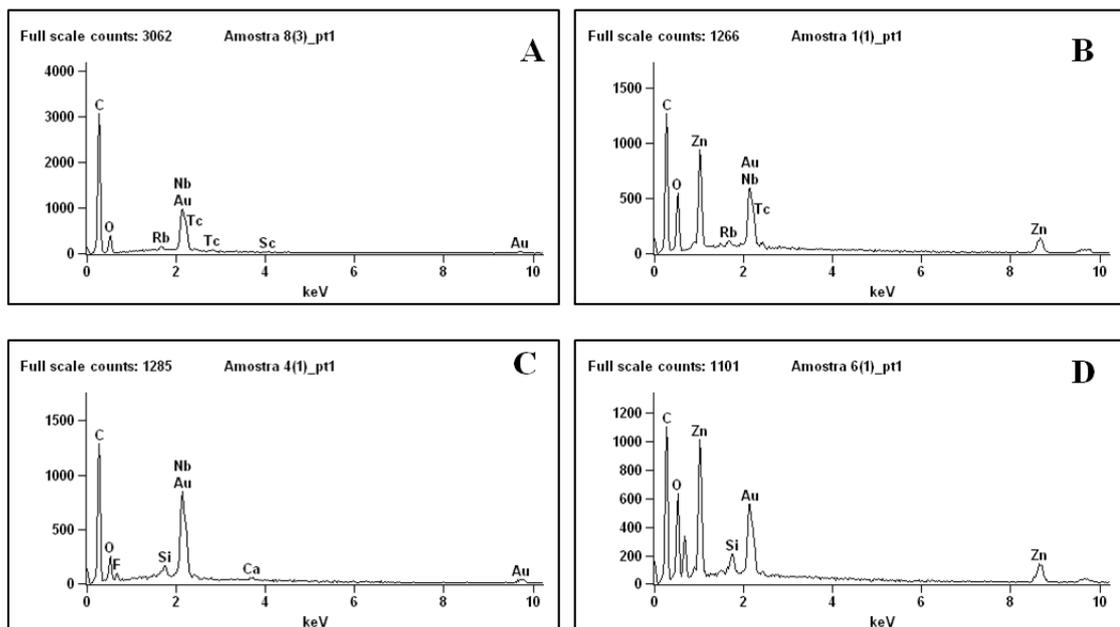
presença de aglomerados, o que deve-se ao tratamento primário com ZnO. Desta forma, o tratamento subsequente com SiO₂ não remove as partículas inicialmente depositadas.

O efeito hidrofóbico é, em geral, obtido pela criação de uma topografia rugosa no substrato têxtil (PARK; KIM; PARK, 2015). Apesar da rugosidade observada nas amostras tratadas com ZnO pela aglomeração das partículas, estas não apresentaram aumento no ângulo de contato, provavelmente pela baixa tensão superficial. Percebe-se pela imagem ampliada do tratamento com SiO₂ que as fibras apresentam maior rugosidade do que na amostra controle. Esta rugosidade, no entanto, ocorre numa escala menor, o que pode favorecer o aumento da tensão superficial.

Cabe ressaltar que as imagens de menor ampliação dos diferentes tratamentos não apresentam diferenças, o que corrobora com a observação visual das amostras após os tratamentos. Macroscopicamente, não foram observadas diferenças (aspecto, toque) dos tecidos com e sem o tratamento com as nanopartículas.

Pela análise de energia dispersiva (EDS) na superfície das amostras, foram avaliados os elementos químicos presentes. Estes resultados estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - EDS da amostra controle (A), tratada com ZnO-2 (B), tratada com SiO₂ (C) e ZnO-2 + SiO₂ (D).



Fonte: Autor (2019).

Os resultados indicam que os elementos presentes na amostra controle (A) são carbono e oxigênio, o que corresponde à composição do algodão. Demais elementos como o ouro e o nióbio, são referentes ao recobrimento do material para a análise. A distribuição de elementos da amostra tratada com ZnO-2 (B) confirma a presença do elemento zinco na amostra. O mesmo ocorre com o Si para a amostra tratada com SiO₂ (C), o que confirma que ocorreu a deposição, embora as imagens de MEV não mostrem presença de partículas nas fibras. No entanto, verifica-se também a presença de flúor, indicada pelo elemento F. Isto pode ser um indicativo de que a amostra comercial também apresenta em sua constituição, traços de algum composto fluorado, comumente utilizado em materiais impermeabilizantes, como o fluorossilano. Este composto também pode ter sido utilizado como precursor das nanopartículas. A amostra tratada com ambas as partículas (D) confirma a presença de Si e Zn. Nesta análise, o flúor não foi identificado.

Na Figura 18-A estão apresentadas as curvas de refletância das amostras controle e submetidas aos tratamentos. Observa-se nas curvas de todas as amostras que estas apresentaram refletância na região entre 430 e 480 nm superior a 100%. Este resultado é um indicativo de que o tecido apresenta branco óptico. Os branqueadores ópticos emitem energia nesta região resultando em curvas de refletância acima de 100%, fazendo com que o material pareça levemente azulado (TUTAK et al., 2011). Materiais ligeiramente azulados são percebidos pelo olho humano como tendo uma distribuição espectral mais uniforme e, portanto, mais clara. Como o algodão tende a ter uma tonalidade amarelada que pode ser associada à falta de qualidade do produto, branqueadores são frequentemente utilizados pela indústria têxtil para criar a aparência mais branca.

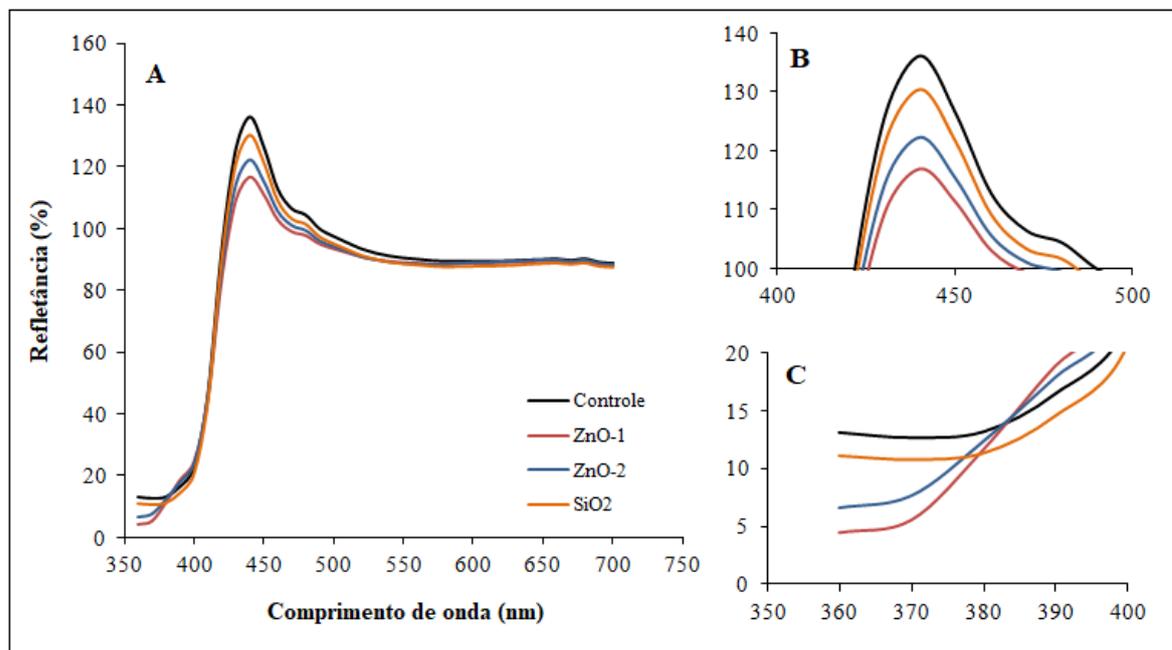
O tratamento com as nanopartículas reduziu o percentual de refletância nesta região, indicando que o branco óptico foi alterado ou parcialmente removido. A redução foi maior para o tratamento com ZnO em comparação ao SiO₂, como pode ser melhor observado na Figura 15-B. No comprimento de onda de 440 nm, a redução foi cerca de 20% para o ZnO mais concentrado e de 6% para o SiO₂.

Na Figura 18-C está apresentado o aumento para a região entre 360 e 400 nm, que corresponde à região no ultravioleta. Devido às características do equipamento utilizado, a região ultravioleta avaliada (360 a 400 nm) corresponde somente a uma pequena fração do total das regiões UVA a UVB, que seria de 280 a 400 nm. Apesar da limitação, espera-se neste estudo obter algum indicativo nesta pequena região sobre possíveis efeitos anti-UV com os tratamentos.

De acordo com Ghamsari et al. (2017), as nanopartículas de ZnO atuam absorvendo a radiação UV e transformando-a em radiação infravermelha, que não oferece riscos e é dissipada na forma de calor. Assim, um indicativo de um efeito UV seria a redução do percentual de refletância, que poderia ser correlacionado com um aumento da absorção da radiação pelo tratamento.

Verifica-se que as amostras com tratamento tiveram uma redução na refletância e esta redução foi mais intensa para as amostras tratadas com ZnO. No comprimento de onda de 360 nm, a refletância foi de 13,08% para a amostra controle, de 4,41% para a amostra tratada com ZnO-1 (0,4%), 6,60% para a tratada com ZnO-2 (0,8%) e de 11,15% para a amostra com SiO₂. Por conta disso, é possível associar a redução da refletância das amostras com um indicativo de que a camada formada no tecido aumentou a absorção da radiação. Neste caso, para radiações de menores comprimentos de onda, o tratamento com ZnO seria mais efetivo para esta funcionalidade do que o tratamento com SiO₂. No somatório de todos os percentuais de refletância da região UV avaliada, tem-se que a amostra controle apresenta 77,9% de refletância contra 65% de refletância para o ZnO-1.

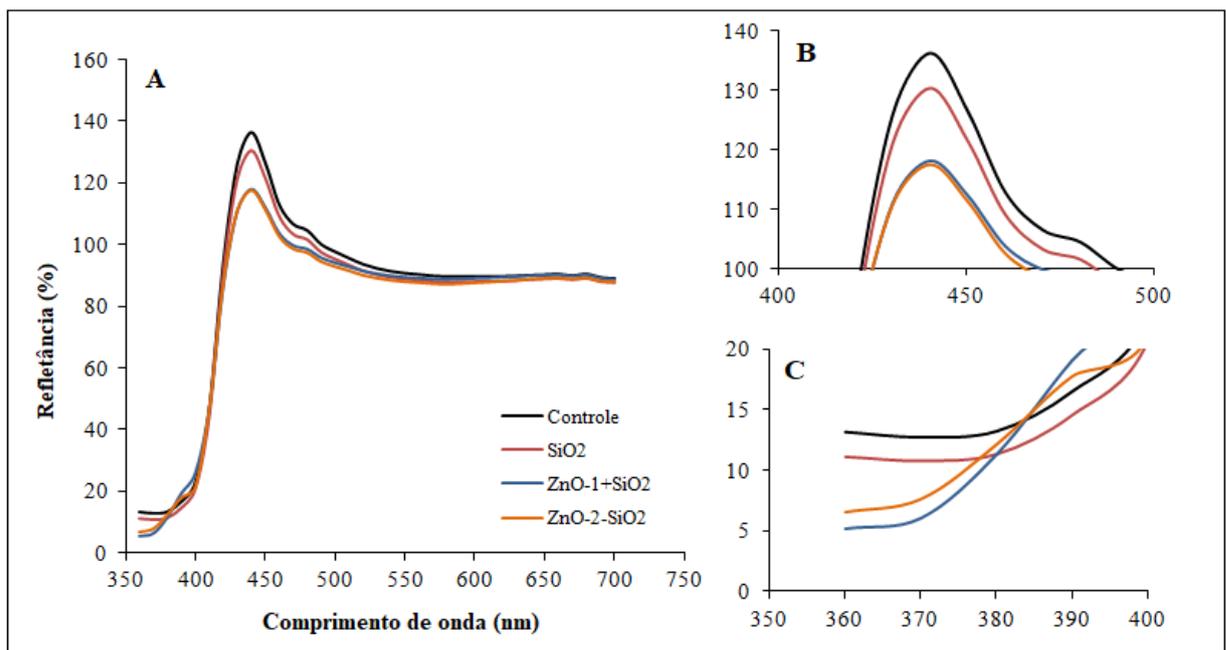
Figura 18 – Percentual de refletância das amostras tratadas com ZnO e SiO₂ de forma isolada em diferentes comprimentos de onda.



Fonte: Autor (2019).

Na Figura 19 observa-se o comportamento das curvas de refletância para os tratamentos com a combinação das nanopartículas de SiO₂ com as duas concentrações do ZnO. No comprimento de onda de 440 nm, referente ao branco óptico, a combinação do SiO₂ com o ZnO mais concentrado (0,8%) resultou em uma redução da refletância de 13,3%, já o SiO₂ com o ZnO menos concentrado (0,4%) em 13,6%. Ambas as combinações resultam em uma menor alteração do branco óptico quando comparadas ao ZnO isolado. Já no comprimento de onda referente à radiação ultravioleta em 360 nm, a combinação das duas nanopartículas não trouxe vantagens no quesito de proteção UV em comparação com o ZnO isolado. A combinação do ZnO-1 (de menor concentração) com o SiO₂ resultou em uma refletância de 5,20% e de 6,55% para a combinação com o ZnO-2 (de maior concentração). Ou seja, ambas as combinações resultaram em uma maior refletância neste comprimento de onda quando comparadas ao ZnO isolado. O somatório das refletâncias de todos os comprimentos de onda da região UV avaliada resultam em 67% e 65%, para a combinação do SiO₂ com a menor e a maior concentração de ZnO, respectivamente. Porém, o tratamento com as nanopartículas combinadas possibilita a obtenção de um tecido funcional com propriedades de proteção à radiação UV e com um ângulo de contato acima de 130° (hidrofóbico).

Figura 19 - Percentual de refletância das amostras tratadas com ZnO e SiO₂ de forma combinadas em diferentes comprimentos de onda.



Fonte: Autor (2019).

As variações de cor das amostras foram medidas em espectrofotômetro e o parâmetro ΔE foi utilizado para comparar a mudança total de cor. O parâmetro a^* e o parâmetro b^* foram reduzidos em todos os tratamentos. O valor do parâmetro b^* para a amostra controle indica que esta possui uma tendência azulada, o que pode ser correlacionado com o branqueador óptico e com os resultados das curvas de refletância. Este parâmetro reduziu de forma mais intensa para a amostra tratada com ZnO. Consequentemente, a maior variação de cor ocorreu neste tratamento e a menor variação com SiO₂. As maiores variações de cor (ΔE) ocorrem na presença da nanopartícula de ZnO, isso está associado a sua suspensão ser mais viscosa e branca, enquanto a suspensão de SiO₂ possui um aspecto mais translúcido. Estes resultados também se correlacionam com as imagens de MEV, que mostraram menores alterações nas fibras para a amostra tratada com SiO₂.

Tabela 5 – Parâmetros do sistema de cor CIELAB.

Amostra	L*	a*	b*	ΔE
Controle	97,17	3,39	-14,24	
ZnO-1	96,34	1,80	-8,22	6,28
ZnO-2	96,38	2,73	-10,29	4,08
SiO ₂	96,39	3,15	-13,08	1,41
ZnO-1+SiO ₂	96,46	1,93	-8,68	5,79
ZnO-2+SiO ₂	95,86	2,19	-9,25	5,30

Fonte: Autor (2019).

4.2 EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO COM PVA

Com o intuito de verificar a influência de um pré-tratamento com poli(vinil álcool) (PVA) nas propriedades do tecido, foram obtidos novos resultados, conforme apresentado na Tabela 6. Como esperado, obteve-se um aumento no percentual de ganho de massa de todas as amostras. Em relação ao ângulo de contato, o tratamento com o ZnO isolado continuou com uma característica hidrofílica, absorvendo a gota de água instantaneamente e, ao contrário do que era esperado, as demais amostras apresentaram uma diminuição no ângulo de contato em comparação com as amostras sem PVA (Tabela 4).

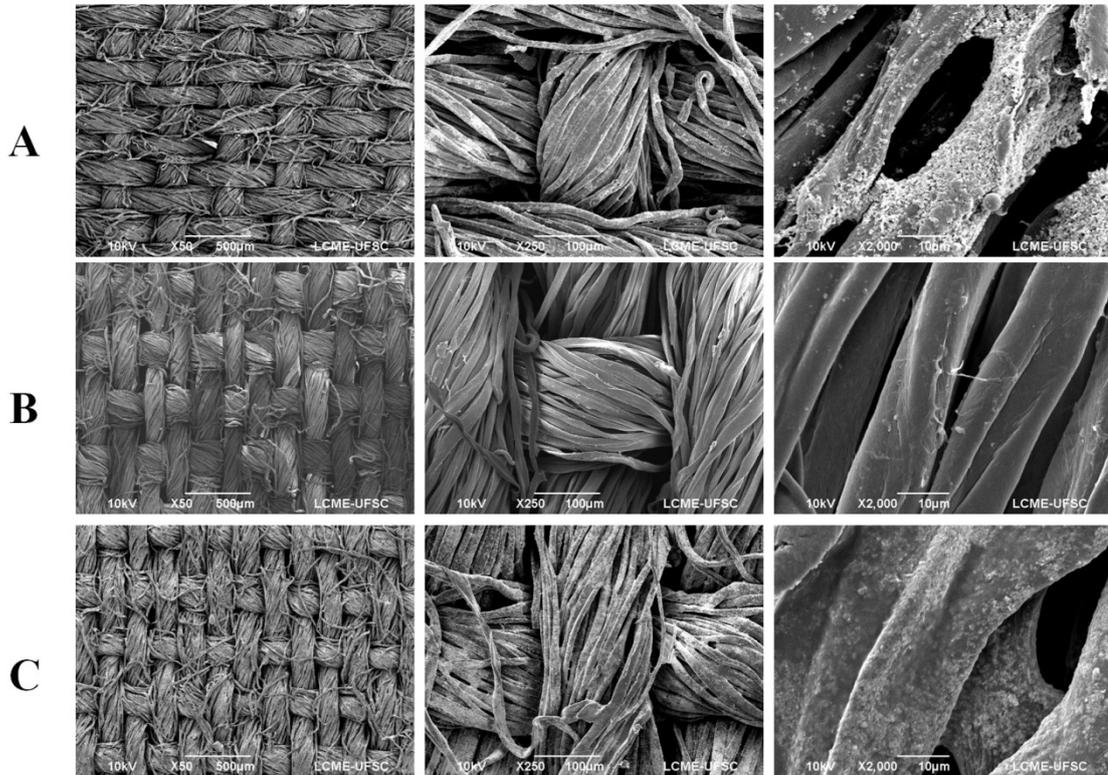
Tabela 6 – Ganho de massa (GM) e ângulo de contato das amostras pré-tratadas com PVA.

Amostra	GM (%)	Ângulo de contato T1 (°)	Ângulo de contato T10 (°)
PVA-ZnO-1	0,20	-	-
PVA-ZnO-2	0,64	-	-
PVA-SiO ₂	0,18	123,4 ± 4,3	120,2 ± 5,1
PVA+ZnO-1+SiO ₂	3,35	126,9 ± 2,5	127,0 ± 2,7
PVA+ZnO-2+SiO ₂	2,04	132,3 ± 3,5	132,0 ± 3,1

Fonte: Autor (2019).

Wang e Jeng (2016) realizaram um pré-tratamento no algodão seguido de uma modificação com DTMS, um composto à base de sílica, e obtiveram ângulo de contato de 150°. De acordo com estes autores, a grande quantidade de grupos hidroxila promove uma forte aderência ao tecido por pontes de hidrogênio. No entanto, no presente trabalho não foi verificado o aumento do ângulo de contato e o aspecto do tecido foi modificado, tornando-se mais áspero. As imagens de MEV, na Figura 20, mostram que o PVA modificou as fibras no tratamento com ZnO (A) e ZnO + SiO₂ (B) e que as partículas parecem mais aderidas. A mudança foi menos significativa no tratamento com o SiO₂ (C).

Figura 20 - Micrografias da superfície da amostra PVA + ZnO-1 (A), PVA + SiO₂ (B), PVA +ZnO-1+ SiO₂ (C).

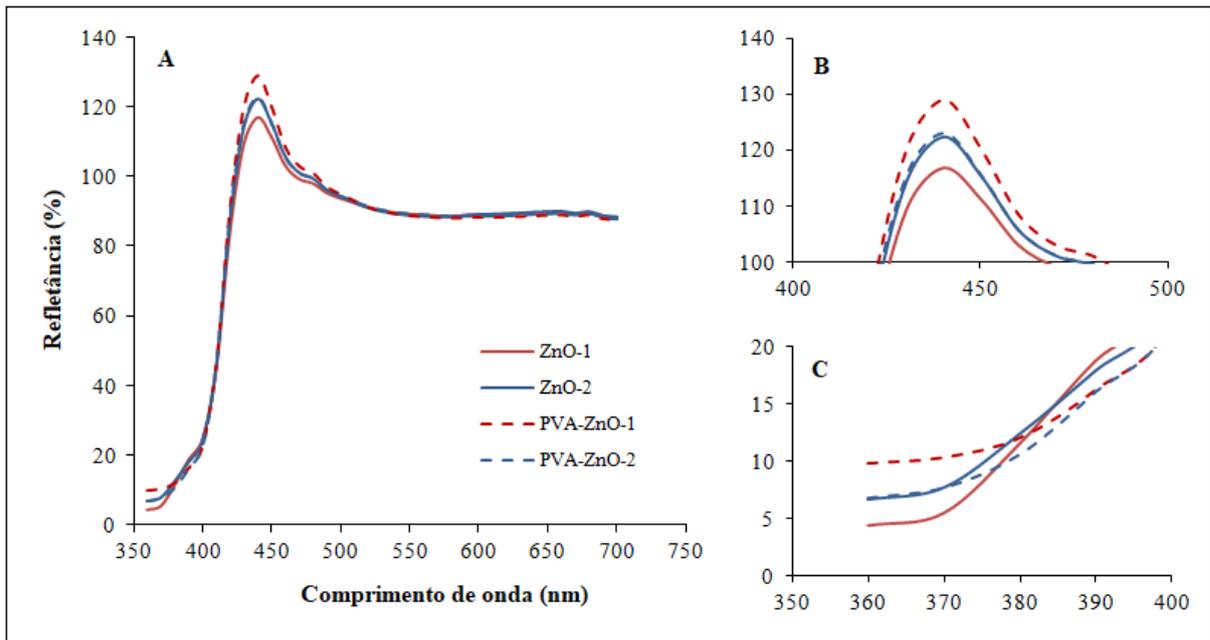


Fonte: Autor (2019).

Para os resultados de refletância, ao analisar a Figura 21-B é visível que o pré-tratamento com PVA resultou em uma refletância maior no comprimento de onda de 430 a 480 nm do que os demais tratamentos. Com o pré-tratamento com PVA, em 440 nm, a refletância do ZnO-1 resultou em 128,99% e em 123,05% para o ZnO-2, ambos valores maiores do que sem o pré-tratamento com PVA, porém ainda menores do que a amostra controle (136,14%). Isto indica que o PVA contribui para a permanência do branco óptico na amostra. No comprimento de onda correspondente à radiação UV (Figura 21-C), o pré-tratamento com PVA não trouxe benefícios nas propriedades de proteção, uma vez que a refletância é maior do que a amostra sem PVA. No comprimento de onda de 360 nm o pré-tratamento com PVA com o ZnO de maior concentração apresentou uma refletância de 9,8%, enquanto sem o tratamento a refletância foi de 4,41%. Aumentos na refletância total também

são observados ao considerar a soma de todos os comprimentos de onda na região UV analisada.

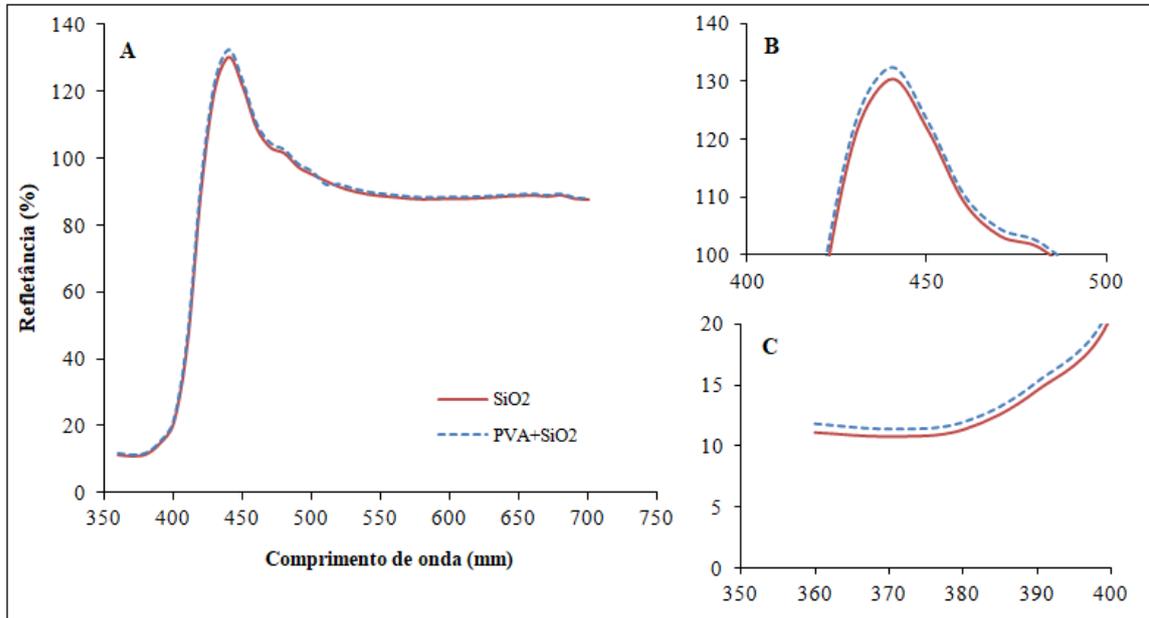
Figura 21 - Comparação do percentual de refletância do tratamento com ZnO com e sem o pré-tratamento com PVA.



Fonte: Autor (2019).

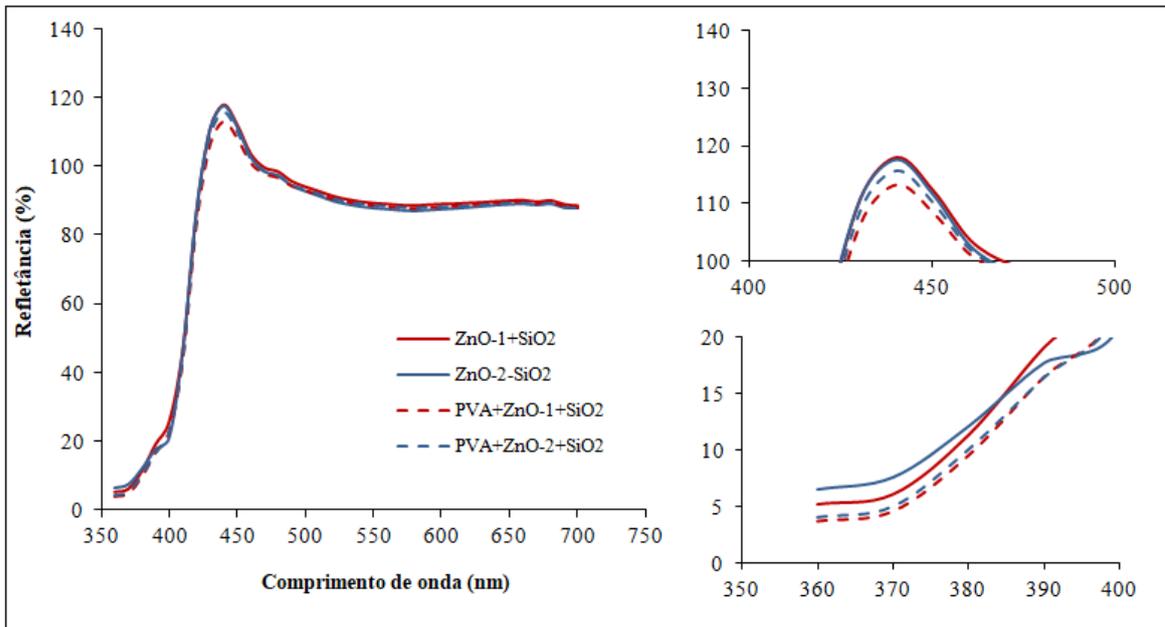
O comportamento do tratamento com SiO_2 não teve grandes mudanças com o pré-tratamento com PVA, como observado na Figura 22. Já nos tratamentos com a combinação das nanopartículas, o pré-tratamento com PVA melhorou as propriedades de proteção UV, como pode ser observado na Figura 23-C. Uma vez que a refletância no comprimento de onda de 360 nm, diminuiu de 5,2% da combinação de ZnO-1+ SiO_2 sem o pré-tratamento com PVA para 3,71% com o pré-tratamento com PVA. O somatório das refletâncias das partículas combinadas com PVA gera uma redução de aproximadamente 20% em relação à refletância da amostra controle.

Figura 22 - Comparação do percentual de refletância do tratamento com SiO₂ com e sem o pré-tratamento com PVA.



Fonte: Autor (2019).

Figura 23 - Comparação do percentual de refletância do tratamento combinado das partículas de ZnO e SiO₂ com e sem o pré-tratamento com PVA.



Fonte: Autor (2019).

Na Tabela 7 estão quantificados os parâmetros de diferença de cor das amostras com o pré-tratamento com PVA em comparação com a amostra controle. Como já observado nas figuras acima, o pré-tratamento com PVA resultou em uma menor diferença do parâmetro b^* comparado ao controle, ou seja, as amostras com PVA também apresentam uma cor azulada, característico do branco óptico. Apenas na combinação das nanopartículas houve um ΔE maior comparado ao sem o tratamento com PVA, indicando que este pré-tratamento contribui para a manutenção da cor original nos tratamentos com as partículas isoladas.

Tabela 7 - Parâmetros do sistema de cor CIELAB com pré-tratamento com PVA.

Amostra	L*	a*	b*	ΔE
Controle	97,17	3,39	-14,24	
PVA-ZnO-1	96,42	3,18	-12,60	1,81
PVA-ZnO-2	96,49	2,38	-10,36	4,07
PVA-SiO ₂	96,72	3,24	-13,61	0,79
PVA+ZnO-1+SiO ₂	96,04	1,34	-7,19	7,43
PVA+ZnO-2+SiO ₂	96,01	1,68	-8,14	6,44

Fonte: Autor (2019).

4.3 EFEITO DO ENSAIO À ABRASÃO NAS AMOSTRAS TRATADAS

Com o intuito de mensurar a durabilidade dos tratamentos com as nanopartículas, as amostras foram submetidas a 500 e 1000 ciclos de abrasão e então foram obtidos novos parâmetros de ângulo de contato e percentual de perda de massa, apresentados na Tabela 8.

É observado que a perda de massa das amostras aumenta ao aumentar o número de ciclos de abrasão de 500 para 1000, o que influencia diretamente no efeito dos tratamentos. A combinação de ZnO-1+SiO₂ apresentava um ângulo de contato de 136° em T10 e, após submetida a 1000 ciclos de abrasão, foi obtido um ângulo de 119,2° em T10. Apesar das amostras terem mantido a característica hidrofóbica, este resultado é importante no sentido de que, mesmo que o artigo têxtil não seja submetido a lavagens frequentes, a abrasão com outros materiais durante o uso, por exemplo, pode levar a uma redução do efeito.

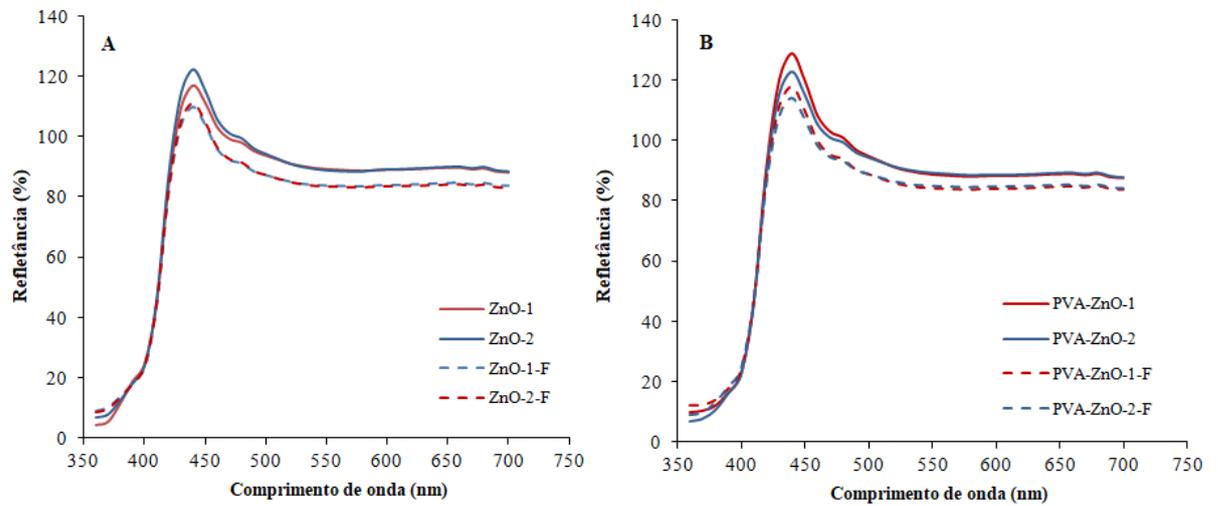
Tabela 8 - Percentual de perda de massa e ângulo de contato das amostras tratadas após submetidas a 500 e 1000 ciclos de abrasão.

Amostra	Perda de massa (%)		Ângulo de contato T1 (°)		Ângulo de contato T10 (°)	
	500 ciclos	1000 ciclos	500 ciclos	1000 ciclos	500 ciclos	1000 ciclos
ZnO-1-F	1,24	4,46	-	-	-	-
ZnO-2-F	1,17	2,75	-	-	-	-
PVA-ZnO-1-F	1,01	1,68	-	-	-	-
PVA-ZnO-2-F	0,66	2,38	-	-	-	-
SiO2-F	0,42	2,19	138,9 ± 1,2	128,9 ± 2,4	138,5 ± 1,2	129,6 ± 2,8
PVA-SiO2-F	0,09	1,38	119,6 ± 5,1	113,7 ± 3,5	110,3 ± 6,2	102,5 ± 1,1
ZnO-1+SiO2-F	1,72	5,16	123,4 ± 3,5	119,7 ± 0,3	121,1 ± 4,1	119,2 ± 0,5
PVA+ZnO-1+SiO2-F	0,66	4,56	125,4 ± 0,9	123,8 ± 0,1	124,8 ± 0,8	123,7 ± 0,3
ZnO-2+SiO2-F	0,55	3,95	124,7 ± 2,8	118,0 ± 0,4	126,8 ± 2,4	119,1 ± 0,4
PVA+ZnO-2+SiO2-F	0,48	4,59	123,3 ± 1,9	120,8 ± 2,7	122,3 ± 2,3	121,1 ± 0,7

Fonte: Autor (2019).

A Figura 24 mostra que todas as amostras submetidas a 1000 ciclos de abrasão apresentaram redução da refletância acima de 400 nm e aumento na região ultravioleta, o que está diretamente ligado ao desgaste do tecido e conseqüentemente a perda da eficiência dos tratamentos. O somatório das refletâncias na região UV ficou acima ou próximo de 70% para todos os tratamentos, ou seja, se aproximando dos valores da amostra não tratada.

Figura 24 - Percentual de refletância das amostras tratadas após submetidas à 1000 ciclos de abrasão.



Fonte: Autor (2019).

5 CONCLUSÃO

A partir desse trabalho de conclusão de curso pode-se verificar a eficácia de uma modificação superficial em um tecido de algodão (CO) por meio da utilização de nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2) e óxido de zinco (ZnO).

Os procedimentos experimentais comprovaram que o uso de nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2) de forma isolada resulta em um comportamento hidrofóbico para o tecido, com ângulo de contato médio de $128,8^\circ$ no instante em que a gota de água entra em contato com o tecido.

Os resultados obtidos para o tratamento com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) comprovam a sua eficácia nos parâmetros de proteção à radiação ultravioleta (UV), por meio de análises de espectrofotometria foram obtidas refletâncias no comprimento de onda de 360 nm de 13,08% para a amostra controle, de 4,41% para a amostra tratada com ZnO (0,4%) e 6,60% para ZnO (0,8%). A queda na refletância representa um aumento na absorção da radiação UV, o que corrobora com a afirmação acima.

Também verificou-se que a combinação das nanopartículas de SiO_2 e ZnO possibilita a obtenção de um tecido bifuncional, com propriedades hidrofóbicas em conjunto com propriedades de proteção à radiação UV. Comprovado por meio da obtenção de um ângulo de contato de $135,3^\circ$ no instante T1 na combinação com o ZnO mais concentrado (0,8%) e uma refletância de 5,2% no comprimento de onda correspondente a radiação UV (360 nm).

As análises morfológicas por MEV revelaram que o ZnO fica depositado como um aglomerado de partículas nas fibras, enquanto que o SiO_2 promove pouca alteração em relação à fibra original. A partir dos parâmetros de cor do sistema CIELAB, nota-se que a modificação superficial com as nanopartículas altera a cor do tecido. Para o tratamento com ZnO de maior concentração (0,8%) essa alteração é mais evidente, com um ΔE de 6,28. Em contrapartida o SiO_2 apresentou uma alteração menor, com um ΔE de 1,41, corroborando com as observações morfológicas.

Conclui-se, também, que o pré-tratamento com poli(vinil álcool) (PVA) não resultou em benefícios nos parâmetros de hidrofobicidade. Reduções na refletância da região UV foram obtidas para as nanopartículas combinadas, no entanto, este tratamento gera aspereza nas amostras. Por meio de ensaios de abrasão de 500 e 1000 ciclos, todas as amostras

apresentaram uma redução de massa, devido ao desgaste e conseqüentemente a diminuição nos ângulos de contato e aumento na refletância em todos os comprimentos de ondas. O que confirma a perda da eficiência das propriedades obtidas.

De forma geral, o tratamento com as nanopartículas de ZnO e de SiO₂ em conjunto constituem uma alternativa simples para a modificação de um tecido de algodão. Estas partículas são relativamente baratas e não são tóxicas para o ser humano. No entanto, métodos adicionais para maior fixação destas partículas ao substrato têxtil devem ser avaliados.

A partir dos resultados obtidos, pode-se citar as seguintes sugestões para trabalhos futuros: determinação do FPU das amostras, realização dos tratamentos utilizando o *foulard*, determinação da resistência dos tratamentos a lavagem, análise da influência do aumento das camadas de nanopartículas no tratamento e otimização das variáveis de tempo e temperatura de imersão dos tratamentos.

6 REFERÊNCIAS

AHMAD, I.; KAN, C. W. A Review on Development and Applications of Bio-Inspired Superhydrophobic Textiles. **Materials**, v. 9, n. 11, 2016

ASLANIDOU, D.; KARAPANAGIOTIS, I.; PANAYIOTOU, C. Superhydrophobic, superoleophobic coatings for the protection of silk textiles. *Progress in Organic Coatings*, 97, p. 44-52, 2016.

AVANCI, F. S.; PACHECO, N. M. R. A. Funcionalização De Materiais Têxteis. **Icônica**, v. 2, n. 1, 2016.

BALOGH, T. S. et al. Proteção à radiação ultravioleta: Recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 86, n. 4, p. 732–742, 2011.

CIECHAŃSKA, D.; WESOŁOWSKA, E.; WAWRO, D. An introduction to cellulosic fibres. In: EICHHORN, S. J. et al. (Eds.). **Handbook of Textile Fibre Structure**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. v. 2p. 3–51.

CORRÊA, M. D. P. Solar ultraviolet radiation: Properties, characteristics and amounts observed in Brazil and south America. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 90, n. 3, p. 297–313, 2015.

DAS, S. C.; PAUL, D.; HASSAN, S. M. Application of Nanotechnology in Textiles: a Review. *International Conference on Mechanical Engineering and Renewable Energy*, v. 2013, n. May, p. 1–3, 2014.

FERREIRA, I. L. S. Tingimento de tecido de algodão com corantes reativos utilizando água do mar. 2019. 86 p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós- Graduação em Engenharia Têxtil) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2019.

FERREIRA, L. M. V. Revestimentos Hidrofóbicos. 2013. 53f. Dissertação de Mestrado - Universidade Nova de Lisboa, 2013.

GHAMSARI, M. S.; ALAMDARI, S.; HAN, W.; PARK, H. H. Impact of nanostructured thin ZnO film in ultraviolet protection. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, 207, 2017.

GRAND VIEW RESEARCH. Publicado em junho de 2019. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/functional-apparel-market>>. Acessado em 20 de outubro de 2019.

HAN, K.; YU, M. Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO₂ nanocomposite prepared by in situ polycondensation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 2, p. 1588–1593, 2006.

HSIEH, Y.-L. Chemical structure and properties of cotton. In: GORDON, S.; HSIEH, Y.-L. (Eds.). . **Cotton: Science and technology**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007. p. 1–4.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. Publicado em novembro de 2018. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/tipos-de-cancer/cancer-de-pele-nao-melanoma>>. Acessado em 20 de outubro de 2019.

KATHIRVELU, S.; D’SOUZA, L.; DHURAI, B. UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 34, n. 3, p. 267–273, 2009.

LEÃO, A. C. Gerenciamento de cores para imagens digitais. p. 135, 2005.

LI, S.; HUANG, J.; CHEN, Z.; LAJ, Y. A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 1, p. 31–55, 2017.

MISHRA, R. et al. The production, characterization and applications of nanoparticles in the textile industry. **Textile Progress**, v. 46, n. 2, p. 133–226, 2014.

MORENT, R.; GEYTER, N. Improved textile functionality through surface modifications. In: Pan, N.; Sun, G. (Eds). **Functional textiles for improved performance, protection and health**: 1. ed. Woodhead Publishing, 2011

NEEDLES, Howard L. **Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes: A Concise Guide**. New Jersey: Noyes Publications, 1986. ISBN 0-8155-1076-4.

PARK, S.; KIM, J.; PARK, C. H. Superhydrophobic textiles: Review of theoretical definitions, fabrication and functional evaluation. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 10, n. 4, 2015.

SAPPI. Defining and Communicating Color: The CIELAB System. p. 1–8, 2013.

SAWHNEY, A. P. S. et al. Modern Applications of Nanotechnology in Textiles. **Textile Research Journal**, v. 78, n. 8, p. 731–739, 2008.

SLINEY, D. H. Radiometric Quantities and Units Used in Photobiology and Photochemistry: Recommendations of the Commission Internationale de l’Eclairage (International Commission on Illumination). **Photochemistry and Photobiology**, v. 83, n. 2, p. 425–432, 2007.

Su, C.; Li, J. The friction property of super-hydrophobic cotton textiles. **Applied Surface Science**, v. 256, n.13, p. 4220–4225, 2010.

TEXTILE EXCHANGE. Preferred Fiber and Materials Market Report 2018. p. 1–96, 2018

- THI, V. H. T.; Lee, B. K. Development of multifunctional self-cleaning and UV blocking cotton fabric with modification of photoactive ZnO coating via microwave method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 338, p. 13-22, 2017.
- TUTAK, M.; DEMIRYÜREK, O.; BULUT, Ş.; HAROĞLU, D. Analysis of the CIE whiteness and whiteness tint of optically whitened cellulosic fabrics. **Textile Research Journal**, 81(1), 58-66, 2011.
- USDA. Cotton: World Markets and Trade Good. 2019.
- VERBIČ, A.; GORJANC, M.; SIMONČIČ, B. Zinc Oxide for Functional Textile Coatings: Recent Advances. *Coatings*, v. 9, n. 9, p. 550, 2019.
- VIHODCEVA, S.; KUKLE, S. Improvement of UV protection properties of the textile from natural fibres by the sol-gel method. In **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 49, n. 1, p. 012022, IOP Publishing, 2013.
- VIHODCEVA, S., KUKLE, S., & BITENIEKS, J. (2015). Durable hydrophobic sol-gel finishing for textiles. In **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 77, n. 1. P. 012023, IOP Publishing, 2015.
- WANG, G.; GUO, Z.; LIU, W. Interfacial effects of superhydrophobic plant surfaces: A review. **Journal of Bionic Engineering**, v.11, n. 3, p. 325-345, 2014
- WANG, J.; GENG, G. Simple and eco-friendly fabrication of superhydrophobic textile for oil/water separation. **Environmental Technology**, v. 37, n.13, p. 1591-1596, 2016;
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Artificial tanning sunbeds: risk and guidance. **Artificial tanning sunbeds: risk and guidance**, p. 20, 2003.
- XU, B.; CAI, Z. Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 18, p. 5899-5904, 2008.
- XUE, C. H. **Improving superhydrophobic coatings for textiles through chemical modifications**. In: Pan, N.; Sun, G. (Eds). *Functional textiles for improved performance, protection and health*: 1. ed. Woodhead Publishing, 2011
- YU, C. Natural textile fibres: Vegetable fibres. In: SINCLAIR, R. (Ed.). **Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2015. p. 29–56.
- ZIMNIEWSKA, M.; BATOG, J. Ultraviolet-blocking properties of natural fibres. In: KOZŁOWSKI, R. M. **Handbook of Natural Fibres**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 312–328.