



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Wellington Marques Rangel

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS TÊXTEIS INTELIGENTES POR
INSERÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS E
CICLODEXTRINAS COM APLICAÇÃO EM PROTEÇÃO UV**

Florianópolis

2020

Wellington Marques Rangel

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS TÊXTEIS INTELIGENTES POR
INSERÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS E
CICLODEXTRINAS COM APLICAÇÃO EM PROTEÇÃO UV**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.

Coorientador: Prof.^a Rozineide A. A. Boca Santa, Dr.^a

Florianópolis

2020

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

Rangel, Wellington Marques
Desenvolvimento de materiais têxteis inteligentes por
inserção de óxidos metálicos nanoestruturados e
ciclodextrinas com aplicação em proteção UV / Wellington
Marques Rangel ; orientador, Humberto Gracher Riella,
coorientador, Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa, 2020.
193 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Materiais têxteis
inteligentes. 3. Nanotecnologia. 4. Fibras de algodão. 5.
Óxidos metálicos. I. Riella, Humberto Gracher. II. Boca
Santa, Rozineide Aparecida Antunes. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

Wellington Marques Rangel

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS TÊXTEIS INTELIGENTES POR
INSERÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS E
CICLODEXTRINAS COM APLICAÇÃO EM PROTEÇÃO UV**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Presidente da banca

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador

Prof.^a Rozineide A. A. Boca Santa, Dr.^a
Coorientadora - UFSC

Prof.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dr.^a
UFSC

Prof.^a Heiderose Herpich Piccoli, Dr.^a
IFSC

Prof. José Miguel Müller, Dr.
UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2020.

Este trabalho é dedicado com muito carinho ao meu tio Manoel Rangel Filho (1953-1991), *in memoriam*, foi um grande amigo para todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelos desafios superados, pelo apoio em todas as horas e pela minha ausência em alguns momentos durante a pós-graduação.

À minha esposa Ana Paula pela compreensão e companheirismo em todos os momentos que foram dedicados a confecção deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, por compartilhar sua experiência, seus conhecimentos e apoio em todas as fases deste trabalho.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Rozineide A. A. Boca Santa, por sua disponibilidade de tempo, sugestões e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos professores, Dr.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dr.^a Heiderose Herpich Piccoli e Dr. José Miguel Muller por participar da banca examinadora.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial ao Edevilson e a Eliziane pela presteza no atendimento e atenção dispensada durante esses últimos anos.

Ao Américo Cruz por seu apoio, amizade, e eficiência na realização das análises de MEV, EDX e MET.

À Vanessa pela ajuda nas análises de DRX, e ao Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize pelo apoio concedido a este trabalho.

Ao Leandro por sua inestimável ajuda nas análises de ângulo de contato, espectroscopia UV-Vis e FTIR.

Ao Ricardo pela realização da análise térmica.

Aos professores do IFSC, Prof. Edílson Bories Tarachucki e Prof.^a Dr.^a Heiderose Herpich Piccoli, pela inestimável contribuição à esta tese, incluindo a disponibilização de seus laboratórios, sugestões e amizade que fizeram a diferença no decorrer do trabalho.

Aos colegas do LABMAC, em especial ao Lusitaneo, pela agradável convivência e contribuições para a realização desta tese.

Aos professores e colegas das disciplinas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela contribuição com meu desenvolvimento nessa etapa de formação.

Ao IFSC que permitiu que esta pós-graduação fosse realizada.

A todos que mesmo não sendo citados contribuíram para a conclusão deste trabalho.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação.”

(BEAUVOIR, 1958)

RESUMO

O desenvolvimento de materiais têxteis inteligentes para proteção UV foi realizado utilizando nanopartículas (NPs) de óxido de cobre e óxido de zinco (separadamente) em tecidos planos de composição 100% algodão. Na primeira parte deste trabalho um processo de pré-tratamento para tecidos planos de algodão foi desenvolvido, incluindo as etapas de desengomagem e pré-alvejamento. No processo de pré-alvejamento foi preparado um planejamento experimental variando as concentrações de peróxido de hidrogênio e detergente, e dois tempos de processo diferentes. Os resultados foram avaliados de acordo com o grau de alvura, a hidrofiliabilidade média e a perda de massa das amostras. Com o processo de pré-tratamento selecionado, as amostras demonstraram um grau de alvura superior a 60 (WI CIE), hidrofiliabilidade média (capilaridade) superior a 8,5 cm e perda de massa de 8,8%, com um tempo de processo de 15 minutos, que seria menor do que o praticado atualmente em processos industriais. Para aprofundar este estudo, as amostras foram divididas em dois grupos e um deles foi funcionalizado com MCT- β -CD, um derivado reativo de β -ciclodextrina capaz de reagir e formar ligações covalentes com as cadeias celulósicas. Este derivado reativo foi preparado neste trabalho a partir de adaptações de uma rota de síntese disponível na literatura. Um procedimento por impregnação em meio alcalino para inserção de MCT- β -CD em tecidos planos de algodão foi proposto e os resultados indicaram um grau de inserção de 2,8% para uma concentração de 80 g/L de MCT- β -CD. A inserção dos óxidos metálicos nas fibras de algodão foi realizada por um processo *in situ* proposto nesta tese, separado em dois estágios, iniciando pela impregnação dos precursores (sulfato de cobre ou sulfato de zinco) e, posterior formação dos óxidos metálicos no interior das fibras por um processo de esgotamento em meio alcalino. Sendo a estrutura complexa e porosa das fibras de algodão utilizada como meio estabilizador das dimensões das NPs. Para comparação dos resultados, foram utilizadas concentrações de precursor de 1%, 2%, 3% e 4% spm nas amostras 100% CO e de 2%, 3% e 4% spm nas amostras funcionalizadas com MCT- β -CD, concentrações maiores reduziram o rendimento da reação de formação das NPs. Para as amostras com óxido de cobre foi obtido um grau de inserção máximo próximo de 4% nas amostras 100% CO e 2,5% nas amostras funcionalizadas. Na inserção de óxido de zinco a saturação ocorreu abaixo de 1% em amostras 100% CO, e aumentou para quase 1,5% nas amostras funcionalizadas. Os resultados da caracterização não indicaram danos pronunciados às fibras durante os processos utilizados neste trabalho, mas evidenciaram a formação de NPs de CuO ou ZnO no interior das mesmas. De maneira geral, o aumento da concentração de precursor provoca o aumento do diâmetro médio das NPs e a presença de MCT- β -CD diminui as dimensões das NPs e modifica o rendimento da reação de cristalização. De acordo com os processos utilizados, neste trabalho foram obtidas NPs de morfologia esférica e diâmetro médio de Feret na faixa de 5 a 10 nm. Os resultados de proteção UV mostraram correlação positiva com o grau de inserção e com a concentração de precursor. Com melhores resultados para o CuO que obteve um maior grau de inserção. O efeito da MCT- β -CD foi positivo melhorando o bloqueio da radiação UV principalmente na região dos raios UV-B que são responsáveis pela incidência de câncer de pele.

Palavras-chave: Nanopartículas. Óxido de cobre. Óxido de zinco. Síntese *in situ*. Fibras de algodão.

ABSTRACT

The development of smart textile materials for UV protection was carried out using, separately, copper oxide and zinc oxide nanoparticles (NPs) in 100% CO plain weave fabrics. In the first part of this work a pre-treatment process for cotton weave fabrics was developed, including desizing and simultaneous scouring/bleaching steps. In the scouring/bleaching process an experimental design was prepared varying the hydrogen peroxide and detergent concentrations, and two different process times. The results were evaluated according to whiteness, average hydrophilicity and mass loss of sample. With the pre-treatment process selected, the samples demonstrated a whiteness level higher than 60 (WI CIE), mean hydrophilicity (capillarity) higher than 8.5 cm and mass loss of 8.8%, with a process time of 15 minutes, which would be less than that currently practiced in industrial processes. To improve this study, the samples were divided into two groups and one of them was functionalized with MCT- β -CD, a reactive cyclodextrin derivative capable of reacting and forming covalent bonds with the cellulosic chains. This reactive derivative was prepared in this work from adaptations of a synthesis route available in the literature. An alkaline impregnation procedure for the insertion of MCT- β -CD in cotton fabrics was proposed and the results indicated a degree of insertion of 2.8% for a concentration of 80 g/L of MCT- β -CD. The insertion of metallic oxides into the cotton fibers was performed by an *in situ* process proposed in this thesis, separated in two stages, starting with an impregnation of the precursors (copper sulfate or zinc sulfate) and the subsequent formation of metallic oxides inside the fibers by an exhaustion process in alkaline medium. Being the complex and porous structure of the cotton fibers used as a stabilizer of the NPs dimensions. For comparison, precursor concentrations of 1%, 2%, 3% and 4% owf were used in the samples 100% CO and 2%, 3% and 4% owf in the samples functionalized with MCT- β -CD, higher concentrations would reduce the yield of the NPs formation reaction. For the copper oxide samples a maximum degree of grafting near to 4% was obtained in 100% CO and 2.5% in the functionalized samples. At zinc oxide grafting saturation occurred below 1% in 100% CO samples, and increased to almost 1.5% in functionalized samples. The results of the characterization did not indicate pronounced damage to the fibers during the processes used in this work, but showed the formation of CuO or ZnO NPs inside them. In general, the increase of the precursor concentration causes the increase of the average diameter of the NPs and the presence of MCT- β -CD decreases the dimensions of the NPs and modifies the yield of the crystallization reaction. According to the processes used, in this work spherical morphological NPs and mean diameter of Feret in the range of 5 to 10 nm were obtained. The results of UV protection showed a positive correlation with the degree of grafting and with the precursor concentration. With better results for CuO that obtained a higher degree of grafting. The effect of MCT- β -CD was positive improving the blocking of UV radiation mainly in the region of UV-B rays that are responsible for the incidence of skin cancer.

Palavras-chave: Nanoparticles. Copper oxide. Zinc oxide. *In situ* synthesis. Cotton fibers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mercado têxtil mundial e participação da indústria têxtil na economia global.....	42
Figura 2 – Histórico de produção de algodão para os cinco maiores produtores.....	43
Figura 3 – Representação das (a) cadeias poliméricas de celulose e (b) formação de pontes de hidrogênio.....	45
Figura 4 – Microestrutura das fibras de algodão: (a) representação em corte da vista longitudinal e seção transversal para visualização das camadas internas, (b) e (c) microfotografias da vista longitudinal.	46
Figura 5 – Interconexão entre os componentes celulósicos e não celulósicos na parede primária.	47
Figura 6 – Fluxograma típico do processo de fabricação de tecidos planos de algodão.	50
Figura 7 – Mecanismo de oxidação no alvejamento de fibras de algodão.	53
Figura 8 – Mecanismo de reação do grupamento MCT com a celulose utilizando como exemplo o caso de corantes reativos.	54
Figura 9 – Estrutura da β -Ciclodextrina.	55
Figura 10 – Representação esquemática dos tipos mais comuns de complexos de inclusão. ..	57
Figura 11 – Classificação dos materiais cristalinos.....	61
Figura 12 – Energia livre de nucleação ΔG em função do raio r de um núcleo (r_c = raio crítico).	62
Figura 13 – Modelo do equilíbrio de forças na nucleação heterogênea.	63
Figura 14 – Modelo de crescimento 2D para núcleos em forma de pirâmide: (a) formação de degraus e terraços, (b) planos vicinais.....	65
Figura 15 – Estrutura cristalina monoclinica de uma célula unitária de CuO.	67
Figura 16 – Estrutura cristalina hexagonal da wurtzita (ZnO).	69
Figura 17 – Diversos mecanismos responsáveis pela atividade antimicrobiana de nanopartículas de óxidos metálicos.....	72
Figura 18 – Tipos de radiação UV e respectiva penetração na pele.....	75

Figura 19 – Estrutura de um tecido plano: (a) vista superior; (b) vista lateral; (c) 1- luz incidente, 2- reflexão especular e difusa, 3- reflexão difusa (espalhamento), 4- absorção, 5- transmitância direta, 6- transmitância difusa por espalhamento.....	76
Figura 20 – Fluxogramas de processo para preparação de amostras de tecido 100% CO, funcionalizadas com MCT-β-CD e inserção de óxidos metálicos.....	91
Figura 21 – Gráfico de processo – Desengomagem; RB = 1:7.	92
Figura 22 – Gráfico de processo – Cozinhamento e alvejamento simultâneo (pré-alvejamento); RB = 1:20.	95
Figura 23 – Gráfico de processo – Redução dos íons metálicos; RB = 1:40.	96
Figura 24 – Reação de síntese de MCT-β-CD.	98
Figura 25 – Reação de inserção de MCT-β-CD nas cadeias celulósicas.	99
Figura 26 – Escala Tegewa para avaliação de residual de goma de amido.....	104
Figura 27 – Evolução da gramatura durante o tratamento químico e respectivos intervalos de confiança de 95%.	112
Figura 28 – Grau de alvura avaliado durante o tratamento químico do tecido, com intervalos de confiança de 95%.....	116
Figura 29 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados (valor absoluto) sobre o grau de alvura WI CIE [D65/10°].	118
Figura 30 – Tempo médio de umectação das amostras 100% CO durante o processo de pré-tratamento, obtido pelo método de gotejamento e respectivos intervalos de confiança de 95%.....	119
Figura 31 – Absorção de água das amostras 100% CO pelo método de capilaridade, intervalos de confiança de 95%.....	120
Figura 32 – Absorção de água por capilaridade no sentido do urdume, amostra desengomada e pré-alvejada (BIV e BV), com intervalos de confiança de 95%; e curvas de regressão do tipo $y = a x^{1/2} + b$ obtidas.	122
Figura 33 – Absorção de água por capilaridade no sentido da trama, amostra desengomada e pré-alvejada (BV e BVII), com intervalos de confiança de 95%; e curvas de regressão do tipo $y = a x^{1/2} + b$ obtidas.	122

Figura 34 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados (valor absoluto) para a hidrofili­dade média por capilaridade.	124
Figura 35 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados (valor absoluto) sobre a perda de massa percentual das amostras.	127
Figura 36 – Valores estimados das variáveis de resposta e desejabilidade de acordo com as condições de processo utilizadas.	128
Figura 37 – Superfícies de resposta da função global de desejabilidade.	129
Figura 38 – Gráficos de contorno da função global de desejabilidade.	129
Figura 39 – Resultados de FTIR das amostras 100% CO, antes e depois de cada etapa do pré-tratamento na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} . Detalhe: ampliação da faixa de 1550 a 1700 cm^{-1}	130
Figura 40 – Valores obtidos de ângulo de contato durante o pré-tratamento e respectivos intervalos de confiança de 95%.	132
Figura 41 – Microfotografias da vista longitudinal das fibras de algodão obtidas por MEV, com ampliações de 750x e 5000x: A,B – Antes do processamento químico; C,D – Após os processos de desengomagem e pré-alvejamento.	133
Figura 42 – Microfotografias da seção transversal das fibras de algodão após o tratamento químico (pré-alvejado), ampliação de 400x.	134
Figura 43 – Curvas termogravimétricas (TG) das amostras de tecido cru e pré-alvejado na faixa de ensaio 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$	135
Figura 44 – Análise termogravimétrica (TG) e curvas de DTG: A – Tecido Cru, B – Tecido pré-alvejado; faixa de ensaio de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$	136
Figura 45 – Difrato­gramas obtidos para as amostras antes (tecido cru) e depois (tecido pré-alvejado) do processo de preparação.	137
Figura 46 – Resultados de FTIR para os compostos β -CD e MCT- β -CD.	138
Figura 47 – Grau de inserção médio de MCT- β -CD em tecidos 100% CO, com intervalos de confiança de 95%, de acordo com a concentração de impregnação.	140
Figura 48 – Resultados de FTIR do tecido pré-alvejado 100% CO e após inserção de MCT- β -CD.	141

Figura 49 – Tempo de umectação, amostras 100% CO, pré-alvejadas e com aplicação de MCT- β -CD.....	142
Figura 50 – Microfotografias da vista longitudinal das amostras obtidas por MEV: A – Após inserção de MCT- β -CD, B – Tecido Pré-Alvejado; ampliações de 750x.	142
Figura 51 – Análise termogravimétrica do tecido 100% CO com inserção de MCT- β -CD: A – comparação com amostra de tecido pré-alvejado, B – curvas de TG e DTG. Faixa de ensaio de 25 a 800 °C.	143
Figura 52 – Grau de inserção de CuO nos tecidos 100% CO, e funcionalizados com MCT- β -CD e respectivas curvas de rendimento.....	146
Figura 53 – Grau de inserção de ZnO nos tecidos 100% CO, e funcionalizados com MCT- β -CD e respectivas curvas de rendimento.....	146
Figura 54 – Comparação entre o tecido pré-alvejado e com inserção de CuO: A – Curvas de TG; B – TG e DTG para o tecido com inserção de CuO; faixa de ensaio de 25 a 800 °C.....	148
Figura 55 – Comparação entre o tecido pré-alvejado e com inserção de ZnO: A – Curvas de TG; B – TG e DTG para o tecido com inserção de ZnO; faixa de ensaio de 25 a 800 °C.....	149
Figura 56 – Espectros de FTIR do tecido 100% CO e com inserção de 1% e 4% spm de Cu ⁺⁺	150
Figura 57 – Espectros de FTIR do tecido 100% CO, com inserção de 1% e 4% spm de Zn ⁺⁺	151
Figura 58 – Espectros de FTIR do tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD, após inserção de CuO com concentrações do íon precursor de 2 a 4% spm.....	153
Figura 59 – Espectros de FTIR para o tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD, após inserção de ZnO com concentrações do íon precursor de 2 a 4% spm.....	154
Figura 60 – Microfotografias obtidas por MEV do tecido 100% CO pré-alvejado com adição de: a) CuO 2%, 750x; b) CuO 4%, 750x ; c) CuO 4%, 5000x; vista longitudinal.	156

Figura 61 – Microfotografias obtidas por MEV do tecido 100% CO pré-alvejado com adição de: a) ZnO 2%, 750x; b) ZnO 4%, 750x ; c) ZnO 4%, 5000x; vista longitudinal.	157
Figura 62 – Microfotografias obtidas por MEV do tecido 100% CO pré-alvejado com adição de: a) MCT- β -CD + CuO 4%, 750x; b) MCT- β -CD + ZnO 4%, 750x; vista longitudinal.	157
Figura 63 – Microfotografias obtidas por MEV do tecido 100% CO pré-alvejado com adição de: a) CuO 4% 400x; b) ZnO 4% 400x; vista transversal.	158
Figura 64 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO tratadas com CuO 2%.	159
Figura 65 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO tratadas com CuO 4%.	159
Figura 66 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO tratadas com ZnO 2%.....	160
Figura 67 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO tratadas com ZnO 4%.....	160
Figura 68 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO funcionalizadas com MCT- β -CD, tratadas com CuO 4%.	161
Figura 69 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO funcionalizadas com MCT- β -CD, tratadas com ZnO 4%.....	161
Figura 70 – Espectro de EDX obtido na seção transversal de fibras de algodão tratadas com CuO 4%.....	162
Figura 71 – Espectro de EDX obtido na seção transversal de fibras de algodão tratadas com ZnO 4%.	162
Figura 72 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de CuO na concentração de 2% spm em tecido 100% CO e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.....	164
Figura 73 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de CuO na concentração de 3% spm em tecido 100% CO e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.....	165
Figura 74 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de ZnO na concentração de 1% spm em tecido 100% CO e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.....	165

Figura 75 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de ZnO na concentração de 3% spm em tecido 100% CO e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.....	166
Figura 76 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de CuO na concentração de 3% spm em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.....	166
Figura 77 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de CuO na concentração de 4% spm em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.....	167
Figura 78 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de ZnO na concentração de 3% spm em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.....	167
Figura 79 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de ZnO na concentração de 4% spm em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.....	168
Figura 80 – Tempo de umectação para tecidos 100% CO, funcionalizados com CuO, MCT- β -CD e CuO + MCT- β -CD.	170
Figura 81 – Tempo de umectação para tecidos 100% CO, funcionalizados com ZnO, MCT- β -CD e ZnO + MCT- β -CD.	171
Figura 82 – Difractogramas das amostras preparadas por inserção de CuO em tecido 100% CO.	172
Figura 83 – Difractogramas das amostras preparadas por inserção de CuO em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD.	173
Figura 84 – Difractogramas das amostras preparadas por inserção de ZnO em tecido 100% CO.	174
Figura 85 – Difractogramas das amostras preparadas por inserção de ZnO em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD.	175
Figura 86 – Espectro UV por transmitância difusa (280 a 400 nm) das amostras com inserção de CuO e ZnO, em comparação com o tecido 100% algodão pré-alvejado...	176

Figura 87 – Espectro UV por transmitância difusa (280 a 400 nm) das amostras de tecido pré-alvejado e funcionalizado com MCT- β -CD.	176
Figura 88 – Espectro UV por transmitância difusa (280 a 400 nm) das amostras com inserção de CuO e ZnO, em comparação com o tecido pré-alvejado funcionalizado com MCT- β -CD.	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica das fibras de algodão: (a) Houk (2009), (b) Gorgon e Hsieh (2007) e (c) Mather e Wardmann (2015).	48
Tabela 2 – Mecanismos de remoção das impurezas contidas nas fibras de algodão.....	51
Tabela 3 – Resumo das propriedades das ciclodextrinas.	55
Tabela 4 – Métodos de preparação de nanomateriais.....	60
Tabela 5 – Parâmetros de rede da célula unitária de CuO.....	67
Tabela 6 – Parâmetros de rede da célula unitária de ZnO.	69
Tabela 7 – Estratificação da radiação solar e seus efeitos biológicos.	74
Tabela 8 – Fator de proteção UV e categorias de proteção.	77
Tabela 9 – Estratégias para fixação permanente de ciclodextrinas em materiais têxteis.	78
Tabela 10 – Reagentes utilizados.	89
Tabela 11 – Agentes químicos de grau industrial.....	90
Tabela 12 – Resumo do processo de desengomagem enzimática, tecido plano 100% CO, RB = 1:7.....	93
Tabela 13 – Processo de pré-alveijamento, tecido plano 100% CO, RB = 1:20.....	94
Tabela 14 – Processo de formação das NPs de CuO e ZnO <i>in situ</i> , tecido plano 100% CO, RB = 1:40.....	96
Tabela 15 – Tecido cru: quantidade de amido residual em fios de urdume e no tecido 100% algodão	103
Tabela 16 – Níveis dos parâmetros utilizados para avaliar os resultados do pré-tratamento e determinação do grau de alvura, hidrofiliidade e perda de massa.....	108
Tabela 17 – Planejamento experimental 2 ³ utilizado para avaliar a influência dos parâmetros de concentração de H ₂ O ₂ , concentração de detergente e tempo de processo, nos resultados de pré-alveijamento.	108
Tabela 18 – Propriedades físicas do tecido 100% CO durante o pré-tratamento e respectivos intervalos de confiança de 95%.....	114

Tabela 19 – Grau de alvura obtido para as amostras 100% CO durante o processo de pré-tratamento realizado de acordo com o planejamento experimental.	115
Tabela 20 – Resultado da ANOVA do grau de alvura (WI CIE [D65/10°]) para os tecidos pré-alvejados.	117
Tabela 21 – Resultados de hidrofiliidade do tecido 100% CO no sentido do urdume, trama e média, durante o processo de pré-tratamento, com respectivos desvios-padrões.	120
Tabela 22 – Coeficientes de determinação e parâmetros de modelagem da capilaridade pela função $y = a x^{1/2} + b$	121
Tabela 23 – Resultados da ANOVA para a hidrofiliidade média dos tecidos pré-alvejados. .	123
Tabela 24 – Percentuais de perda de massa obtidos para as amostras 100% CO durante o processo de pré-tratamento e respectivos desvios-padrões.	125
Tabela 25 – Resultado da ANOVA para a perda de massa (%) no processo de pré-alveamento.	126
Tabela 26 – Resultados de FTIR para as amostras 100% CO, antes do processamento (tecido cru), e após desengomagem e pré-alveamento.	131
Tabela 27 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, obtidos para a amostra de tecido cru 100% CO, faixa de ensaio de 25 a 800 °C.	136
Tabela 28 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, obtidos para a amostra de tecido pré-alveado 100% CO, faixa de ensaio de 25 a 800 °C.	136
Tabela 29 – Picos obtidos no FTIR para os compostos β -CD e MCT- β -CD.	139
Tabela 30 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, amostra de tecido 100% CO após inserção de MCT- β -CD, faixa de ensaio de 25 a 800 °C.	144
Tabela 31 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, obtidos para a amostra de tecido 100% CO com inserção de CuO, faixa de ensaio de 25 a 800 °C.	148
Tabela 32 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, obtidos para a amostra de tecido 100% CO com inserção de ZnO, faixa de ensaio de 25 à 800 °C.	149
Tabela 33 – Resultados de FTIR para as amostras 100% CO com inserção de CuO (1% e 4% spm de Cu^{++}).	151

Tabela 34 – Resultados de FTIR para as amostras 100% CO com inserção de ZnO (1% e 4% spm de Zn ⁺⁺).	152
Tabela 35 – Resultados de FTIR para amostras de tecido 100% CO funcionalizado com MCT-β-CD, após inserção de 2 a 4% spm de CuO.	153
Tabela 36 – Resultados de FTIR para amostras de tecido 100% CO funcionalizado com MCT-β-CD, após inserção de 2 a 4% spm de ZnO.	155
Tabela 37 – Análise elementar obtida por EDX para tecidos 100% CO, tratados com CuO.	163
Tabela 38 – Análise elementar obtida por EDX para tecidos 100% CO, tratados com ZnO.	163

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AATCC	Associação Americana de Coloristas e Químicos Têxteis (<i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ATR	Reflectância total atenuada
CD(s)	Ciclodextrina(s)
CI	<i>Colour Index</i>
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
DRX	Difração de raios X
EDX	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (UFSC)
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FPS	Fator de proteção solar
FPU	Fator de proteção ultravioleta
FPU _{max}	Fator de proteção ultravioleta máximo teórico
FTIR	Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier
HHS	Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICSD	Banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas
IFSC	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina
IR	Radiação infravermelha
LABMAC	Laboratório de Materiais e Corrosão
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NANOTEC	Laboratório de Nanotecnologia
NP(s)	Nanopartícula(s)
OMS	Organização Mundial da Saúde
RB	Relação de banho
ROS	Espécies reativas de oxigênio (Reactive oxygen species)

TG	Análise termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
UV-A	Radiação ultravioleta entre 100 e 280 nm
UV-B	Radiação ultravioleta entre 280 e 320 nm
UV-C	Radiação ultravioleta entre 320 e 380 nm
VIS	Luz visível
WI, WI CIE	Grau de alvura (<i>whiteness index</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

TiO ₂	Dióxido de titânio
ZnO	Óxido de zinco
CuO	Óxido de cobre II ou óxido cúprico
nm	nanômetro
SiO ₂	Sílica
100% CO	100% algodão
MCT-β-CD	Monocloro-triazina-beta-ciclodextrina
β-CD	Beta-ciclodextrina
NaOH	Hidróxido de sódio
spm	Sobre o peso do material
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
d/8°	Iluminação difusa e ângulo de leitura
λ	Comprimento de onda
Δλ	Intervalo de comprimentos de onda
D65	Iluminante padrão da luz do dia
Å	Angstrom
Me-β-CD	Metil-beta-ciclodextrina
HP-β-CD	Hidroxi-propil-beta-ciclodextrina
MCT-β-CD	Monocloro-triazina-beta-ciclodextrina
ΔG	Energia livre de nucleação
ΔG ₁	Energia de formação do retículo cristalino
ΔG ₂	Energia ganha pela criação da superfície de uma partícula
r _c	Raio crítico
σ	Energia de superfície da gota
σ _{st}	Energia de superfície do substrato
σ _{si}	Energia de superfície da interface gota-substrato
θ _s	Ângulo de contato
(ΔG*) _{het}	Energia livre de nucleação heterogênea
(ΔG*) _{hom}	Energia livre de nucleação homogênea
j _{amb+}	Fluxo de crescimento de partículas

C_{sol}	Concentração de soluto
V_c	Volume da unidade de soluto
ν	Frequência de vibração dos átomos da superfície
ΔG_a	Energia de ativação da nucleação
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
$k_B T$	Energia térmica
R	Crescimento vertical
h/λ	Velocidade de formação de degraus
$\nu_{\text{step}}, \nu_{\text{vic}}$	Taxa de crescimento lateral, vicinal
θ	Ângulo da pirâmide
Cu_2O	Óxido de cobre I ou óxido cuproso
Cu_4O_3	Paramelaconite
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Parâmetros da célula unitária
$E_{f\lambda}$	Efetividade espectral eritemal relativa
S_λ	Irradiância espectral solar
T_λ	Transmitância espectral média da amostra
Zn(OH)_2	Hidróxido de zinco
Cu(OH)_2	Hidróxido de cobre
CuSO_4	Sulfato de cobre
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cobre penta-hidratado
ZnSO_4	Sulfato de zinco
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de zinco hepta-hidratado
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
CH_3COOH	Ácido acético
$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$	β -Ciclodextrina
m_1, m_2	Massa da amostra antes e depois de um processo
T_{tex}	Título no sistema tex dos fios (urdume e/ou trama)
c_i, c_f	Dimensões da amostra antes e depois de um tratamento
% GI	Grau de inserção
% GI _{ox}	Grau de inserção de óxidos metálico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	37
1.1	OBJETIVOS.....	40
1.1.1	Objetivo Geral	40
1.1.2	Objetivos Específicos.....	40
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	41
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL E TECIDOS FUNCIONAIS	41
2.2	ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE ALGODÃO	44
2.2.1	Composição química da superfície das fibras de algodão	48
2.3	FABRICAÇÃO E TRATAMENTO QUÍMICO DE ARTIGOS 100% CO	49
2.3.1	Processos físicos e químicos de manufatura têxtil.....	49
2.3.2	Reações típicas da celulose com o radical monoclotriazina.....	54
2.4	CICLODEXTRINAS E COMPOSTOS DERIVADOS	54
2.5	PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS E APLICAÇÕES	59
2.5.1	Métodos de preparação de nanomateriais	59
2.5.2	Processo de cristalização e crescimento de cristais	61
2.5.3	Óxido de cobre e aplicações.....	66
2.5.4	Óxido de zinco e aplicações.....	68
2.5.5	Mecanismos da ação antimicrobiana de óxidos metálicos.....	70
2.6	PROTEÇÃO CONTRA A RADIAÇÃO UV EM ARTIGOS TÊXTEIS	73
2.6.1	Fator de proteção solar (FPS) e Fator de proteção ultravioleta (FPU) em tecidos de algodão.....	75
2.7	FUNCIONALIZAÇÃO DE ARTIGOS TÊXTEIS 100% CO	77
2.7.1	Síntese <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> de óxido de cobre e óxido de zinco em artigos têxteis com composição 100% CO	80
2.7.2	Interação de β-CD e seus derivados com óxidos metálicos nanoestruturados ...	84

2.7.3	Considerações finais	86
3	MATERIAIS E MÉTODOS	89
3.1	MATERIAIS	89
3.1.1	Reagentes e materiais	89
3.2	PROCESSOS UTILIZADOS NO DESENVOLVIMENTO DAS AMOSTRAS.....	90
3.2.1	Pré-tratamento do tecido 100% algodão	91
3.2.1.1	<i>Desengomagem</i>	91
3.2.1.2	<i>Cozinhamento e alvejamento simultâneos</i>	93
3.2.2	Síntese de nanopartículas de CuO e ZnO <i>in situ</i>	95
3.2.3	Síntese e aplicação de MCT-β-CD em substrato têxtil 100% CO	97
3.3	PROCEDIMENTOS PARA AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	99
3.3.1	Caracterização do material têxtil	99
3.3.1.1	<i>Espectroscopia UV-Visível por reflectância difusa e grau de alvura</i>	100
3.3.1.2	<i>Hidrofilidade (tempo de umectação e capilaridade)</i>	100
3.3.1.3	<i>Avaliação da perda de massa</i>	101
3.3.1.4	<i>Densidade e título dos fios</i>	102
3.3.1.5	<i>Avaliação da Gramatura (Gr)</i>	102
3.3.1.6	<i>Avaliação da alteração dimensional (E%)</i>	102
3.3.1.7	<i>Residual de amido</i>	103
3.3.1.8	<i>Ângulo de contato e tempo de umectação (absorção de água)</i>	104
3.3.1.9	<i>Grau de inserção de MCT-β-CD em substrato têxtil</i>	104
3.3.2	Caracterização dos óxidos metálicos nanoestruturados	105
3.3.2.1	<i>Grau de inserção dos óxidos metálicos no substrato têxtil</i>	105
3.3.2.2	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	105
3.3.2.3	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	106

3.3.2.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)</i>	106
3.3.2.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	106
3.3.2.6	<i>Análise termogravimétrica (TG e DTG)</i>	107
3.3.2.7	<i>Espectroscopia UV-Visível por transmitância difusa</i>	107
3.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	107
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
4.1	SELEÇÃO DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DO TECIDO 100% CO .	111
4.1.1	Gramatura e alteração dimensional do tecido 100% CO	111
4.1.2	Residual de amido, título e densidade dos fios	112
4.1.3	Resultados de espectroscopia UV-Visível por reflectância difusa e grau de alvura	114
4.1.3.1	<i>Análise de variância do grau de alvura</i>	116
4.1.4	Hidrofilidade das amostras 100% CO (urdume e trama)	118
4.1.4.1	<i>Análise de variância da hidrofilidade média (capilaridade)</i>	123
4.1.5	Perda de massa (%) das amostras 100% CO no processo de pré-tratamento .	124
4.1.5.1	<i>Análise de variância da perda de massa (%) no processo de pré-alveamento</i>	126
4.1.6	Seleção do processo de tratamento para síntese de nanopartículas	127
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 100% CO DURANTE O PROCESSO DE PREPARAÇÃO.....	130
4.2.1	Resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	130
4.2.2	Ângulo de contato	132
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	133
4.2.4	Análise termogravimétrica (TG e DTG)	134
4.2.5	Difração de Raios X (DRX)	137
4.3	INSERÇÃO DE MCT- β -CD POR IMPREGNAÇÃO EM TECIDOS PLANOS 100% CO	137

4.3.1	Avaliação da síntese de MCT-β-CD por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	138
4.3.2	Grau de inserção de MCT-β-CD em amostras 100% CO	139
4.3.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras funcionalizadas com MCT-β-CD.....	140
4.3.4	Ângulo de contato	141
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	142
4.3.6	Análise termogravimétrica (TG e DTG)	143
4.4	SÍNTESE DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS <i>IN SITU</i> EM TECIDOS 100% CO	144
4.4.1	Grau de inserção de óxido cobre e óxido de zinco em substrato têxtil.....	145
4.4.2	Análise térmica (TG e DTG)	147
4.4.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	150
4.4.3.1	<i>Resultados de FTIR para síntese de óxidos metálicos em tecidos funcionalizados com MCT-β-CD</i>	<i>152</i>
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	155
4.4.5	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX).....	158
4.4.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	164
4.4.7	Ângulo de contato (tempo de umectação)	169
4.4.8	Difração de raios X (DRX)	171
4.5	ESPECTROSCOPIA UV/VIS POR TRANSMITÂNCIA DIFUSA	175
5	CONCLUSÕES	179
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	181
	REFERÊNCIAS.....	183

1 INTRODUÇÃO

Reconhecida como grande fonte de avanços científicos e tecnológicos, a nanotecnologia desenvolve um número crescente de novos materiais, os quais são classificados de acordo com seu estágio de evolução por Vogel et al. (2014) em: (i) materiais comuns; (ii) materiais ativos (inteligentes); (iii) materiais auto-organizados (*self-assembly*) e; (iv) nano-robôs.

A aplicação de materiais em escala nanométrica nos artigos têxteis é um campo de pesquisa em crescimento, com interesse tanto do meio acadêmico, quanto da indústria. Uma ampla gama de materiais com diversos tipos de estruturas pode ser imobilizada nas fibras têxteis, gerando assim novas propriedades aos seus produtos (PERELSHTEIN et al., 2009). No campo de novos materiais classificados como “inteligentes” estão incluídos: a obtenção de efeitos antimicrobianos, proteção contra raios ultravioleta (UV) e, superfícies autolimpantes; nos quais a utilização de óxidos metálicos como: dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de cobre (CuO), entre outros; apresenta grande potencial (GIGLI et al., 2013; SHATERI-KHALILABAD; YAZDANSHENAS, 2013).

Um dos princípios da nanotecnologia é o aumento da área superficial de um material e assim a amplificação de suas propriedades, as quais combinadas com a morfologia das nanopartículas (esférica, triangular, octaédrica, formato de bastão, formato de flor) permitem as mais diversas aplicações. Estes fatores variam grandemente com o método de preparação utilizado e são responsáveis pelas propriedades funcionais obtidas. Como exemplo, na ação antimicrobiana, a área de superfície disponível para interação com os micro-organismos é diretamente proporcional à sua efetividade (SINGH et al., 2018).

A aplicação de nanomateriais como agentes antimicrobianos tem se destacado nos últimos 10 anos, com um aumento de mais de quatro vezes na publicação científica sobre o tema. Inicialmente imaginados para eliminar bactérias resistentes aos antibióticos, sua aplicação como transporte de fármacos tem despertado grande atenção como suporte e complemento ao tratamento tradicional com antibióticos (ZAIDI; MISBA; KHAN, 2017). Em comparação com os antibióticos, as nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos agem contra os micro-organismos através de diversos mecanismos simultaneamente, e assim, tem se apresentado como uma das melhores opções para evitar o desenvolvimento de resistência pelos mesmos (SINGH et al., 2018).

O desenvolvimento de resistência a antibióticos pelos micro-organismos se configura como um dos maiores obstáculos na luta contra as doenças infecciosas. Provocando o aumento da dosagem de medicamentos, tratamentos mais tóxicos, períodos mais longos de internação em hospitais e o aumento da mortalidade. A mortalidade em seres humanos associada a este fato é estimada em cerca de 700.000 indivíduos por ano, e deve aumentar nos próximos anos (PADIYARA; INOUE; SPRENGER, 2018; SINGH et al., 2018). Além disso, estudos sugerem que micro-organismos patogênicos podem se dispersar no ambiente hospitalar pela contaminação de materiais têxteis, como: uniformes, roupas de cama, cortinas e estofamentos, sendo a causa mais provável de infecções hospitalares (PAUL, 2015).

Entre as possibilidades do uso de óxidos metálicos em têxteis, está o desenvolvimento de tecidos com proteção contra raios ultravioleta (UV). A radiação UV pode provocar diversos problemas quando atingem a pele ou os olhos dos seres humanos, como por exemplo: queimaduras, vermelhidão da pele (eritema), câncer de pele, ou a formação de cataratas. Por este motivo, a utilização de roupas fabricadas com tecidos de gramatura elevada e com alto fator de proteção UV é recomendada pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Artigos têxteis que ofereçam proteção UV apresentam uma grande demanda de mercado, principalmente contra a radiação UV-B (280–320 nm) que pode provocar o câncer de pele (IBRAHIM; E-ZAIRY; EID, 2010; MONTAZER; AMIRI, 2014). Ainda mais importante seria a produção de tecidos de algodão de baixa gramatura com proteção UV (GIGLI et al., 2013).

A incidência de câncer de pele (melanoma) na Europa atinge cerca de 144 mil pessoas, ou 15 pessoas a cada 100 mil habitantes, com uma mortalidade de 2,5 pessoas por 100 mil habitantes. No entanto, a média de incidência varia bastante para cada país. Na Noruega, por exemplo, é superior a 40 pessoas a cada 100 mil habitantes. Este tipo de câncer, apesar de ser responsável por menos de 5% da incidência de câncer de pele, responde por mais de 80% das mortes. Fora do continente europeu, a população caucasiana da Austrália e da Nova Zelândia possuem os maiores índices de incidência, usualmente maiores do que o dobro do índice europeu (FERLAY et al., 2018; DUARTE et al., 2018).

Diversas técnicas para síntese de nanoestruturas na superfície de fibras têxteis têm sido desenvolvidas, algumas trabalhando diretamente com a aplicação de óxidos metálicos nas fibras, síntese *ex situ* e, outras com a síntese sendo realizada diretamente na superfície das fibras, *in situ*. Após a incorporação com ZnO, por exemplo, as fibras passam a apresentar novas propriedades, entre elas: bloqueio da radiação UV e propriedades anti-estáticas.

(MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012; MONTAZER; AMIRI, 2014; WANG et al., 2011). É importante frisar que além das nanopartículas de prata, não são conhecidas tecnologias de uso industrial com outros metais, sais metálicos ou seus óxidos para obter artigos têxteis com propriedades funcionais (RADU; PARTENI; OCHIUZ, 2016). Deve-se considerar também que a baixa estabilidade térmica dos materiais têxteis requer o uso de baixas temperaturas de síntese/cristalização. Assim, muitos trabalhos utilizam dispersões coloidais ou processos sol-gel para a síntese de nanopartículas (NPs). (GIGLI et al., 2013).

Para a realização deste trabalho, entre as diversas fibras têxteis disponíveis comercialmente, o algodão foi selecionado por ser considerado um material renovável e biodegradável; diferente das fibras sintéticas como, poliéster, poliamida e polipropileno. Sua produção é realizada em cerca de 90 países entre os quais China e Índia são os maiores produtores, com o Brasil ocupando o quinto lugar nessa lista. Do ponto de vista da sustentabilidade, a aplicação de tratamentos em tecidos que desenvolvam atividade antimicrobiana é considerada positiva, pois atuam na redução da necessidade de lavagem para remoção de odores, por exemplo. Como outra vantagem, o uso de nanotecnologia promove acabamentos virtualmente invisíveis aos usuários, sem alteração de toque, com menor uso de compostos químicos, maior durabilidade e menor poluição ambiental (GRIES; VEIT; WULFHORST, 2015; BLACKBURN, 2009).

Sendo conhecido que os óxidos metálicos nanoestruturados são agentes antimicrobianos eficientes (RIVERO et al., 2015). Este trabalho sugere o desenvolvimento de materiais têxteis inovadores para proteção UV, utilizando CuO e ZnO em tecidos 100% algodão (100% CO), funcionalizados com um derivado reativo da β -ciclodextrina sintetizado pela adição do radical monocloro-triazinil (MCT- β -CD). Utilizando uma técnica de aplicação por impregnação controlada dos precursores correspondentes (sulfatos metálicos) em um foulard, e, posterior redução e formação *in situ* das NPs por processo alcalino de esgotamento.

Neste caso, a microestrutura das fibras de algodão e a funcionalização com MCT- β -CD são utilizadas como nanoreator e estabilizador das NPs formadas, adicionando propriedades de proteção UV aos materiais e assim possibilitando o desenvolvimento de artigos têxteis multifuncionais, aproveitando as propriedades antimicrobianas destas NPs e a possibilidade de formação de compostos de inclusão pela MCT- β -CD. Como por exemplo: agregando fragâncias, repelentes contra insetos e demais compostos orgânicos passíveis de inclusão em beta-ciclodextrina (β -CD).

O processo de produção de NPs utilizado neste trabalho tem como grande vantagem a aproximação com os processos industriais existentes e o uso de compostos químicos de baixo custo. Em complementação, não foram utilizadas resinas para fixação das NPs nos tecidos de algodão, pois as mesmas promovem alterações no toque e conseqüentemente a redução do conforto ao uso, assim como a redução da solidez a abrasão. Também não foi utilizado ultrassom para facilitar o processo de redução e formação das NPs evitando seus aspectos negativos de risco a saúde e alto consumo de energia (DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver nanopartículas de óxido de cobre e óxido de zinco por meio de processo *in situ* sobre um tecido plano 100% algodão e funcionalizado com MCT- β -CD, avaliando seu efeito de proteção contra raios ultravioleta.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Determinar um processo de pré-tratamento adequado para um tecido plano de composição 100% algodão com baixa gramatura, considerando seu grau de alvura, hidrofiliidade e perda de massa.
- b) Sintetizar o composto MCT- β -CD e sugerir um método de aplicação em substratos têxteis com composição 100% algodão.
- c) Desenvolver um processo *in situ* para produzir nanopartículas de óxido de cobre e óxido de zinco sobre materiais 100% algodão.
- d) Caracterizar os materiais durante o processo de pré-tratamento, aplicação de MCT- β -CD e inserção de óxido de cobre e óxido de zinco.
- e) Analisar o efeito da funcionalização com MCT- β -CD nas propriedades de proteção UV do tecido plano de algodão.
- f) Avaliar a influência do grau de inserção de óxido de cobre ou óxido de zinco nas propriedades de proteção UV do tecido plano 100% algodão e funcionalizado com MCT- β -CD.

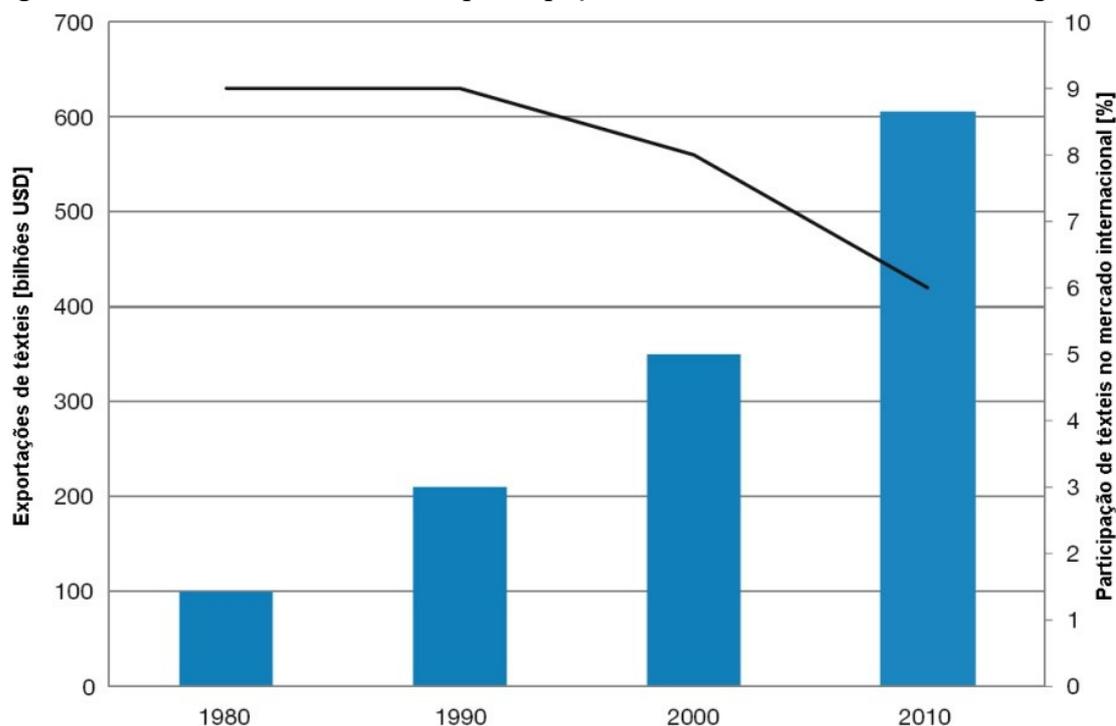
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos fundamentais sobre a estrutura das fibras de algodão, seus tratamentos químicos usuais executados durante a manufatura de artigos têxteis, e a classificação geral dos tecidos funcionais. São abordadas também as propriedades físicas e químicas do óxido de cobre, óxido de zinco e, ciclodextrinas e seus derivados; com a discussão dos mecanismos para proteção UV e efeito antimicrobiano. Assim como os métodos de preparação usualmente empregados na produção de NPs, e os princípios físico-químicos de nucleação e crescimento de cristais. Procura-se também explicar sobre os principais métodos de aplicação de NPs em substratos têxteis de algodão pelo processo de síntese *in situ*, disponíveis na literatura.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL E TECIDOS FUNCIONAIS

Considerado como o quarto maior setor industrial, quando se avalia o nível de exportações, a indústria têxtil aparece atrás apenas dos setores de telecomunicações, indústria química e automotiva. A Figura 1, mostra o volume das exportações ao longo dos últimos anos e sua participação baseada em valor, entre todas as mercadorias comercializadas. Os resultados indicaram que nos últimos 30 anos a produção têxtil quintuplicou, enquanto sua participação no mercado diminuiu de 9%, em 1980, para 6% em 2010. O que indica uma forte pressão para redução dos preços de venda e, conseqüentemente, nos custos de fabricação deste setor (GRIES; VEIT; WULFHORST, 2015).

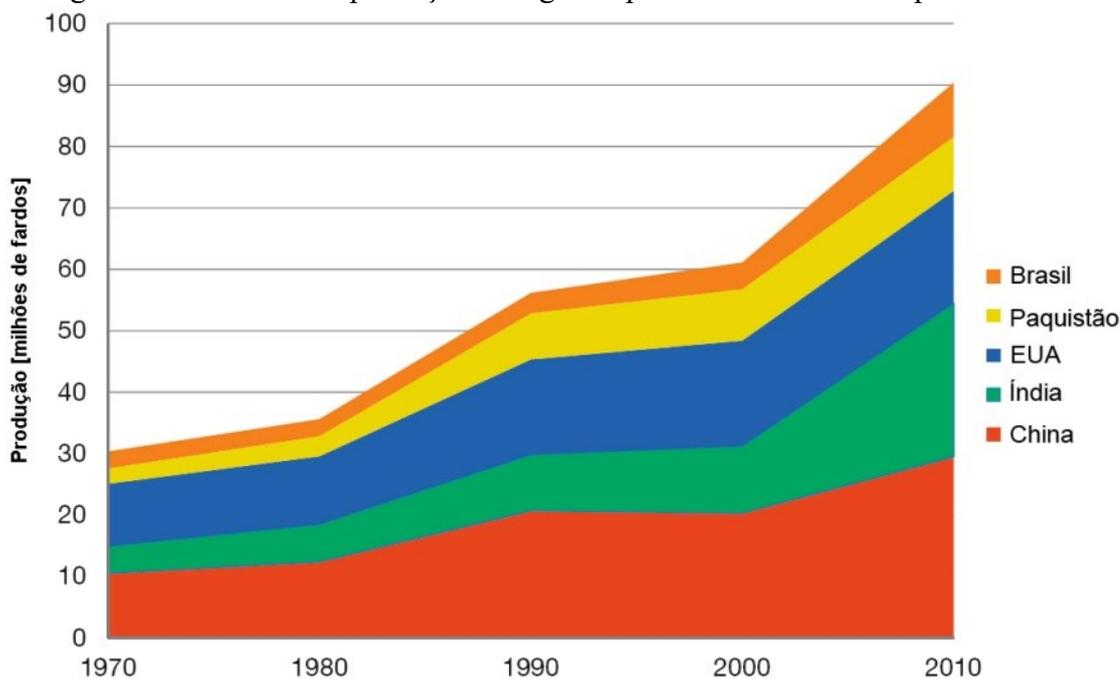
Figura 1 – Mercado têxtil mundial e participação da indústria têxtil na economia global.



Fonte: Adaptado de Gries; Veit; Wulfhorst (2015).

Sendo a fibra têxtil mais usada, a produção de algodão só é ultrapassada pelo grupo formado por todas as fibras químicas (sintéticas e artificiais). A China possui atualmente cerca de 35% da produção global de algodão, e o Brasil é o quinto maior produtor (Figura 2). Os cinco maiores produtores de algodão: China, Índia, EUA, Paquistão e Brasil possuem 90% do mercado mundial (GRIES; VEIT; WULFHORST, 2015).

Figura 2 – Histórico de produção de algodão para os cinco maiores produtores.



Fonte: Adaptado de Gries; Veit; Wulfhorst (2015).

Os produtos têxteis produzidos industrialmente são divididos em: artigos de vestuário, artigos para casa (cama, mesa, banho, decoração) e têxteis técnicos. Os têxteis técnicos agrupam todos os produtos que são projetados de acordo com suas propriedades ou características funcionais, estando presentes nos outros dois grupos. Os exemplos mais comuns são: fibras de alta performance, isolantes de calor ou som, cordas, meios filtrantes, tecidos revestidos (*coating*), uniformes de proteção, compósitos, geotêxteis, tecidos para agricultura, higiene e medicina (KUMAR, 2014).

A fabricação de têxteis técnicos é um dos setores de maior crescimento dentro da indústria têxtil mundial, e tem apresentado um crescimento anual da ordem de 3,5%. Por exemplo, este mercado no ano 2000 movimentava US\$ 92,9 bilhões de dólares, e no ano de 2013 este valor chegou a cerca de US\$ 127 bilhões de dólares. Sua participação no setor têxtil significava 9% da produção total em 1980, passou para 22% em 1990 e em 2015 chegou a 35% da produção mundial de têxteis. A produção de têxteis técnicos vem sendo considerada uma das principais forças para o crescimento econômico, com cerca de 25% do faturamento anual oriundo do desenvolvimento de produtos, valor só ultrapassado pelos produtos eletrônicos (GRIES; VEIT; WULFHORST, 2015; KUMAR, 2014).

Entre os tecidos técnicos, se encontram os tecidos funcionais, os quais podem ser classificados em: (i) super-hidrofilicos; (ii) super-hidrofóbicos; (iii) tecidos inteligentes e (iv)

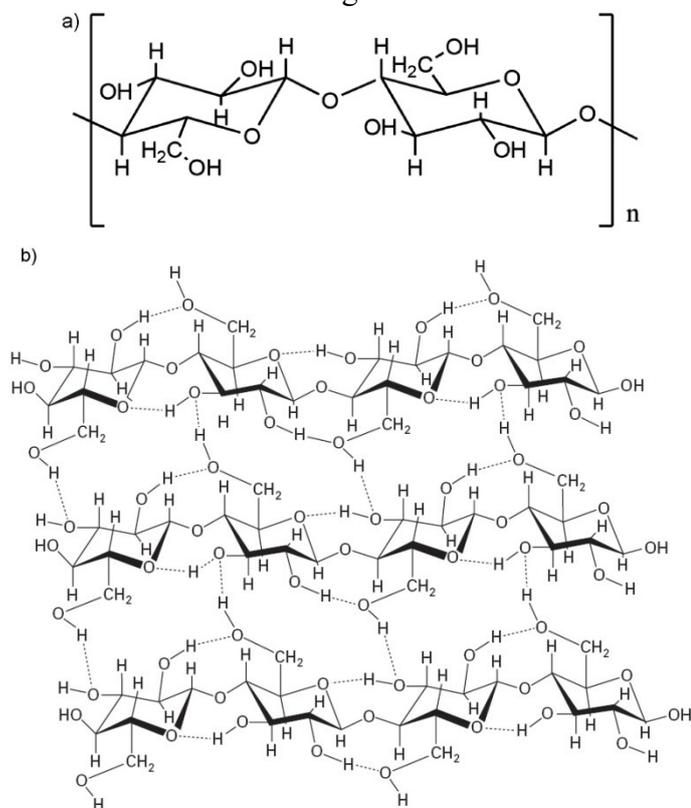
retardantes de chama. Os tecidos inteligentes, definidos como capazes de responder de forma dinâmica e controlável a um estímulo do ambiente em que se encontra se subdividem de acordo com o tipo de estímulo em: (i) sensíveis a temperatura; (ii) sensíveis ao pH; (iii) proteção UV; (iv) efeito antimicrobiano; (v) sensíveis ao solvente; e (vi) separação óleo/água (GIGLI et al., 2013).

2.2 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE ALGODÃO

Obtidas diretamente das sementes de plantas do gênero *Gossypium*, as fibras de algodão são utilizadas desde tempos imemoriais na confecção dos mais diversos artigos têxteis, sendo comercializadas nas mais diversas formas (fibras, fios, tecidos, roupas, entre outras) e reconhecidas como a fonte vegetal mais pura de celulose.

Do ponto de vista químico, as fibras de algodão (após o tratamento químico) são compostas quase que exclusivamente de celulose, um polissacarídeo de fórmula mínima aparentemente simples $(C_6H_{10}O_5)_n$, mas que resulta em um material têxtil de microestrutura bastante complexa. As cadeias de celulose são formadas pela condensação de β -D-glicopirranose, com os anéis unidos por ligações β -1,4 glicosídicas, como pode ser observado na Figura 3a (WANG et al., 2011; MATHER; WARDMAN, 2015).

Figura 3 – Representação das (a) cadeias poliméricas de celulose e (b) formação de pontes de hidrogênio.



Fonte: (a) Mather e Wardman (2015); (b) Eichhorn (2009).

A estrutura da celulose possui ainda três grupamentos hidroxila em cada anel cuja natureza hidrofílica é responsável pela absorção de umidade das fibras, cerca de 8,5%. Esta propriedade é responsável pelo conforto ao vestir de artigos de algodão (MATHER; WARDMANN, 2015). Essas cadeias poliméricas se organizam em seqüências de anéis com formato linear capazes de formar pontes de hidrogênio entre si como mostrado na Figura 3b. A formação de regiões altamente orientadas com estruturas cristalinas é assim possível. No entanto, como se trata de uma molécula em forma de fita, existe a possibilidade da cadeia se torcer ou flexionar formando regiões amorfas (EICHHORN et al., 2009).

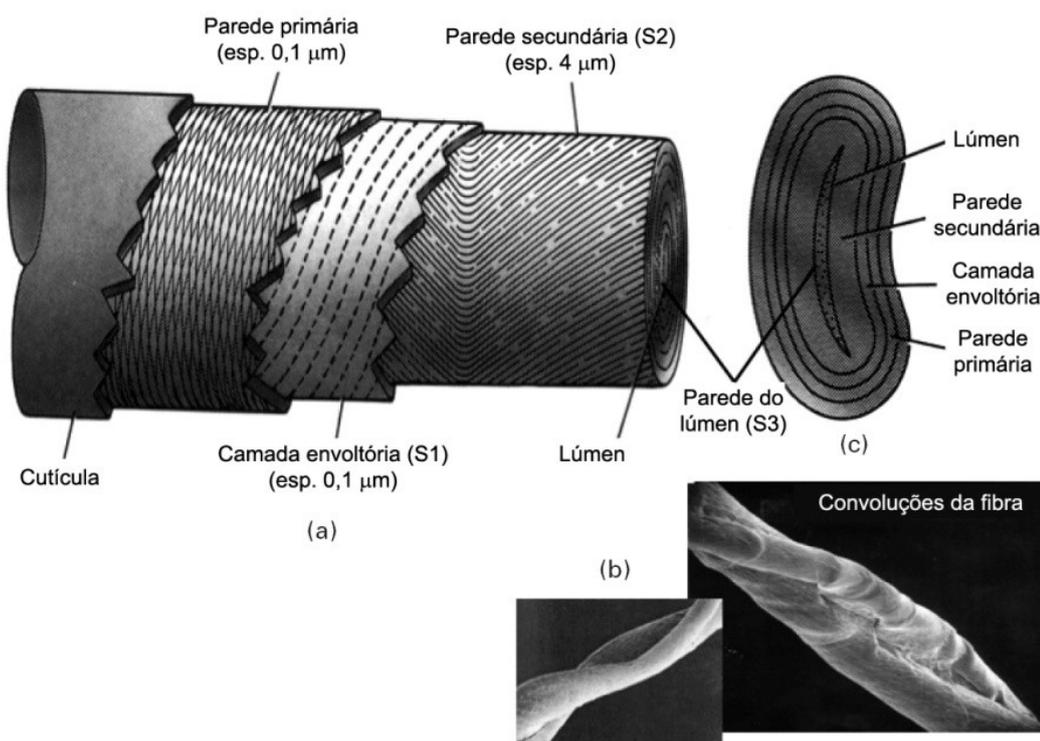
A combinação de regiões cristalinas e amorfas presentes no algodão é responsável pela boa durabilidade e boa absorção de água das fibras (BUNSELL, 2009). São conhecidos quatro tipos diferentes de cristais de celulose, mas apenas a celulose I e II tem importância significativa, sendo a celulose I encontrada na natureza e a celulose II nas fibras regeneradas, por exemplo, a viscose, ou também durante o processo de mercerização do algodão (MATHER; WARDMAN, 2015).

Eichhorn et al. (2009) aponta que cerca de 30 cadeias celulósicas podem se unir e formar regiões cristalinas denominadas fibrilas. As quais se organizam na forma helicoidal formando as paredes das células vegetais.

Mather e Wardman (2015) relatam que é difícil estimar com precisão o grau de polimerização das fibras de algodão por três motivos: (i) existe uma variação considerável de acordo com a fonte das fibras; (ii) mesmo em uma única amostra existe uma distribuição e não um valor único e; (iii) o valor obtido é dependente do método usado. No entanto existem citações de valores da ordem de 3.000 e no caso de algodão nativo de até 10.000. Mesmo no caso de um grau de polimerização da ordem de 3.000, a massa molecular correspondente seria mais de 400.000 g/mol.

Na Figura 4 pode ser visualizada a estrutura de uma fibra madura de algodão, a qual se divide em seis partes. A primeira é chamada de cutícula, e é formada por uma camada macia e cerosa que contém pectina, materiais graxos e materiais proteicos. Essa camada é removida durante o tratamento químico da fibra (cozinhamento), aumentando a fricção (atrito) entre as fibras (BUNSELL, 2009).

Figura 4 – Microestrutura das fibras de algodão: (a) representação em corte da vista longitudinal e seção transversal para visualização das camadas internas, (b) e (c) microfotografias da vista longitudinal.

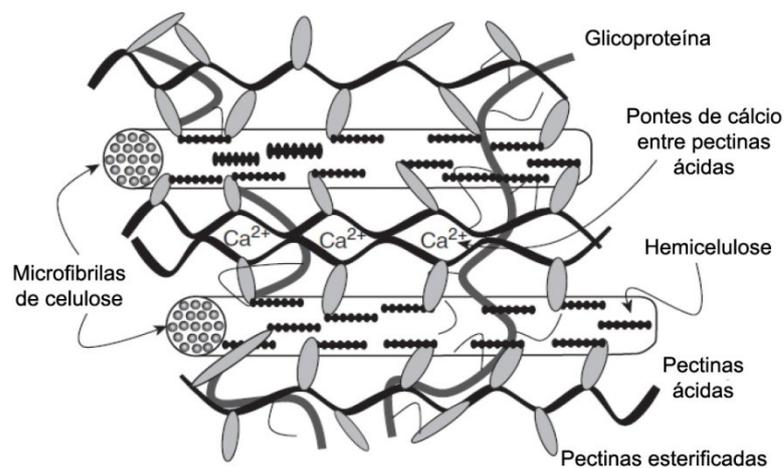


Fonte: Adaptado de Bunsell (2009).

A parede primária é composta de uma rede de finas fibrilas de celulose, na qual cada camada de fibrilas forma um ângulo de 20 a 30° com o eixo da fibra, possui uma espessura de aproximadamente 0,1 µm (proporcional à maturidade da fibra) e fica situada logo abaixo da cutícula. Sua estrutura forma um sistema de finos capilares responsáveis pela propriedade de absorção das fibras (BUNSELL, 2009).

A conexão entre os compostos químicos da cutícula e as microfibrilas de celulose da parede primária é complexa e pode ser visualizada na Figura 5 (SHAHID et al., 2016).

Figura 5 – Interconexão entre os componentes celulósicos e não celulósicos na parede primária.



Fonte: Adaptado de Shahid et al. (2016).

A terceira parte é chamada de camada envoltória ou S1 (*winding*) com suas fibrilas dispostas em ângulos de 40° a 70° em relação ao eixo da fibra (BUNSELL, 2009). A camada de maior espessura ou parede secundária (S2) é a responsável pelas propriedades mecânicas ao longo do eixo da fibra e define sua maturidade e finura (EICHHORN, et al., 2009). Após o crescimento longitudinal as fibras de algodão (unicelulares) são um fino tubo circular com uma extremidade fechada recheado de protoplasma. Sendo sua composição quase que exclusivamente celulose e representando cerca de 90% da massa da fibra (COOK, 2001).

A parede do lúmen (quinta parte) ou S3 separa a parede celular do lúmen propriamente dito, e sua estrutura parece ser quimicamente mais resistente do que a camada S2. O lúmen é um canal oco, existente em toda a extensão da fibra por onde circula o protoplasma. Uma vez que as fibras ficam maduras e o capulho se abre, o protoplasma seca e o lúmen entra em colapso (BUNSELL, 2009). Assim, a fibra originalmente de secção circular

forma uma estrutura parecida com uma fita e apresenta torções ao longo do seu eixo longitudinal, que podem ser visualizadas nas Figura 4b e 4c (COOK, 2001). De acordo com Bunsell (2009), uma fibra de algodão possui de 20 a 40 torções/cm e sua existência influencia diretamente nas suas propriedades mecânicas, principalmente no alongamento de ruptura. Análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que, em intervalos aleatórios as fibrilas de celulose revertem o sentido de sua espiral ao longo do eixo da fibra (Figura 4a) e que essas regiões são mais susceptíveis à ruptura durante a tração.

Estima-se que nas fibras de algodão cerca de 20 a 41% de seu volume seja de espaço não-ocupado, com o lúmen sendo responsável por um terço deste valor e o espaço entre as fibrilas nas paredes da fibra pelo restante (COOK, 2001).

2.2.1 Composição química da superfície das fibras de algodão

A quantidade de celulose presente nas fibras é citada com pequenas variações na literatura existente, como pode ser visto na Tabela 1. No entanto, esta composição é diferente na superfície das fibras. Gordon e Hsieh (2007) estimam que a composição da parede primária seja inferior a 30% de celulose, com grau de polimerização entre 2.000 e 6.000, e com uma maior distribuição dos pesos moleculares em comparação com a estrutura da parede secundária (grau de polimerização de 14.000). Valores diferentes são apresentados por Mather e Wardmann (2015) que indicam a seguinte composição superficial da fibra: (i) celulose 52%; (ii) pectinas 12%; (iii) ceras 7%; (iv) proteínas 12%; (v) matéria orgânica 14% e (vi) cinzas 3%.

Tabela 1 – Composição típica das fibras de algodão: (a) Houk (2009), (b) Gorgon e Hsieh (2007) e (c) Mather e Wardmann (2015).

Composto Químico	Percentual médio (%)		
	(a)	(b)	(c)
Celulose	86,0 – 96,0	88,0 – 96,5	88,0 – 96,0
Pectinas	0,7 – 1,2	0,4 – 1,2	0,7 – 1,2
Ceras	0,4 – 1,0	0,4 – 1,2	0,4 – 1,0
Proteínas	1,1 – 1,9	1,0 - 1,9	1,1 – 1,9
Matéria orgânica	–	0,5 – 8,0	0,5 – 1,0
Cinzas	0,7 – 1,6	0,7 – 1,6	0,7 – 1,6

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Apesar da pouca diferença na composição química das fibras de algodão, os valores de grau de polimerização e composição superficial variam bastante na literatura. Havendo

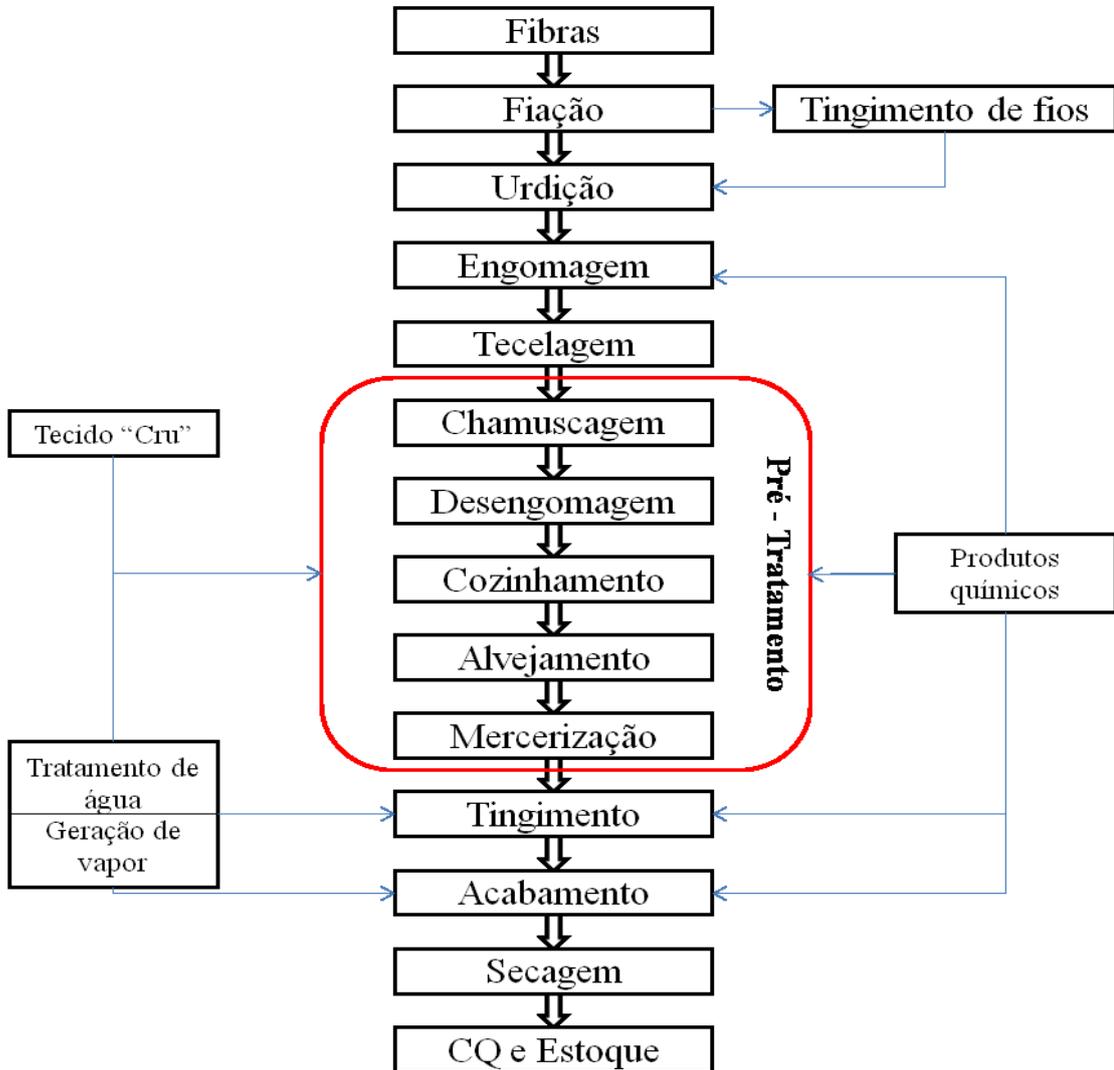
consenso de que tanto o percentual superficial de celulose quanto o grau de polimerização são menores na superfície das fibras. É apontado também que as proteínas presentes nas fibras, ficam localizadas principalmente no interior do lúmen, mas que proteínas ricas em hidroxiprolina estão presentes na superfície das mesmas (GORDON; HSIEH, 2007).

2.3 FABRICAÇÃO E TRATAMENTO QUÍMICO DE ARTIGOS 100% CO

2.3.1 Processos físicos e químicos de manufatura têxtil

A fibra de algodão precisa passar por um processo de descaroçamento antes de seguir para a cadeia produtiva têxtil. As fibras são então transformadas em fios através dos processos de fiação, que podem seguir para dois tipos principais de entrelaçamento para formar artigos têxteis: a malharia ou a tecelagem. Os artigos desenvolvidos nestes processos são respectivamente denominados: malhas ou tecidos planos. Na preparação para a malharia, os fios de algodão recebem uma fina camada de parafina, que é facilmente retirada no seu tratamento químico pela ação de detergentes e altas temperaturas. Para os tecidos planos, durante a preparação à tecelagem, os fios de urdume (direção de fabricação do tecido) são recobertos com gomas, em um processo denominado: engomagem; sendo mais utilizada uma solução de amido atualmente. Esse processo é utilizado para que os fios de algodão aumentem sua resistência à tração e diminuam o seu coeficiente de atrito (ALY; SAYED; ZAHRAN, 2010), duas propriedades que são muito exigidas no processo de tecelagem. O fluxograma dos processos pelos quais as fibras de algodão passam no processamento têxtil pode ser visualizado na Figura 6 (SHAHID et al., 2016).

Figura 6 – Fluxograma típico do processo de fabricação de tecidos planos de algodão.



Fonte: Adaptado de Shahid et al. (2016).

No beneficiamento ocorre o tratamento químico dos artigos têxteis, que usualmente é dividido em três partes: (i) tratamento primário; (ii) tingimento e/ou estamparia; e (iii) acabamento.

A finalidade do tratamento primário é desenvolver substratos com: composição química, absorção de água e grau de alvura o mais uniforme possível. Esses requisitos são de grande importância para o andamento dos próximos processos como o tingimento e o acabamento (HASHIM et al., 2014). Além das substâncias não celulósicas que ocorrem naturalmente nas fibras (também são frequentes a existência de pedaços de sementes, cascas e folhas), os tecidos podem adquirir impurezas durante o seu processo de fabricação, os quais devem ser removidos na etapa de tratamento primário (CLARK, 2011).

Para Clark (2011), os processos de preparação do tecido se dividem em dois tipos: (i) processos de limpeza que retiram os materiais não celulósicos e as impurezas através de meios físicos ou químicos, e (ii) processos de alvejamento que destroem quimicamente traços de compostos químicos coloridos.

No entanto tecidos planos e malhas passam por processos diferentes, sendo que, o primeiro necessita de três estágios distintos: (i) desengomagem; (ii) cozinhamento (*scouring*) e (iii) pré-alvejamento (*bleaching*). Para as malhas, apenas as etapas (ii) e (iii) são suficientes (ALY; SAYED; ZAHRAN, 2010; HASHEM et al., 2014; HALIM; ZHOU, 2018).

O processo de desengomagem tem como objetivo retirar a goma aplicada nos fios de urdume, antes do processo de formação do tecido (HOSSAIN; UDDIN, 2011).

Considerado o processo de preparação mais importante, o cozinhamento, é responsável por retirar o material não celulósico das fibras de algodão. Consiste em um tratamento químico com uma solução forte de álcali, geralmente se empregando o hidróxido de sódio (NaOH), em concentrações de 10 a 20 g/L que correspondem a cerca de 3 a 6% da massa do tecido (spm), na presença de um detergente (HOSSAIN; UDDIN, 2011). No total, as impurezas que devem ser removidas das fibras de algodão não chegam a 10% da sua massa. No entanto é necessário utilizar temperaturas próximas à fervura para conseguir retirar impurezas como ceras de alto peso molecular. O tratamento prolongado à fervura não danifica a celulose se for realizado em concentrações de até 2% de álcali sem a presença de ar. Na Tabela 2, estão indicados os mecanismos para remoção das impurezas geralmente presentes nas fibras (CLARK, 2011).

Tabela 2 – Mecanismos de remoção das impurezas contidas nas fibras de algodão.

Material	Mecanismo de Remoção
Hemicelulose e a fração de celulose de baixo PM	Solubilizadas em água
Substâncias graxas e óleos saponificáveis	Convertidos em sabões
Ceras e óleos não saponificáveis	Fundidos e emulsionados pelo detergente
Pectinas	Convertida em sais solúveis de ácido péctico e ácido metapéctico
Proteínas	São hidrolisadas formando sais sódicos solúveis de aminoácidos ou amônia
Minerais solúveis	Solubilizados em água
Sujidades insolúveis	Removidas e mantidas em suspensão pelo detergente
Amido (engomagem)	Se estiver presente é quebrado em produtos solúveis

Fonte: Adaptado de Clark (2011).

A remoção das ceras presentes na cutícula das fibras é de grande importância. Pois, permite o acesso aos compostos não celulósicos da parede primária, favorecendo a hidrofiliidade e a uniformidade dos processos de tingimento e acabamento subsequentes (SHAHID et al., 2016).

As principais mudanças que ocorrem no algodão durante o processo de cozinhamento, apontadas por Clark (2011), são: (i) perda de massa (cerca de 5 a 10%); (ii) encolhimento durante o processo à fervura; (iii) alteração do título dos fios devido às causas citadas e; (iv) mudança na resistência à tração (geralmente aumenta). No entanto, o aumento e a uniformidade da hidrofiliidade é a característica mais desejada, por ser necessária aos processos subsequentes do tratamento têxtil, e deve ser obtida não apenas nos espaços capilares entre as fibras, mas também em seu próprio interior.

Após o cozinhamento, o material têxtil já possui uma coloração mais clara, no entanto, insuficiente para obter cores claras no tingimento e a cor branca nos tecidos acabados. Sendo assim, é necessário realizar um processo de alvejamento para oxidar compostos químicos coloridos que estão aderidos à fibra, produzindo tecidos de cor branca, e com o mínimo dano à celulose. Na indústria têxtil, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é largamente empregado para fibras celulósicas, proteicas, e de celulose regenerada (HOSSAIM; UDDIN, 2011). Sua aplicação é realizada em pH alcalino e em temperaturas próximas à fervura. Após o alvejamento, o peróxido residual deve ser removido completamente das fibras para evitar problemas no tingimento e possíveis danos aos materiais (SHAHID et al., 2016).

O processo de alvejamento era explicado pela liberação de oxigênio ativo, porém, este mecanismo não é mais considerado válido. Atualmente a liberação do íon perhidroxila (HO_2^-) é considerada responsável pelo processo de alvejamento e sua liberação ocorre em pH alcalino, de acordo com a Equação 1:

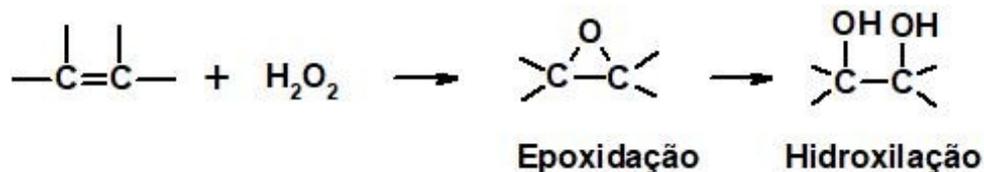


onde a presença de NaOH desloca o equilíbrio para a direita facilitando a formação do íon ativo, assim o H_2O_2 (ácido fraco) que possui pouco ou nenhum efeito alvejante em pH neutro seria ativado intensificando sua ação (HOSSAIN; UDDIN, 2011; IMRAN et al., 2015; MIAH et al., 2016). Traços de alguns metais e seus óxidos devem ser evitados e entre eles destacam-

se: cobre, ferro, manganês e cromo. Estes elementos podem catalisar a reação de decomposição de peróxido de hidrogênio em água e gás oxigênio, provocando também, a oxidação da celulose, a redução do grau de polimerização e a resistência à tração das fibras (CLARK, 2011).

Durante este processo, impurezas coloridas são convertidas em partículas incolores. A cor se desenvolve pela presença de cromóforos, ou seja, compostos que possuem cadeias carbônicas com ligações simples e duplas alternadas. O mecanismo indicado seria a oxidação das ligações duplas carbono-carbono por epoxidação e posterior di-hidroxilação (Figura 7) (CLARK, 2011).

Figura 7 – Mecanismo de oxidação no alvejamento de fibras de algodão.



Fonte: Adaptado de Clark (2011).

De acordo com Imran et al. (2015), a combinação dos três processos de preparação de tecidos planos não é possível devido a alta sensibilidade ao pH que as enzimas possuem, mas a combinação do cozinhamento com o pré-alvejamento produz resultados aceitáveis.

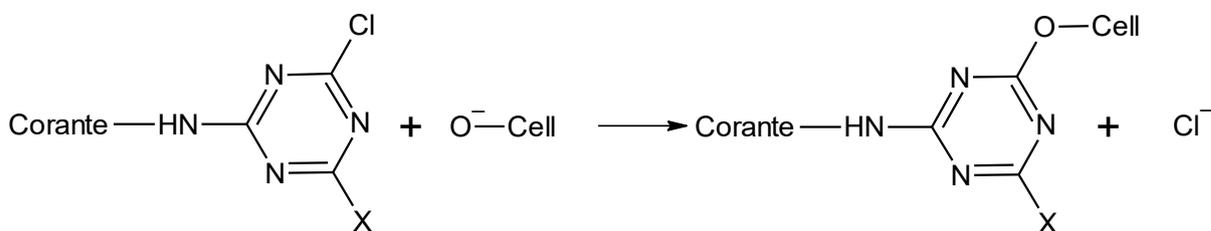
A combinação dos dois processos, obviamente, conduz a uma grande redução dos custos de eletricidade e geração de vapor; e diminui o consumo de água. A presença de H₂O₂ no processo acelera o cozinhamento e reduz o tempo de processo necessário para se conseguir uma boa hidrofiliabilidade do material. A perda de massa e da resistência à tração também são menores nesse caso. As condições de preparação dependem de muitos fatores, por exemplo: (i) tipo, cor e limpeza do algodão; (ii) torção utilizada e título dos fios; (iii) construção do tecido, entre outros. O objetivo destes processos é retirar as impurezas não celulósicas em quantidade suficiente sem modificar a celulose. As impurezas mais difíceis de remover são as ceras, fragmentos de sementes e manchas de óleo (CLARK, 2011).

Após o tratamento químico pelos processos de cozinhamento (*scouring*) e alvejamento (*bleaching*), grande parte das substâncias presentes da superfície das fibras é removida transformando o algodão em um material absorvente e de cor branca, com cerca de 99% celulose (HOUK, 2009; HOSSAIN; UDDIN, 2011).

2.3.2 Reações típicas da celulose com o radical monoclorotriazina

O radical monoclorotriazina (MCT) foi utilizado na estrutura dos primeiros corantes reativos por sua capacidade de reagir e formar ligações covalentes com o carbono primário (mais reativo) das cadeias celulósicas. Na Figura 8 temos um esquema deste mecanismo de reação (substituição nucleofílica), usando como exemplo um corante que possui apenas um grupamento reativo do tipo MCT. Existem diversos tipos de grupamentos reativos que são capazes de formar ligações covalentes com a celulose, inclusive através de outros mecanismos como a adição nucleofílica, por exemplo, o grupamento vinil sulfona. Em ambos os casos a reação deve acontecer em meio alcalino (pH 9-11), o qual é capaz de dissociar parcialmente os grupamentos OH da celulose, formando O^- , e assim criando sítios reativos a partir da reação descrita na Figura 8. Corantes reativos são capazes de criar ligações químicas, do tipo covalente, fortes o suficiente para resistir durante todo o ciclo de vida de um artigo têxtil (MATHER; WARDMANN, 2015).

Figura 8 – Mecanismo de reação do grupamento MCT com a celulose utilizando como exemplo o caso de corantes reativos.



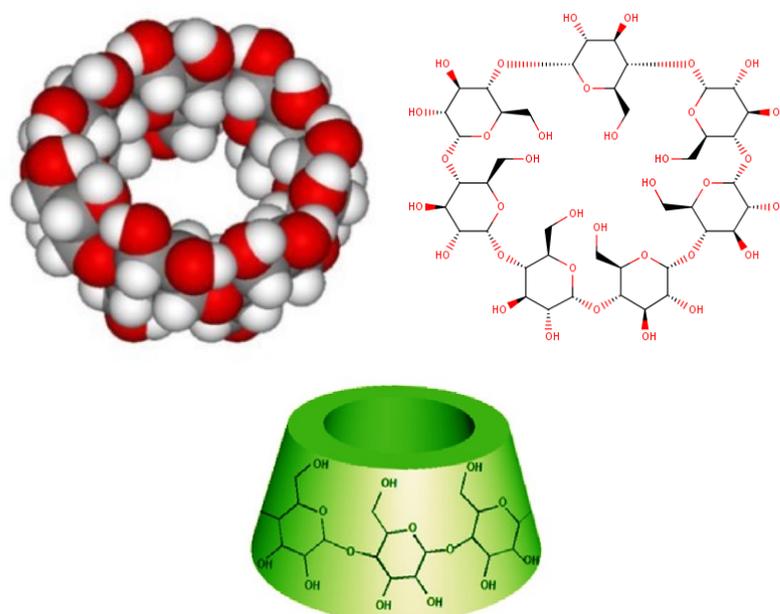
Fonte: Adaptado de Mather e Wardman (2015).

2.4 CICLODEXTRINAS E COMPOSTOS DERIVADOS

As ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos produzidos pela hidrólise enzimática do amido, constituídas por unidades de d-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo α -1,4 e possuem radicais hidroxilas (-OH) dispostas em carbonos primários e secundários. Sua estrutura rígida é mantida pela formação de uma rede de pontes de hidrogênio entre os grupamentos (-OH) dos carbonos 2 e 3 de unidades de glicopiranosose adjacentes e, tem a forma de um tronco de cone oco (Figura 9) com uma altura de 7.9 Å e diâmetro da cavidade variando de acordo com o número de unidades de glicopiranosose presentes. Compostos com menos de seis unidades de glicopiranosose não podem ser formados

devido a impedimento estérico e com mais de nove unidades apresentam grande dificuldade de purificação, sendo assim são encontrados compostos com 6 (α -CD), 7 (β -CD), 8 (γ -CD) e mais recentemente com 9 (δ -CD) unidades de glicopirranose (Tabela 3). Os grupamentos hidroxila primários estão localizados na extremidade mais fina da cavidade formando no interior da mesma um ambiente lipofílico com polaridade considerada equivalente a uma solução aquosa de etanol (DOUHAL, 2006; CHADHA; KASHID; SAINI, 2004; COBOS CRUZ et al. 2008).

Figura 9 – Estrutura da β -Ciclodextrina.



Fonte: Adaptado de Abdel-Halim; Al-Deyab; Alfaifi (2014); Dekker et al. (2012); Caldera et al. (2017).

Tabela 3 – Resumo das propriedades das ciclodextrinas.

Propriedades	α -CD	β -CD	γ -CD	δ -CD
Unidades de glicopirranose	6	7	8	9
Diâmetro da cavidade (Å)	4,7 – 5,3	6,0 – 6,5	7,5 – 8,3	10,3 – 11,2
Massa molar (g)	972	1135	1297	1459
Solubilidade (g/L)	145	18,5	232	8,19
Volume da cavidade (ml/mol)	104	157	256	-
(ml/g)	0,10	0,14	0,20	-
Compostos de inclusão usuais	moléculas pequenas; compostos com cadeias laterais alifáticas	aromáticos; compostos heterocíclicos	macrociclos; esteroides; antibióticos	-

Fonte: Adaptado de Douhal (2006); Jambhekar e Breen (2016A, 2016B); Szejtli (1997).

Os grupamentos hidroxila secundários ficam dispostos na parte externa da molécula na extremidade de maior diâmetro, promovendo sua solubilidade em água, e, permitem que as mesmas atuem como monômeros polifuncionais, formando ligações cruzadas com diversos compostos como: ácidos carboxílicos, epóxidos, diisocianatos, entre outros (CALDERA et al. 2017).

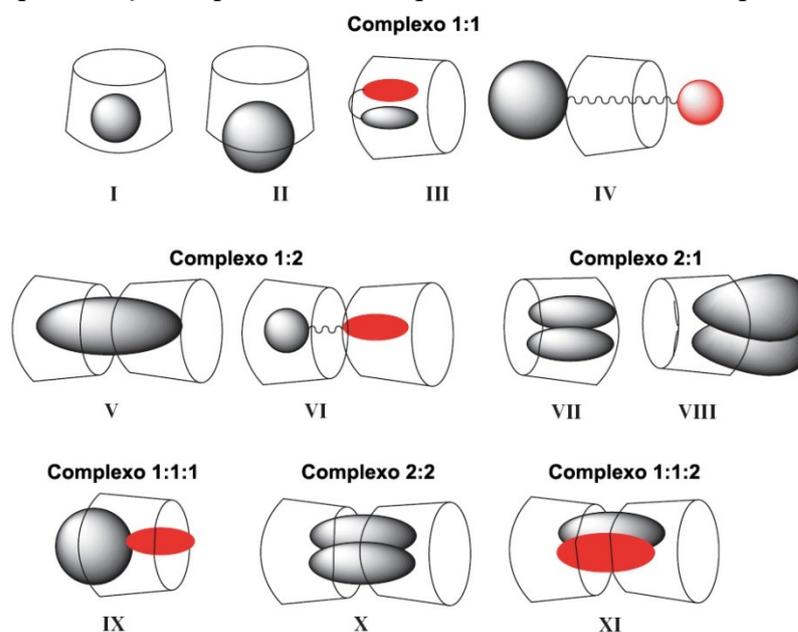
Segundo Duchêne e Bochot (2016), apesar do ambiente apolar no interior da cavidade as ciclodextrinas possuem moléculas de água no seu interior de acordo com a umidade relativa presente. Simulações realizadas por Pereira et al. (2007) chegaram a uma conclusão semelhante, sugerindo a presença de 4 moléculas de água no interior da cavidade da β -CD com um possível aumento para até 6 moléculas em curtos períodos de tempo.

A inclusão de outras moléculas ou partes de moléculas apolares é assim possível, ocorrendo a substituição das moléculas de água e provocando a modificação das propriedades físico-químicas da molécula hospedada, inclusive de sua solubilidade em água. A β -CD é frequentemente mais adequada para a inclusão de compostos de interesse farmacêutico, no entanto, sua pequena solubilidade em água faz com que se preparem compostos derivados de maior solubilidade como, por exemplo: metil- β -CD (Me- β -CD) e hidroxipropil- β -CD (HP- β -CD) (KURKOV; LOFTSSON, 2013).

Os complexos de inclusão formados entre a CD e a molécula hospedada frequentemente seguem a proporção de 1:1, sendo observados também complexos do tipo 1:2, 2:1, 2:2, 1:1:1 e 1:1:2. Na Figura 10 estão representados os complexos de inclusão citados. Acrescenta-se também que pode haver a formação de diferentes tipos de complexos de inclusão para o mesmo par CD-molécula (DOUHAL, 2006).

Existem diversos mecanismos para formação de complexos de inclusão, sendo o mais importante o fator estérico. Os diversos tipos de ciclodextrina possuem a mesma altura, diferindo apenas no diâmetro da cavidade, e assim determinando os tipos de compostos que conseguem formar complexos com cada tipo de CD (Tabela 3). O segundo fator é a interação termodinâmica que pode ser dividida em quatro formas de interação energeticamente favoráveis: (i) a retirada de moléculas de água polares da cavidade apolar das ciclodextrinas; (ii) o aumento de pontes de hidrogênio formadas com a retirada das moléculas de água; (iii) a redução das interações de repulsão entre a molécula hospedada (apolar) e a solução aquosa em volta e; (iv) o aumento das interações hidrofóbicas quando a molécula hospedada se insere na cavidade apolar da CD (JAMBHEKAR e BREEN, 2016).

Figura 10 – Representação esquemática dos tipos mais comuns de complexos de inclusão.



Fonte: Douhal (2006).

Outros mecanismos citados por Jambhekar e Breen (2016) incluem: (i) CDs modificadas com substituintes de menor peso molecular são frequentemente melhores agentes de complexação do que seus correspondentes de maior peso molecular; (ii) aumento da tendência de complexação se a CD e a molécula forem de cargas opostas; (iii) compostos com ligações covalentes geralmente formam complexos mais estáveis. Mas a ionização aumenta a solubilidade que melhora a complexação.

As características biológicas e físico-químicas das CDs são similares às das dextrinas lineares solúveis em água, com um aumento de três a cinco vezes na resistência a hidrólise não-enzimática, por possuir estrutura cíclica. Na forma sólida é tão estável quanto o amido e pode ser armazenada na temperatura ambiente por vários anos sem nenhuma degradação detectável. Em água pura o tempo de meia vida para cisalhamento do anel de β -CD é de aproximadamente 15 h à 70 °C com pH 1,1. Sendo a α -CD 1,5 vezes mais estável e a γ -CD 1,5 vezes menos estável, em comparação com a β -CD. Na ocorrência de um complexo de inclusão a estabilidade é aumentada significativamente. Derivados de β -CD são hidrolisados aproximadamente na mesma taxa, sendo o cisalhamento do anel o mecanismo de degradação mais provável. Em soluções aquosas CDs são consideradas quimicamente estáveis em pH neutro ou alcalino (KURKOV; LOFTSSON, 2013).

Apesar da β -CD ser a mais utilizada, cerca de 95% da produção e consumo mundial de ciclodextrinas, por diversas razões como: custo, disponibilidade, dimensões da cavidade,

entre outras, sua solubilidade limitada é uma barreira para utilização em maior escala. No entanto, essa propriedade pode ser melhorada pela utilização de modificações químicas ou enzimáticas e passar do valor típico de 18 g/L para cerca de 500 g/L nos seus derivados. Cada unidade de glicopirranose possui três grupamentos –OH livres, com diferente reatividade. No caso da β -CD temos um total de 21 grupos que podem ser modificados pela substituição do átomo de hidrogênio ou do grupamento –OH por uma grande variedade de compostos químicos (SZEJTLI, 1997).

Atualmente, as ciclodextrinas por sua versatilidade têm sido utilizadas no desenvolvimento de compostos para diversos campos tecnológicos como: química, agricultura, meio ambiente, alimentos, cosméticos; e principalmente nas áreas farmacêutica e biomédica (CALDERA et al., 2017). A pesquisa nesta área se intensificou na década de 90 com o advento dos compostos catenanos e rotaxanos com CD, e na década seguinte pelo estudo da formação de materiais auto-agregados (*self-assembly*) de CD (KURKOV; LOFTSSON, 2013).

Na indústria têxtil, o radical monoclorotriazinil é utilizado na fabricação de corantes reativos pela sua capacidade de se ligar na estrutura da celulose através de uma ligação covalente. Assim o composto derivado monoclorotriazina- β -CD (MCT- β -CD) é considerado a primeira CD reativa fabricada em escala industrial, sendo capaz de formar ligações covalentes estáveis com grupamentos nucleofílicos e pode ser preparado usando água como solvente, cloreto cianúrico e β -CD, com rendimentos elevados. O grau de substituição otimizado de 0,4 por unidade de anidroglicose possui boa performance como agente complexante, mesmo após a fixação na superfície de tecidos (SZEJTLI, 1997).

O composto MCT- β -CD com 2 a 3 grupamentos reativos por anel, pode ser utilizado também como base para desenvolvimento de novos derivados como agente de formação de ligações cruzadas (nanoesponjas), pois estabilizam a formação de complexos de inclusão; ou como um material excelente para modificações de superfície. Imobilizado em um substrato têxtil, possui solidez à lavagem, e pode ser carregado com perfumes, ou repelentes de inseto, que são liberados pelo calor do corpo do usuário e, ao mesmo tempo pode absorver componentes liberados pela perspiração, evitando a formação de odor (SHERJE et al., 2017; SZEJTLI, 1997).

No tingimento, Szejtli (2003), relata a possível utilização de β -CD como retardante do processo de tingimento, pois apesar de aumentar a afinidade dos corantes com o material têxtil, a taxa de difusão dentro do tecido é diminuída. Assim, as CDs são apontadas como uma

nova classe de auxiliares para o processo químico têxtil, com a vantagem de possuir menor DBO no tratamento de efluentes do que os auxiliares atualmente em uso.

2.5 PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS E APLICAÇÕES

São considerados materiais nanoestruturados aqueles que possuem partículas, aglomerados, filmes ou filamentos com dimensões da ordem de 100 nm (NALWA, 2002). Nesta escala, suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e/ou biológicas podem diferir bastante dos materiais originais, e sua determinação em função da morfologia e dimensões formam as bases da nanociência e da nanotecnologia (RODRIGUEZ; FERNANDEZ-GARCIA, 2007).

Exemplos de compostos químicos que foram sintetizados na escala nanométrica incluem diversos tipos de materiais, como: metais, óxidos metálicos, polímeros, semicondutores e compostos carbônicos (POINERN, 2015).

Entre os materiais nanoestruturados, os óxidos de metais de transição são de grande importância, pois sua estrutura cristalina e estrutura eletrônica complexa permite desenvolver materiais com as mais diversas propriedades. Nanopartículas de óxidos metálicos também possuem maior estabilidade química do que seus metais correspondentes, facilitando o desenvolvimento de novos materiais (SERGEEV; KLABUNDE, 2013; RODRIGUEZ; FERNANDEZ-GARCIA, 2007).

2.5.1 Métodos de preparação de nanomateriais

Diversos métodos são propostos para o desenvolvimento de NPs, entre eles: (i) sol-gel; (ii) coprecipitação; (iii) reações no estado sólido; (iv) ultrassom (*sonochemical*); (v) micro-ondas e (vi) decomposição térmica. Estes métodos são classificados como metodologia *bottom-up*. Existem também metodologias do tipo *top-down*, mas que são mais aplicados na fabricação de microprocessadores. A Tabela 4 apresenta um breve resumo de métodos utilizados nas duas abordagens (DAREZERESHKI; BAKHTIARI, 2011; LALENA; CLEARY, 2010; CORRIU; ANH, 2009).

Tabela 4 – Métodos de preparação de nanomateriais.

Top-down	
Epitaxia por feixe molecular	Deposição de filmes finos de semicondutores em um substrato por epitaxia.
Moagem mecânica	Utiliza moinhos para redução do tamanho de partículas até a escala nanométrica.
Fotolitografia	Transferência do desenho em uma fotomáscara para uma lâmina plana, utilizando exposição UV combinada com tratamentos químicos.
Bottom-up	
Coprecipitação	Materiais são dissolvidos em um solvente e precipitados pela adição de outro composto químico.
Método hidrotérmico	Temperatura e pressão são utilizadas para a formação de partículas por hidrólise/oxidação ou neutralização de hidróxidos.
Suspensões coloidais	A formação de micelas em emulsões é utilizada para controlar o tamanho de nanopartículas.
Termólise, sonólise e fotólise	Decomposição de compostos organometálicos por ultra som, calor ou pela luz.
Método sol-gel	Envolve a hidrólise e condensação de um alcóxido. Com a posterior secagem do gel.
Utilização de Polióis	Etileno ou propilenoglicol é utilizado como solvente para a formação de nanopartículas metálicas.
Pirólise em <i>spray</i>	Um aerossol do precursor químico é aplicado em uma chama que evapora o solvente, seca e precipita óxidos em um suporte cerâmico.
Micro-ondas	O rápido aquecimento do material provocado pelas micro-ondas acelera as reações químicas, por exemplo, na produção de óxidos.

Fonte: Adaptado de Lalena e Cleary (2010); Poinern (2015).

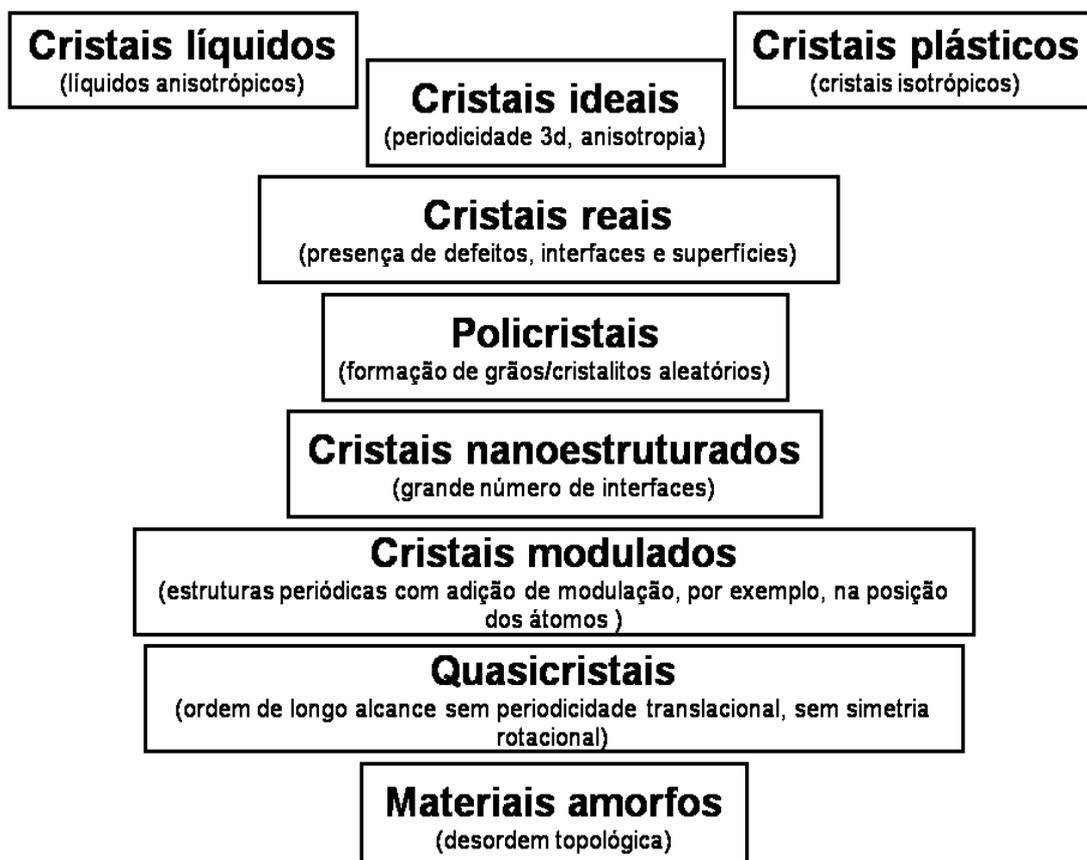
O método de preparação escolhido tem grande influência nas propriedades das NPs e estruturas sintetizadas, ou seja, cada processo de fabricação possui vantagens e desvantagens, determinando a eficiência e a qualidade do produto obtido (POINERN, 2015).

Pela sua versatilidade, os processos químicos de obtenção de NPs ocupam lugar de destaque, pois, seus processos são mais homogêneos e as misturas são feitas a nível molecular. Suas desvantagens são a toxicidade dos reagentes ou subprodutos da reação; e a aglomeração das partículas que pode alterar drasticamente as propriedades dos materiais desenvolvidos (NALWA, 2002).

Como exemplo de um processo químico, uma solução aquosa de um precursor é convertido em uma NP por uma reação química de precipitação, na qual ocorre a cristalização de um produto da reação. De acordo com a extensão deste processo, diferentes estados de

ordem podem ser gerados, os quais são ilustrados na Figura 11, incluindo possíveis estados de transição com líquidos (BENZ; NEUMANN; 2014).

Figura 11 – Classificação dos materiais cristalinos.



Fonte: Adaptado de Benz e Neumann (2014)

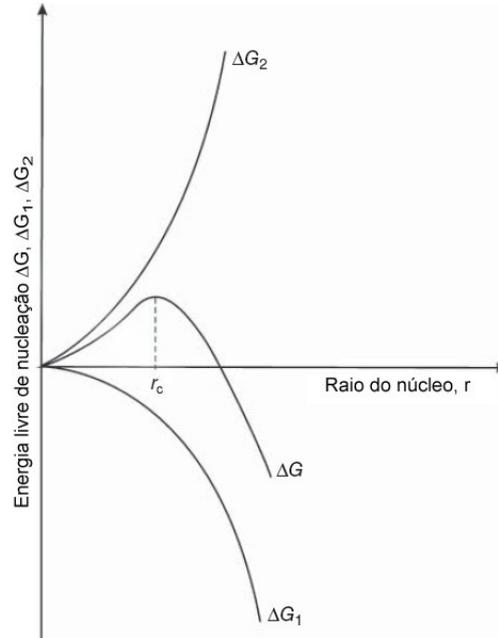
2.5.2 Processo de cristalização e crescimento de cristais

O crescimento de cristais na formação de nanopartículas ocorre em duas fases: nucleação e crescimento da partícula. A primeira fase pode ter origem em um processo físico como condensação, cristalização, mudanças de fase; ou processo químico como uma reação heterogênea. O processo de nucleação se divide em primário e secundário. A nucleação primária que ocorre espontaneamente se denomina homogênea, enquanto a induzida por partículas estranhas (ou sementes) denomina-se heterogênea. A força responsável pela nucleação é a diferença entre a energia livre da solução original e a da nova fase cristalina (BENZ; NEUMANN; 2014).

Se forem utilizadas soluções supersaturadas pode ocorrer formação de partículas diminutas ou uma suspensão coloidal, neste caso, o excesso de soluto aumenta a taxa de nucleação, que passa a ocorrer mais rápido que o crescimento das partículas (HARRIS, 2012).

Para que a fase de crescimento se desenvolva é necessário que as partículas formadas na nucleação ultrapassem o raio crítico, caso contrário os agregados formados podem voltar a se dissolver no meio. Acima do raio crítico os núcleos possuem a condição para aumentar seu tamanho. A energia de nucleação, ΔG , é a soma da energia gerada (ΔG_1) pela aglomeração dos átomos e formação do retículo cristalino (proporcional ao cubo do raio da partícula), a qual é negativa já que passamos de uma fase instável para uma fase estável; e a energia ganha pela criação da nova superfície (ΔG_2) que é proporcional ao quadrado do raio e positiva. Na Figura 12, observa-se a energia livre de nucleação (ΔG) que inicialmente tem sinal positivo, aumentando até o raio crítico r_c , a partir do qual passa a ter inclinação negativa (BENZ; NEUMANN; 2014; SUNAGAWA, 2005).

Figura 12 – Energia livre de nucleação ΔG em função do raio r de um núcleo (r_c = raio crítico).



Fonte: Adaptado de Benz; Neumann (2014); Sunagawa (2005).

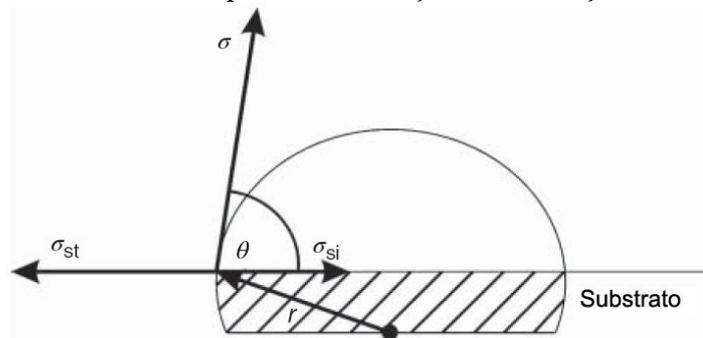
No caso de nucleação heterogênea, a presença de impurezas ou as paredes do recipiente onde ocorre a reação funcionam como um agente catalisador reduzindo a energia de nucleação; e geralmente apresenta efeitos indesejáveis. No entanto, este processo é essencial na deposição epitaxial de filmes finos (BENZ; NEUMANN; 2014).

O processo pode ser modelado como uma gota esférica de raio r de vapor líquido saindo da fase gasosa e se depositando em uma superfície plana (Figura 13). A condição de equilíbrio pode ser expressa pela relação de Young (Equação 2):

$$\sigma_{st} = \sigma_{si} + \sigma \cos\theta_s \quad (2)$$

onde σ , σ_{st} , σ_{si} são respectivamente as energias de superfície específicas da gota (núcleo), do substrato e da interface gota-substrato e θ_s o ângulo de contato.

Figura 13 – Modelo do equilíbrio de forças na nucleação heterogênea.



Fonte: Adaptado de Benz; Neumann (2014).

Assim, a relação entre energia livre crítica de nucleação heterogênea $(\Delta G^*)_{het}$ e sua correspondente para nucleação homogênea $(\Delta G^*)_{hom}$, pode ser obtida de acordo com as Equações 3 e 4, usando a função $f(\theta)$:

$$(\Delta G^*)_{het} = (\Delta G^*)_{hom} \cdot f^*(\theta) \quad (3)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4} [(1 - \cos \theta)^2 \cdot (2 + \cos \theta)] \quad (4)$$

No caso de umectação completa ($f(\theta=0)=0$) a superfície será recoberta pelo líquido como um filme contínuo e o crescimento ocorrerá em duas dimensões (BENZ; NEUMANN; 2014).

O crescimento de cristais é influenciado por fatores cinéticos e termodinâmicos, no caso de cristalização a partir de soluções o fluxo de crescimento, j_{amb+} , é dado pela Equação 5:

$$j_{amb+} = \nu C_{sol} V_c \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{k_B T}\right) \quad (5)$$

onde: C_{sol} é a concentração de soluto, V_c o volume da unidade de soluto e o produto $C_{sol} V_c$ a probabilidade de encontrar um átomo perto da posição do cristal; ν é frequência de vibração dos átomos da superfície do cristal, ΔG_a é a energia de ativação da nucleação, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

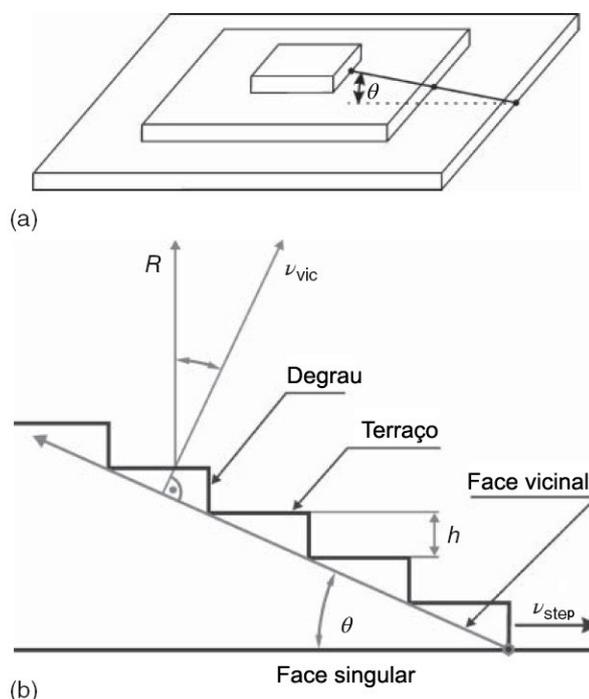
Para cristalização em superfícies planas, pode ocorrer primeiro o crescimento lateral (formando um filme fino) antes de o crescimento vertical acontecer. Considerando uma superfície lisa e isenta de defeitos, a taxa de crescimento seria determinada pela frequência de formação de núcleos 2D na forma de pirâmides (Figura 14a). São definidos como *faces vicinais* as que determinam o crescimento lateral destes cristais, assim o crescimento vertical, R , é dado pela Equação 6 e a taxa de crescimento vicinal, ν_{vic} , pela Equação 7:

$$R = h/\lambda \nu_{step} \quad (6)$$

$$\nu_{vic} = R \cos \theta \quad (7)$$

onde: h/λ determinam a velocidade de formação de degraus, ν_{step} é a taxa de crescimento lateral e θ é ângulo da pirâmide, determinado como na Figura 14b.

Figura 14 – Modelo de crescimento 2D para núcleos em forma de pirâmide: (a) formação de degraus e terraços, (b) planos vicinais.



Fonte: Adaptado de Benz; Neumann (2014).

As características químicas das NPs podem se alterar ao longo do tempo de maturação (horas, dias ou anos), pois as mesmas podem não ser termodinamicamente estáveis. O sistema tenderá a atingir a estabilidade podendo provocar: (i) aumento do tamanho da partícula; (ii) modificação do tipo de cristal (alotropia); (iii) modificações na sua morfologia (JOLIVET, 2000).

A precipitação de íons presentes na solução depende do pH e nem sempre será fácil precipitar apenas os íons desejados. Um controle cuidadoso das condições de reação é importante, e o tamanho de partícula, sua distribuição e estrutura cristalina são governados pelos fatores: (i) cinética de reação; (ii) concentração de reagentes; (iii) temperatura de reação; (iv) pH; e (v) ordem de adição de reagentes (NALWA, 2002).

Segundo Rodríguez e Fernández-García (2007) uma estratégia para evitar a alta velocidade de crescimento de nanopartículas de óxidos metálicos e sua consequente aglomeração para minimizar sua área superficial, seria manter altos níveis de pH no meio reacional. Dessa forma, a carga eletrostática superficial das partículas seria maximizada durante a formação das mesmas.

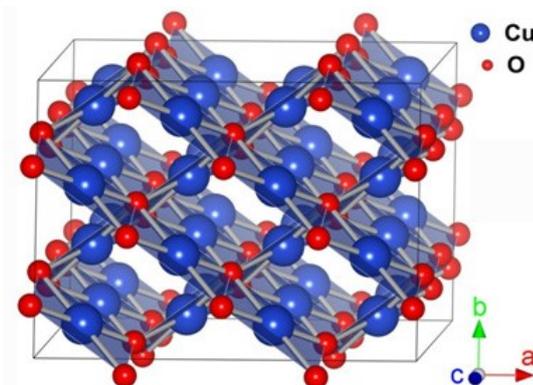
2.5.3 Óxido de cobre e aplicações

Historicamente, o cobre metálico e seus complexos foram utilizados como desinfetante de líquidos, sólidos e tecidos humanos, sendo conhecidas aplicações como: purificador de água, fungicida e, agente antimicrobiano até os dias atuais. Com potenciais aplicações em áreas tão diversas como: sensores de gás, mídia de armazenamento magnética, conversão de energia solar, semicondutores e catálise. O óxido de cobre II (CuO) tem despertado interesse crescente no desenvolvimento de materiais nanoestruturados, apresentando um desempenho muito superior aos materiais comuns (GUAN et al., 2003; PERELSHTEIN et al., 2009; PHIWDANG et al., 2013).

O cobre possui estados de transição típicos +1 e +2 formando assim dois óxidos binários mais comuns: (i) óxido de cobre (I) (Cu₂O) ou óxido cuproso e; (ii) óxido de cobre (II) (CuO) ou óxido cúprico, os quais possuem respectivamente sistema cristalino monoclinico e cúbico. Os diferentes sistemas cristalinos interferem na adsorção e dessorção de suas partículas nas membranas celulares. Estudos sugerem que o CuO possui desempenho melhor como agente antimicrobiano, além de ser mais estável na temperatura ambiente. Para o Cu₂O a estabilidade seria possível apenas acima de 1020 °C. Um terceiro óxido binário denominado paramelaconite (Cu₄O₃) existe como um mineral raro encontrado em depósitos hidrotermais de cobre (ANANTH et al., 2015; GATTINONI; MICHAELIDES, 2015).

A estrutura cristalina do CuO pode ser observada na Figura 15, a qual apresenta simetria monoclinica na sua célula unitária com grupo espacial C2/c. Cada átomo de cobre é cercado por quatro átomos de oxigênio co-planares (distância de 1,96 Å) formando um paralelogramo quase retangular (ângulo internos de 84,5° e 95,5°), e cada átomo de oxigênio tem quatro átomos de cobre ao seu redor na forma de um tetraedro distorcido. A distância mínima entre dois átomos de cobre é de 2,90 Å. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de rede da célula unitária de CuO obtidos por minimização da energia (WOLD; DWIGHT, 1993; SU et al., 2014).

Figura 15 – Estrutura cristalina monoclínica de uma célula unitária de CuO.



Fonte: Adaptado de Su et al. (2014).

Tabela 5 – Parâmetros de rede da célula unitária de CuO.

Parâmetros de Rede	
a (Å)	4,68
b (Å)	3,42
c (Å)	5,14
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	90; 99,53; 90
Volume da célula (Å³)	80,59

Fonte: Adaptado de Su et al. (2014).

Considerado o mais simples dos compostos de cobre, o CuO é um semicondutor do tipo *p* com *band-gap* de 1,2 eV, que além das suas propriedades fotocatalíticas e fotovoltaicas; pode ser utilizado em aplicações biológicas e ambientais, como: agente antimicrobiano, em terapias antitumoral, remoção de arsênico no tratamento de água, entre outros (KAMEYAMA; SENNA, 2014; ANANTH et al., 2015).

De acordo com Ananth et al. (2015), quando compostos de cobre são utilizados para tratamento de água, a liberação de íons de cobre na sua superfície ataca as proteínas ou ácidos graxos da membrana celular dos micro-organismos, criando aberturas, pelas quais as células perdem os nutrientes necessários para sua sobrevivência. Sua efetividade é tão grande que a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) aprovou apenas o cobre e suas ligas como material de revestimento de superfícies, por ser capaz de eliminar 99,9% das bactérias após duas horas de exposição, apenas pelo contato.

Na literatura disponível, o cobre ou seus compostos podem atuar tanto em bactérias gram-positivas quanto nas gram-negativas, incluindo bactérias resistentes a antibióticos e micro-organismos difíceis de eliminar como os fungos; sendo suficiente uma exposição de apenas alguns minutos em alguns casos. Entre os compostos de cobre são considerados como seguros ao uso os: carbonatos, silicatos, óxidos, sulfatos e cloretos (BORKOW, 2015).

Algumas das grandes vantagens, nas aplicações biológicas e ambientais do CuO, em relação aos outros óxidos metálicos, tem sido sua melhor relação custo benefício e sua natureza atóxica. Sendo mais barato do que o uso de prata e com boa estabilidade de suas propriedades físicas e químicas. Também pode ser misturado com facilidade em polímeros e preparado com diferentes morfologias, possuindo assim grande versatilidade (EL-TRASS et al., 2012; ANANTH et al., 2015).

Quanto à segurança no uso de artigos têxteis contendo óxido de cobre, diversos estudos não clínicos e mais de uma dezena de estudos clínicos não reportaram sequer uma reação adversa. Os produtos não produziram sensibilidade ao contato com a pele, nem mesmo irritação ao uso, mesmo na presença de ferimentos. No contato com a pele o cobre atua em diversos aspectos: (i) estimulando a produção de fibroblastos; (ii) regulando a produção de fibras de elastina e colágeno pelos fibroblastos; (iii) Estimula a produção da proteína HSP47 essencial para a formação de fibrilas de colágeno; (iv) estabiliza a formação de pele controlando as ligações cruzadas entre fibrilas de colágeno e elastina, a qual é dependente da concentração de cobre; (v) atua em conjunto com a enzima superóxido dismutase, a qual é antioxidante e protege a pele contra a ação de radicais livres; (vi) inibe efeitos oxidativos nas células da pele e; (vii) atua em conjunto com a enzima tirosinase, responsável pela biosíntese de melanina para pigmentação da pele e dos cabelos (BORKOW, 2015).

Na área médica, o uso de cobre metálico no tratamento dentário e em dispositivos intrauterinos é largamente conhecido. Compostos a base do cobre também são aplicados via oral, em injeções subcutâneas ou, em uso tópico para estimular a regeneração local. A aplicação de pomadas que liberam íons de cobre passíveis de absorção pela pele tem sido utilizada para o tratamento de cólicas, distúrbios da função renal, distúrbios de circulação, reumatismo e inchamento provocado por trauma. Pode-se incluir também seu uso como cosmético em cremes faciais (*Neutrogena Visibly Firm[®] Face Lotion SPF 20*) (BORKOW, 2015). No caso das nanopartículas de óxido de cobre foi reportado citotoxicidade até mesmo contra células do tipo A549, que são responsáveis pelo desenvolvimento do câncer de pulmão em seres humanos (SANKAR et al., 2014).

2.5.4 Óxido de zinco e aplicações

Novos materiais baseados no óxido de zinco nanoestruturado tem despertado grande interesse nos últimos anos, tanto na pesquisa científica fundamental quanto no

desenvolvimento de aplicações. Classificado como um semicondutor tipo n com estrutura cristalina hexagonal (wurtzita) e *band gap* de 3,37 eV, possui: alta mobilidade eletrônica, transparência e atividade fotocatalítica; e excelente estabilidade térmica e química. Estas características tornam possíveis aplicações como: dispositivos de armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos/ fotônicos, fotocatalisadores, e agente antimicrobiano. Com grande interesse em aplicações direcionadas para as indústrias: eletroeletrônica, têxtil, cosmética e farmacêutica (PASCARIU; HOMOCIANU, 2019).

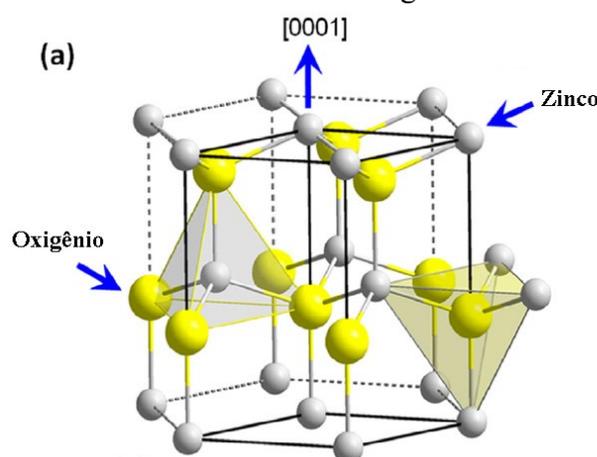
Sua estrutura cristalina apresenta célula unitária hexagonal, com grupo espacial $P6_3mc$. Onde cada átomo de zinco ou de oxigênio ocupa o centro de um tetraedro distorcido. Os parâmetros de rede se encontram na Tabela 6, que foi construída a partir dos dados da estrutura do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) 65.120; sua estrutura cristalina pode ser observada na Figura 16 (SCHREYER et al., 2014).

Tabela 6 – Parâmetros de rede da célula unitária de ZnO.

Parâmetros de Rede	
a (Å)	3,24992
c (Å)	5,20658
α ; β ; γ (°)	90; 90; 120
Distância Zn-O (Å)	1 x 1,9884, 3 x 1,9746

Fonte: Adaptado de Schreyer et al. (2014).

Figura 16 – Estrutura cristalina hexagonal da wurtzita (ZnO).



Fonte: Adaptado de Fu et al. (2017).

Como um produto aprovado pela agência federal *Food and Drug Administration* (FDA) do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (HHS), o ZnO tem recebido grande atenção da indústria de alimentos por ter demonstrado eficácia contra

patógenos que podem estar presentes em alimentos como: *Escherichia Coli*, *Listeria Monocytogenes* e *Salmonella*. Foi comprovada ainda que os efeitos inibitórios seriam proporcionais a concentração administrada das nanopartículas de ZnO. Os resultados obtidos são atribuídos a forte aderência da nanopartículas de ZnO às membranas celulares, provocando a destruição de seus lipídios e proteínas, assim, alterando sua permeabilidade e permitindo o escoamento do material intracelular; juntamente com a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) que são tóxicas às bactérias (BLECHER; NASIR; FRIEDMAN, 2011).

Inclusive existe na literatura referência ao uso de ZnO na forma de NPs como dieta suplementar e pomadas para proteção contra queimaduras. Seu uso em xampus, tem atribuída às nanopartículas de ZnO propriedades para o tratamento da seborréia (WANI et al., 2017). Considera-se que o ZnO não conseguiria penetrar na epiderme e, conseqüentemente, não atingiria a corrente sanguínea. Assim, sua aplicação em artigos que tem contato com a pele seria considerada segura (DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

Como exemplo de aplicação têxtil, Xue et al., (2010) aplicaram um nanosol de ZnO, preparado a partir de acetato de zinco, por impregnação diretamente sobre a superfície de fibras de poliamida 6.6. Em seu trabalho foram utilizadas três aplicações com retenção de 49% da solução no tecido (*% pick-up*), intercaladas com secagem ao ar por 20 minutos e curadas a 170 °C por 3 minutos. Posteriormente as amostras foram imersas em outra solução contendo nitrato de zinco e hexametilenotetramina em um recipiente selado e tratadas por 3 horas a 90 °C. Os resultados mostraram o crescimento de nano-bastões de ZnO na superfície das fibras. Neste trabalho não foi realizado nenhum tipo de ensaio de solidez à lavagem no material.

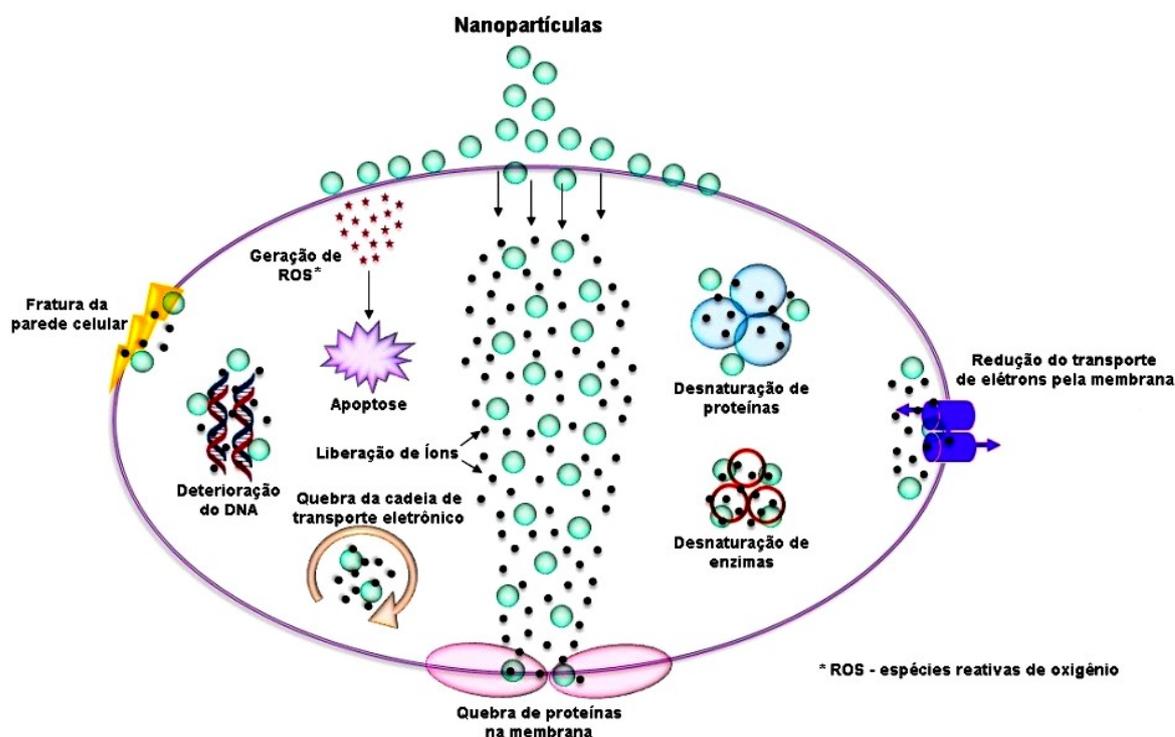
2.5.5 Mecanismos da ação antimicrobiana de óxidos metálicos

Assim como a difusão e absorção de NPs em um sistema biológico seria dependente de seu tamanho, o sistema de interação das mesmas com os micro-organismos depende de seu formato. De maneira geral, a morfologia, a área de superfície e sua composição química, são importantes para determinar as propriedades de inibição do crescimento de bactérias. Acrescenta-se também que a presença de cargas positivas na superfície das mesmas permite melhor interação com a superfície das bactérias, e pode resultar em melhor efeito antimicrobiano. No entanto a investigação da dependência da morfologia das nanopartículas e

sua efetividade como agente antimicrobiano têm sido pouco encontradas na literatura atual (ANANTH et al., 2015; DIZAJ et al., 2014).

A atividade antimicrobiana das NPs tem sido atribuída a três tipos de mecanismos: (i) estresse oxidativo; (ii) liberação de íons metálicos e, (iii) estresse não-oxidativo. Como os três tipos ocorrem simultaneamente, seriam necessárias mutações múltiplas dos genes das bactérias para que fosse desenvolvida resistência contras as NPs, algo pouco provável de acontecer. A Figura 17 apresenta um resumo dos mecanismos responsáveis pela ação antimicrobiana de NPs. O mecanismo de estresse oxidativo está ligado à geração de ROS, um termo genérico que agrupa moléculas com potencial redox altamente positivo. Pela redução de moléculas de oxigênio presentes no microambiente celular, diferentes tipos de ROS são produzidas por diferentes tipos de NPs. Os quatro tipos de ROS produzidas são: (i) peróxido de hidrogênio (H_2O_2); (ii) radical hidroxila ($-OH$); (iii) oxigênio atômico (1O_2) e; (iv) radical superóxido ($-O_2^-$); cada um com dinâmicas e atividade peculiares. As nanopartículas de ZnO podem criar as espécies H_2O_2 e $-OH$ apenas, enquanto nanopartículas de CuO podem criar os quatro tipos. Este mecanismo seria primeiramente responsável pelo aumento da permeabilidade da membrana celular, e uma vez no interior das células, a presença de ROS provoca a perda de integridade da membrana celular e a desnaturação de proteínas e enzimas necessárias para as células das bactérias manterem seus processos fisiológicos, levando a apoptose e consequente morte da mesma (ZAIDI; MISBA; KHAN, 2017).

Figura 17 – Diversos mecanismos responsáveis pela atividade antimicrobiana de nanopartículas de óxidos metálicos.



Fonte: Adaptado de Singh et al. (2018).

Como segundo mecanismo, os íons liberados pelas NPs seriam absorvidos pela membrana celular, interagindo com os grupamentos amino (-NH), tiol (-SH) e carboxila (-COOH) presentes em ácidos nucleicos e proteínas, provocando a destruição da morfologia da célula e interferindo nos seus processos fisiológicos. No entanto, a liberação de íons no interior das vesículas lipídicas seria insignificante devido ao pH do meio. Assim se considera que este mecanismo tem uma pequena contribuição na atividade antimicrobiana das NPs. O terceiro mecanismo denominado estresse não-oxidativo envolve a interação de NPs com a parede celular. As células possuem uma estrutura multicamada como barreira de defesa contra o meio ambiente, com diferente estrutura quando se trata de bactérias gram-positivas ou gram-negativas, gerando diferentes possibilidades de adsorção pelas NPs. Nas células gram-negativas a presença de lipopolisacarídeos e fosfolipídios forma uma envoltória altamente negativa que atrai as NPs, no entanto, sua estrutura não porosa serve como barreira contra as mesmas. Para as gram-positivas, os grupamentos fosfato existentes na estrutura são os responsáveis por atrair e distribuir as NPs, evitando inclusive sua agregação. De maneira geral, os resultados de atividade antimicrobiana das NPs tem apontado uma eficiência maior em bactérias gram-positivas, que possuem uma parede celular mais porosa. A ligação das NPs

com a parede celular restringe a atuação de enzimas e proteínas indispensáveis para o funcionamento das bactérias (SINGH et al., 2018; LEMIRE; HARRISON; TURNER, 2013).

Na escala nanométrica, os óxidos metálicos com propriedades antimicrobianas possuem várias aplicações, entre elas: (i) transporte de medicamentos no interior do organismo; (ii) aditivos para adesivos odontológicos; (iii) curativos e bandagens; (iv) implantes ósseos; (v) cosméticos; (vi) filtros de água e; (vii) conservação de alimentos (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2013).

Reconhece-se que no caso da atividade antimicrobiana, um material têxtil ideal deveria possuir as seguintes características: (i) ação rápida contra vários tipos de micro-organismos; (ii) incapacidade de promover a mutação de patógenos; (iii) atoxicidade e compatibilidade ambiental; (iv) resistência a múltiplas lavagens e; (v) ser passível de recarga durante o ciclo de lavagem. A classificação dos materiais têxteis antimicrobianos quanto à forma de liberação do composto ativo se divide em dois grupos. O primeiro grupo seria composto por materiais capazes de liberar seu composto ativo de forma controlada, possuindo como desvantagem, um possível esgotamento do mesmo e a redução de sua efetividade. E o segundo grupo, que possui o composto ativo ligado à superfície das fibras, cuja desvantagem seria controlar a presença de micro-organismos apenas nesta superfície, atuando pouco no ambiente à sua volta; ainda existe a possibilidade de retirada do composto por abrasão no longo prazo (PAUL, 2015).

2.6 PROTEÇÃO CONTRA A RADIAÇÃO UV EM ARTIGOS TÊXTEIS

A radiação solar que chega ao topo da atmosfera pode ser dividida em três tipos de radiação: Ultravioleta (UV), Visível (VIS) e Infravermelho (IR), com faixas de comprimento de onda específicos, que podem ser visualizados na Tabela 7. A proporção de radiação UV em relação à radiação incidente é de 5 a 6% (43% seria luz visível e 52% infravermelho), e sua energia é equivalente à energia de ligação dos compostos orgânicos. Geralmente se emprega uma subdivisão da radiação UV, em UV-A (320-380 nm), UV-B (280-320 nm) e UV-C (100-280 nm); que são associados com seu efeito em organismos vivos. Na atmosfera, moléculas de ozônio, vapor d'água, oxigênio e dióxido de carbono absorvem totalmente a radiação UV-C; e a presença de ozônio na estratosfera também é responsável por absorver cerca de 90% da radiação UV-B (ULLATTIL, 2018; CHOUDHURY, 2017; PAUL, 2015).

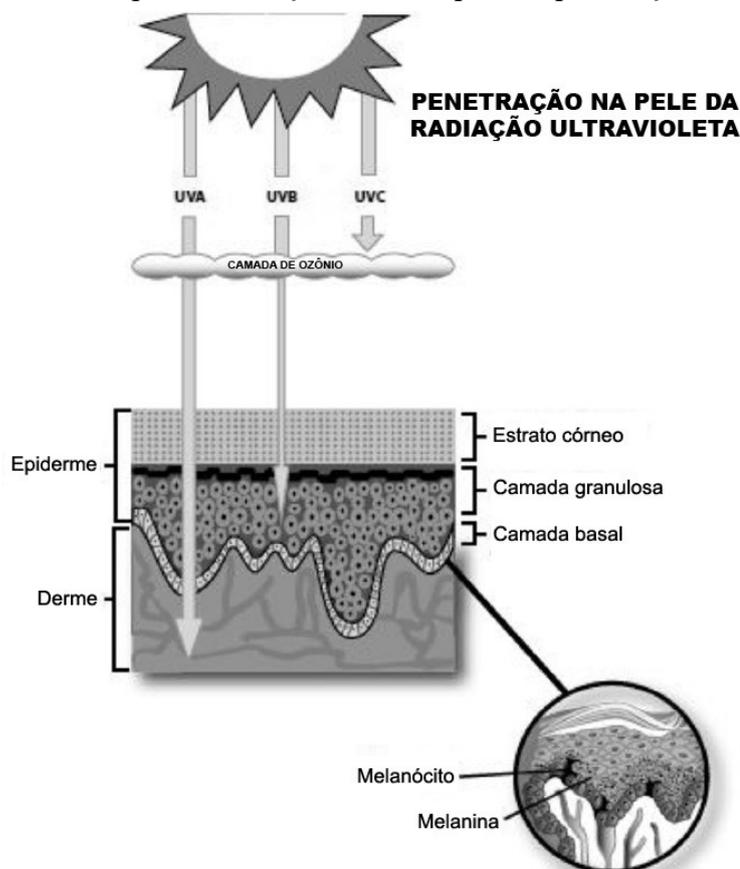
Tabela 7 – Estratificação da radiação solar e seus efeitos biológicos.

Radiação	Comprimento de onda (nm)	Efeitos Biológicos	
IR	780-2500	Danos à pele	
VIS	380-780	Danos à pele	
UV-A	320-380	Cataratas, queimaduras na pele, envelhecimento prematuro, danos ao DNA, supressão do sistema imune	
UV	UV-B	280-320	Queimaduras nos olhos ou pele, câncer de pele, supressão do sistema imune
	UV-C	100-280	Queimaduras nos olhos ou pele

Fonte: Adaptado de Singer, Karrer, Berneburg (2019); Wang et al. (2017); Paul (2015).

Os raios UV-A não são absorvidos pela camada de ozônio e são capazes de penetrar mais fundo na pele, atingindo os melanócitos na camada basal e são responsáveis principalmente pelo envelhecimento prematuro (Figura 18). As duas faixas (UV-A e UVB) em conjuntos são responsáveis por queimaduras na pele, e sua penetração aumenta a produção de melanina e confere um pequeno fator de proteção solar (FPS) da ordem de três pontos, assim indicando a existência de danos provocados na pele. A exposição excessiva aos raios UV-B provoca eritema (vermelhidão) à pele, inchaço e dor, característicos das queimaduras provocadas pelo sol, e, geralmente aparecem após algumas horas de exposição. A Figura 18 também permite visualizar os tipos de radiação UV, sua absorção pela atmosfera e penetração na pele (WANG et al., 2017; WATSON; HOLMAN; MAGUIRE-EISEN, 2016). Acredita-se que a exposição à radiação UV também promova o desenvolvimento de câncer de pele. Cada vez mais, também estão sendo publicados trabalhos que relacionam as radiações VIS e IR com a formação de lesões na pele, e assim, no futuro, a proteção contra a radiação solar deveria abranger as faixas de radiação VIS e IR-A (750-1400 nm) para uma proteção efetiva (SINGER; KARRER; BERNEBURG, 2019).

Figura 18 – Tipos de radiação UV e respectiva penetração na pele.



Fonte: Adaptado de Watson; Holman; Maguire-Eisen (2016).

Os óxidos semicondutores na escala nanométrica são considerados quimicamente estáveis e atóxicos. Exemplos como o ZnO e TiO₂ são eficientes na absorção e espalhamento de radiação UV. Este fenômeno depende do comprimento de onda e do tamanho da nanopartícula, sendo o espalhamento inversamente proporcional ao comprimento de onda. Por exemplo, para um bloqueio efetivo na faixa de 200 a 400 nm, a partícula ideal deveria ter de 20 a 40 nm (YETISEN et al., 2016).

2.6.1 Fator de proteção solar (FPS) e Fator de proteção ultravioleta (FPU) em tecidos de algodão

Usado como forma de quantificar o efeito protetor de um artigo têxtil, o FPS é a razão entre o efeito eritemal potencial e o efeito eritemal real transmitido pelo tecido. Quanto maior o FPS maior a proteção que um tecido apresenta, no entanto, sua avaliação tradicionalmente utiliza seres humanos em condições de teste padronizadas em laboratório. Em contraste, o FPU mede a transmitância às radiações UV-A e UV-B simultaneamente

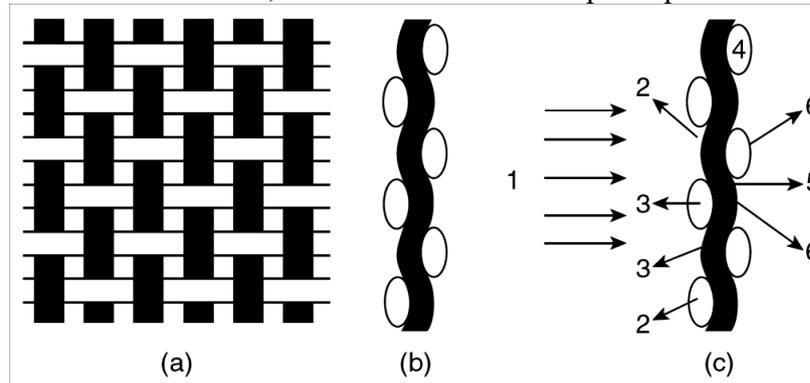
utilizando um espectrofotômetro de laboratório e uma fonte de luz artificial, melhorando assim a reprodutibilidade dos ensaios (SHATERI-KHALILABAD; YAZDANSHENAS, 2013).

O FPU de um tecido depende de diversos fatores, entre eles: (i) o tipo de fibra; (ii) a construção (armação ou ligamento) do tecido; (iii) o fator de cobertura (fração da área de um tecido coberta pelos fios); (iv) a cor e os corantes presentes no tecido e; (v) a presença de acabamentos de proteção UV. Os tecidos de algodão são reconhecidos por oferecer pequena proteção à radiação UV, por exemplo, uma meia-malha feita de lã pode possuir um FPU de 45, enquanto que, a mesma estrutura feita de algodão possui FPU 4 (CHOUDHURY, 2017; PAUL, 2015).

Na Figura 19, podem ser visualizadas as formas de interação da radiação UV com a estrutura de um tecido plano. Se considerarmos que um tecido absorve toda a radiação incidente em suas fibras, a única radiação transmitida seria a que passa pelo espaço entre os seus fios (fator de cobertura). O principal efeito desejado na proteção UV seria reduzir a transmitância direta e difusa dos raios UV na direção da pele do usuário. Também seria possível calcular um FPU máximo teórico para um determinado tecido em função de seu fator de cobertura, de acordo com a Equação 8. Se um tecido possui fator de cobertura 0,9 seu FPU máximo seria assim calculado como 10 (MAVRIC; TOMSIC; SIMONCIC, 2018; CHOUDHURY, 2017).

$$FPU_{max} = \frac{1}{1 - \text{fator de cobertura}} \quad (8)$$

Figura 19 – Estrutura de um tecido plano: (a) vista superior; (b) vista lateral; (c) 1- luz incidente, 2- reflexão especular e difusa, 3- reflexão difusa (espalhamento), 4- absorção, 5- transmitância direta, 6- transmitância difusa por espalhamento.



Fonte: Adaptado de Paul (2015).

O FPU pode ser calculado por um método de ensaio como o AATCC 183-2010 (*Transmittance or blocking of erythemally weighted UV radiation through fabrics*), em um espectrofotômetro UV-Vis por transmitância difusa (esfera de integração), entre as faixas de radiação UV-A e UV-B, utilizando a Equação 9:

$$FPU = \frac{\sum_{280}^{400} E_{f\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda}}{\sum_{280}^{400} E_{f\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot \Delta_{\lambda}} \quad (9)$$

onde, $E_{f\lambda}$ é a efetividade espectral eritemal relativa, S_{λ} é a irradiância espectral solar, T_{λ} é a transmitância espectral média da amostra e Δ_{λ} é o intervalo de comprimento de onda utilizado (nm). A norma europeia EM 13578 (*Textiles – solar UV protective properties*) é similar, alterando apenas a faixa de aquisição dos dados para 290-400 nm (MAVRIC; TOMSIC; SIMONCIC, 2018; SHATERI-KHALILABAD; YAZDANSHENAS, 2013).

De acordo com os resultados obtidos, os tecidos podem ser classificados em diferentes categorias de proteção. A Tabela 8 apresenta as faixas de proteção aplicadas na rotulagem de tecidos com proteção UV de acordo com o percentual de radiação bloqueada (PAUL, 2015).

Tabela 8 – Fator de proteção UV e categorias de proteção.

FPU	Categoria de proteção	Radiação bloqueada (%)
40 – 50+	Excelente	97,5 – 99+
25 – 39	Muito boa	96,0 – 97,4
15 – 25	Boa	93,3 – 95,9

Fonte: Adaptado de Paul (2015).

2.7 FUNCIONALIZAÇÃO DE ARTIGOS TÊXTEIS 100% CO

Nas fibras químicas termoplásticas, a incorporação de substâncias ativas pode ser realizada durante seu processo de fabricação. No entanto, a temperatura de extrusão das fibras e a solubilidade do material no polímero selecionado são fatores complicadores que podem inviabilizar este método. Outra estratégia possível seria a utilização de processos de acabamento têxtil para modificação da superfície das fibras pela aplicação de polímeros, microcápsulas ou moléculas capazes de formar complexos de inclusão, como as CDs e dendrímeros, os quais podem ser aplicados em fibras naturais como o algodão. No caso das

CDs a Tabela 9 indica as estratégias para sua fixação em diferentes substratos têxteis (PAUL, 2015).

Tabela 9 – Estratégias para fixação permanente de ciclodextrinas em materiais têxteis.

Método de fixação	CO	PES	PA	PAN	WO
Ligações cruzadas	+	-	-	-	-
Interações iônicas	-	-	+	+	+
Interações de Van der Waals	-	+	+	+	-
Ligações Covalentes	+	-	+	-	+
Penetração	-	+	-	-	-

Legenda: CO = Algodão; PES = Poliéster; PA = Poliamida; PAN = Poliacrilonitrila; WO = lã
(+) = adequado; (-) = inadequado.

Fonte: Adaptado de Paul (2015).

Mesmo sendo conhecida através dos séculos, a utilização de compostos de cobre como agente antimicrobiano em têxteis só foi introduzida recentemente. Como exemplo de tecnologia durável disponível na literatura, temos a inserção de partículas de óxido de cobre e posterior extrusão de fibras de poliéster, polipropileno e poliamida. Conferindo atividade antimicrobiana aos artigos têxteis produzidos, como por exemplo: (i) Artigos de cama, uniformes de enfermaria, pijamas para pacientes, no intuito de evitar infecções hospitalares; (ii) Equipamentos de proteção individual (EPI) impregnados com compostos de cobre com ação contra bactérias e vírus; (iii) meias para combater infecções por fungos (*pé de atleta*); (iv) fronhas para redução de rugas e; (v) bandagens e curativos para reduzir a contaminação por micro-organismos e aumentar a cicatrização (BORKOW, 2015), no entanto, em fibras naturais que não passam pelo processo de extrusão, outros mecanismos de aplicação se fazem necessários.

Diversas estratégias têm sido utilizadas para gerar NPs de óxidos metálicos, usando processos físicos (misturas por fusão, ablação por laser, deposição física de vapor, pulverização catódica) e processos químicos (decomposição térmica, fotorredução, microemulsão, processo sol-gel), com as desvantagens de: agregar substâncias tóxicas às NPs e produzir subprodutos perigosos (SINGH et al., 2018).

A aplicação de NPs em tecidos pode ser feita por dois métodos: (i) *ex situ* com a aplicação no tecido sendo realizada após a síntese do óxido metálico e; (ii) *in situ* onde o tecido entra em contato com o precursor e participa da reação de síntese do óxido metálico. O processo *in situ* permite que as NPs penetrem na estrutura do tecido, aumentando a solidez à lavagem. Por também possuir menor complexidade e menores tempos de aplicação, o

processo *in situ* apresenta grandes vantagens como método de aplicação (MONTAZER; AMIRI, 2014).

O processo mais utilizado para aplicação de materiais antimicrobianos em substratos têxteis seria: impregnação-secagem-cura (*pad-dry-cure*), que seria capaz de aplicar uma camada de material diretamente na superfície das fibras, tanto em materiais naturais quanto sintéticos. Durante a aplicação percentuais de retenção (*pick-up*) de 70 a 100% são geralmente utilizados. Acrescenta-se que durante a secagem posterior pode haver migração do composto ativo, prejudicando a sua distribuição igualitária na superfície das fibras (PAUL, 2015).

Acredita-se que o mecanismo de formação de ZnO *in situ* em celulose ocorre pela ligação dos íons Zn^{2+} com as hidroxilas presentes na mesma, formando uma fina camada condutiva na superfície das fibras. Postula-se que os grupamentos hidroxila se tornam protonados com os átomos de zinco substituindo o hidrogênio e se ligando diretamente nos átomos de oxigênio. Esta camada faz o papel da nucleação para o crescimento dos filmes de ZnO. Após a introdução de NaOH em uma solução de precursor contendo zinco, o hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$) formado é dissolvido pelo excesso de íons OH^- e forma o produto intermediário $Zn(OH)_4^{2-}$ que se transforma em ZnO de acordo com o pH do meio (entre 8,5 e 12,5). As NPs formadas são arremessadas para a superfície das fibras de algodão pela agitação do meio reacional e dependendo do tempo de reação podem formar filmes finos na sua superfície. O uso de ultrassom promove a migração das partículas para a superfície formando filmes ao invés de NPs com formato de bastão. No entanto, as nanoestruturas de ZnO apresentam pouca adesividade com as fibras de algodão por possuírem apenas uma ligação física na interface orgânico-inorgânica (WANG et al., 2011).

De acordo com Perelshtein et al. (2009), a formação de CuO *in situ* envolveria a formação de nanopartículas de CuO e sua subsequente deposição na superfície do tecido. Na presença de hidróxido de amônio e com o uso de ultrassom. O processo iniciaria com os íons de Cu^{++} em solução sendo convertidos para o complexo amoniacal, $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, o qual sofre hidrólise formando hidróxido de cobre ($Cu(OH)_2$) e seria posteriormente convertido em CuO pelo calor gerado da aplicação de ultrassom. Os autores indicam a adsorção física como mecanismo de adesão das NPs nas fibras de algodão.

2.7.1 Síntese *in situ* e *ex situ* de óxido de cobre e óxido de zinco em artigos têxteis com composição 100% CO

Este método é bastante promissor, pois permite a distribuição mais uniforme das nanopartículas. De maneira geral, íons metálicos são adsorvidos na superfície das fibras por forças eletrostáticas ou forças de Van der Waals e posteriormente tratadas para a redução dos íons metálicos em nanopartículas. São encontrados na literatura processos desenvolvidos para síntese de várias nanopartículas metálicas e seus óxidos, como por exemplo, ouro, prata, zinco e cobre (SHATERI-KHALILABAD; YAZDANSHENAS, 2013).

Para melhor compreensão dos diferentes processos encontrados na literatura e permitir sua melhor comparação, são descritos inicialmente alguns trabalhos com síntese de NPs *ex situ*.

A aplicação de óxido de zinco diretamente (*ex situ*) sobre um tecido 100% CO, foi realizada por Vigneshwaran et al. (2006) usando nitrato de zinco como precursor e adicionando lentamente NaOH para a formação das NPs. Após a adição de álcali, a reação foi mantida por mais 120 minutos e foi utilizado 0,5% de amido solúvel (amilose) no meio reacional para controlar o crescimento das NPs. Análises realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) demonstraram o crescimento de cristais de ZnO no interior de glóbulos de amido solúvel com dimensões da ordem de 40 nm. A aplicação foi realizada em tecido plano 100% CO com gramatura de 75,30 g.m⁻² por impregnação do compósito formado pelas NPs de ZnO e o amido solúvel, utilizando uma resina acrílica para promover a adesão com a fibra de algodão. As microfotografias obtidas no MEV mostraram o material aparentemente depositado na superfície das fibras, de forma irregular. Foram investigadas as propriedades de proteção UV e atividade antimicrobiana e demonstrado a superioridade do material nanoestruturado em relação ao ZnO normal (*bulk*). As propriedades de proteção UV e atividade antimicrobiana do material se mantiveram acima de 80% do valor inicial mesmo após 25 ciclos de lavagem. O autor indica que no momento da publicação do artigo, a aplicação de ZnO em tecidos ainda não havia sido explorada.

Com o propósito de desenvolver um material com propriedades antimicrobianas Gouda e Hebeish (2009) prepararam um compósito de quitosana e CuO, usando sulfato de cobre como precursor e quitosana no meio reacional para limitar uma possível aglomeração. Com a adição de NaOH, formando Cu(OH)₂ e sua posterior oxidação com H₂O₂. Este compósito foi impregnado em um tecido 100% CO com retenção de 100% da solução,

secagem a 80 °C e cura por 4 minutos a 160 °C, caracterizando uma metodologia de aplicação *ex situ*. O tecido apresentou boa atividade antimicrobiana mesmo após 30 lavagens, revelando a possibilidade de formação de óxidos diretamente sobre a matriz de quitosana, mas com aplicação no substrato têxtil posterior a síntese do óxido.

Utilizando acetato de cobre como precursor e hidróxido de amônia adicionado lentamente no meio reacional (processo *in situ*), Perelshtein et al., (2009), utilizaram ultrassom para formar óxido de cobre na superfície de bandagens 100% CO. Em seu trabalho, uma concentração inicial de 0,005 M de precursor, aplicada em 0,7 g de uma amostra de bandagem, formou um material com inserção de óxido de cobre da ordem de 1,4% de seu peso. O material apresentou boas propriedades antimicrobianas em bactérias gram-positiva e gram-negativa. Em seus resultados, os autores sugerem o mecanismo de adsorção física, como responsável por se obter um recobrimento finamente disperso na superfície das fibras.

Em um processo de dois estágios aplicado diretamente em fibras de algodão, Wang et al., (2011), imergiram as amostras em uma solução de cloreto de zinco por 3 horas na temperatura ambiente. Sem especificar nenhuma secagem intermediária, as fibras foram imersas em uma solução de acetato de zinco em metanol na temperatura de 40 °C, foi aplicado ultrassom por 10 minutos e depois uma solução aquosa de NaOH foi introduzida gradualmente no meio reacional. A reação foi mantida por mais duas horas e o produto final foi lavado diversas vezes em água destilada e seco na temperatura ambiente. Deve-se notar que as fibras sofreram um pré-tratamento com solução de NaOH 20% por 2 minutos e que o álcali foi removido das fibras por duas imersões em água destilada. Os resultados indicaram a formação de ZnO na superfície das fibras e observa-se que nenhum ensaio para verificar a solidez a lavagem foi realizado.

Nanopartículas de prata esféricas com dimensões de cristalito médias de 88 nm foram sintetizadas na superfície de fibras de algodão (*in situ*) por Montazer et al. (2012a), utilizando três diferentes concentrações do reagente de Tollens. Preparado com nitrato de prata como precursor, convertido para Ag₂O pela adição de NaOH e posterior reação com hidróxido de amônio. Com aplicação nas fibras de algodão à fervura por 30 minutos e relação de banho 1:20. As amostras preparadas apresentaram excelentes propriedades antimicrobianas contra *E. coli* e *S. aureus* mesmo após 30 ciclos de lavagem. Os autores indicam que as cadeias celulósicas atuam como limitadores do crescimento das partículas e serviriam também como agente redutor durante a síntese.

A síntese *in situ* de nanopartículas de ZnO em substrato têxtil de linho funcionalizados com MCT- β -CD foi realizada por Tanasa et al. (2012) usando o método hidrotérmico. Foram utilizados fios de linho previamente tratados com MCT- β -CD, sem informação do título ou do tratamento prévio empregado. As amostras de fios foram imersas na solução 0,005 M de acetato de zinco (precursor) e uma solução 0,1M de ureia foi adicionada lentamente em constante agitação. Seguindo-se o ajuste de pH para 5,0 com adição lenta de ácido acético e permanecendo em forte agitação por duas horas na temperatura ambiente. O tratamento hidrotérmico foi realizado logo após em autoclave de teflon a 90 °C, durante a noite, com lavagem em água destilada e posterior secagem a 60 °C até o dia seguinte. Os resultados demonstraram a obtenção de óxido de zinco na superfície das fibras, mas os resultados de difração de raios X (DRX) não apresentaram menção ao tamanho de cristalito formado. No entanto, a análise de DRX apresentou deslocamento na posição dos picos relativos ao ZnO, que os autores indicam como resultado da formação de cristais de ZnO no interior de nanocavidades das fibras de linho. Quanto à hidrofilidade, os autores reportam um aumento na taxa e na capacidade de absorção de vapor d'água após a síntese das NPs.

No trabalho de El-Nahhal et al. (2012), a síntese de nanopartículas de CuO diretamente em fibras de algodão (0,05 g) foi realizada com o uso de ultrassom. Foi utilizada uma solução de sulfato de cobre como precursor, na qual foram imersas as fibras de algodão previamente tratadas com dodecil sulfato de sódio 5% e lavadas com água destilada, com aplicação de ultrassom por 10 minutos. Após a adição de NaOH a mistura foi tratada com ultrassom por 60 minutos, e os autores relatam a mudança de cor de azul para marrom durante o tratamento. O processo foi realizado a 40 °C, e o material formado foi lavado diversas vezes, com secagem em estufa a vácuo a 60 °C durante a noite. A concentração de CuO nas fibras foi estimado por titulação entre 3 a 5% (p/p) e o material apresentou forte atividade antimicrobiana.

Um processo de síntese de ZnO *in situ* em tecido de algodão após os processos de desengomagem, cozinhamento e alvejamento foi realizado por Shateri-Khalilabad e Yazdanshenas (2013), usando nitrato de zinco como precursor. Após a adição de cloreto de amônio, ureia e hidróxido de amônio, e um grama do tecido no meio reacional, o sistema foi aquecido rapidamente (10 °C/min) até 90 °C e mantido durante 60 minutos, com pH 10 e agitação magnética de 300 rpm. Para finalizar, após a lavagem das amostras, a secagem foi realizada na temperatura ambiente com fluxo de ar por 60 minutos e curadas a 150 °C por 10

minutos para promover a adesão das partículas na superfície das fibras. As amostras apresentaram forte atividade antimicrobiana antes e depois de cinco ciclos de lavagem; e uma redução de seu FPU de 105 para 55 após os referidos ensaios de lavagem.

Uma nova abordagem para desenvolver NPs de prata em tecidos de algodão foi apresentada por Hebeish et al. (2014a) tratando o substrato têxtil por impregnação com copolímero de MCT- β -CD e ácido poliacrílico previamente preparado. Os tecidos impregnados com 3% deste copolímero foram imersos em uma solução de nitrato de prata 0,5 g/L por uma hora, e em seguida receberam uma outra solução de β -CD com ácido poliacrílico aplicada por impregnação, com secagem a 130 °C por 5 minutos. O desenvolvimento de uma cor marrom escura nas amostras indicou a formação de NPs de prata. O material desenvolvido apresentou atividade antimicrobiana e maior resiliência que o material original (recuperação de rugas). Apesar da utilização do ácido poliacrílico para fixação das NPs de prata, não foram apresentados resultados após a lavagem do material. As microfotografias obtidas por MEV mostraram as NPs de prata envolvidas pela resina, sem indicação no artigo de sua morfologia.

De forma similar, em outro trabalho de Hebeish et al. (2014b), tecidos previamente cationizados com 3-cloro-2-hidróxi-propil trimetil amônio foram tratados por imersão em uma solução de nitrato de prata por uma hora. E depois impregnados com: (i) uma solução de β -CD com ácido poliacrílico ou; (ii) uma solução de MCT- β -CD com ácido poliacrílico; por uma hora na temperatura de 30 °C, para reduzir os íons de prata presentes no tecido para suas correspondentes NPs. Os resultados de atividade antimicrobiana foram considerados melhores no caso (i), com aplicação do composto de β -CD e ácido poliacrílico. Neste trabalho, ainda se aplicou um perfume de jasmim pelo processo de esgotamento por duas horas, com secagem na temperatura ambiente por mais três horas, aproveitando a concentração aplicada de β -CD nos tecidos. Os resultados da liberação de perfume, devido à formação de complexo de inclusão com as β -CDs se prolongou por até sete semanas, enquanto no tecido sem β -CD, os resultados apontaram uma duração de apenas uma semana.

Usando nitrato de uréia como iniciador para liberação de ácido nítrico e subsequente hidrólise do isopropóxido de titânio, El-Naggar et al. (2016) prepararam NPs de dióxido de titânio diretamente sobre a superfície de um tecido de algodão. O tecido foi adquirido já alvejado e foi apenas previamente lavado com um detergente antes de ser imerso na solução de isopropóxido de titânio, seguido de impregnação com 100% de retenção e secagem a 80 °C por cinco minutos. Uma segunda imersão em solução de nitrato de uréia foi realizada para promover a formação de TiO₂ NPs, seguida de lavagem com água destilada, secagem a 80 °C

por cinco minutos e cura a 130 °C por três minutos. As amostras apresentaram atividade antimicrobiana pronunciada até 20 ciclos de lavagem e as dimensões das NPs foram estimadas em cerca de 50 nm. Quanto a proteção UV, os ciclos de lavagem provocaram a redução do FPU, mas mantendo um nível muito bom até 15 ciclos de lavagem.

Com o uso de surfactantes para estabilizar a morfologia de NPs de CuO, El-Nahhal et al. (2018) desenvolveram um tecido com propriedades antimicrobianas por imersão de uma amostra de 0,5 g em um meio reacional contendo sulfato de cobre e três diferentes surfactantes (separadamente). A redução dos íons de cobre em NPs de CuO foi realizado pela aplicação de ultrassom por 45 minutos mantendo a temperatura entre 35 e 40 °C. Em seguida as amostras foram lavadas para retirar o surfactante das mesmas e a secagem foi realizada a 80 °C durante a noite. Os resultados apontaram atividade antimicrobiana nas amostras, que foram avaliadas até 10 ciclos de lavagem. Houve redução da quantidade de CuO NPs nas amostras proporcional ao número de ciclos de lavagem e, o surfactante utilizado modificou a morfologia da NPs obtidas.

Tecidos de algodão multifuncionais preparados por Hassabo et al. (2019) usando três diferentes NPs (prata, cobre e ZnO) apresentaram atividade antimicrobiana e proteção UV com FPU em torno de 45, se mantendo acima de 40 mesmo após 20 lavagens. Para reduzir os cátions metálicos em suas NPs, evitar a sua agregação e fixar as NPs por meio de ligações cruzadas, foram utilizados os polímeros polietilenoimina, e um composto de polimetilenoamida (sintetizado pela reação de trietileno-tetramina com acrilamida) separadamente. O processo de síntese foi realizado por imersão em solução dos precursores nitrato de prata, nitrato de zinco e nitrato de cobre, sequencialmente, contendo um dos polímeros supracitados, na temperatura adequada por 15 minutos. Seguido de secagem a 80 °C por três minutos e cura a 130 °C por dois minutos. Foi utilizado ácido ascórbico para evitar a oxidação do cobre evitando a formação de NPs de CuO. A morfologias das NPs foi considerada esférica com diâmetro variando em função do polímero utilizado e da composição da NP de 10 a 50 nm.

2.7.2 Interação de β -CD e seus derivados com óxidos metálicos nanoestruturados

Diversos trabalhos têm utilizado a combinação de β -CD e seus derivados, com óxidos metálicos nanoestruturados, preservando as propriedades dos materiais semicondutores e adicionando a possibilidade de complexação com moléculas apolares, já que a estrutura das ciclodextrinas resiste ao processo de ancoragem. Chalasani e Vasudevan (2012) sintetizaram

nanopartículas de Fe_3O_4 que foram recobertas com carboximetil- β -CD (CMCD) formando um material com cerca de 10 nm de diâmetro e formato essencialmente esférico. De acordo com os resultados apresentados, foram ancorados 0,24 mmol de CMCD por grama de óxido, sem perda de suas propriedades magnéticas e foi demonstrada a capacidade de adsorção de arsênio (pelas NPs de óxido) e naftaleno (complexo de inclusão em β -CD). Os autores indicaram a presença de 2,1% de FeO como responsável pelas propriedades magnéticas do material desenvolvendo assim uma plataforma para remediação ambiental com separação magnética.

Outro exemplo seria a preparação de nanopartículas de Fe_3O_4 em autoclave a 200 °C e sua mistura sólida com β -CD tratadas posteriormente por plasma, realizada por Li et al. (2013), a qual formou um compósito com partículas esféricas ou elipsoidais tendo como característica fundamental uma pequena variação de diâmetro e tamanho de 200 nm. O material formado apresentou uma capacidade de adsorção de íons de cobre (Cu^{++}) e 1-naftilamina muito superior à encontrada no óxido metálico nanoestruturado.

A utilização do derivado MCT- β -CD na funcionalização de NPs de ZnO foi realizada por Abdolmaleki, Mallakpour e Borandeh (2014) através de uma reação de substituição nucleofílica com os grupamentos hidroxila presentes na superfície das partículas. Neste trabalho, uma dispersão de ZnO e MCT- β -CD, com a adição de Na_2CO_3 e NaCl foram tratadas durante 120 minutos a 98 °C, seguido de posterior secagem a 70 °C por 24 horas. Os resultados demonstram um grande aumento da dispersibilidade das NPs em água, evitando sua precipitação, e uma morfologia esférica com diâmetro entre 10 e 40 nm. Posteriormente este material se mostrou mais adequado à integração em uma matriz polimérica de poli(éster amida) para desenvolvimento de um material biocompatível, com uma distribuição uniforme evitando a aglomeração comum das NPs de ZnO.

Nanopartículas de magnetita recobertas por β -CD e um derivado funcionalizado por líquido iônico foram desenvolvidas por Sinniah, Mohamad e Manan (2015), os resultados indicaram a formação de nanopartículas com núcleo de magnetita e tamanho da ordem de 10 nm, e formato esférico/elipsoidal. O recobrimento com β -CD aumentou significativamente sua área superficial e minimizou a agregação das partículas. Os resultados foram promissores na utilização deste material como sensor para detecção de bisfenol A.

No trabalho desenvolvido por Velusamy e Lakshmi (2017) uma mistura física de ZnO e TiO_2 preparada na proporção 8:2 foi misturada em uma solução 10 g/L de β -CD, agitada por 24 horas e seca. O material obtido foi utilizado para descoloração do corante básico verde brilhante ($\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) por fotocatalise, mas a caracterização indicou que a CD

apenas ficou adsorvida na superfície das partículas dos óxidos metálicos. Sua eficiência para degradação do corante Verde Brilhante (CI 42040 - Verde Básico 1) foi superior ao do material sem ciclodextrina, e os autores creditam este resultado a uma combinação sinérgica entre os óxidos ZnO e TiO₂, e a formação de complexos de inclusão entre o corante e a β -CD.

A inclusão de óxido de ferro nanoestruturado em β -ciclodextrina foi realizado por Cobos Cruz et al. (2008) usando a reação de cloreto ferroso e cloreto férrico com hidróxido de amônio em comparação com uma reação de coprecipitação. A reação foi mantida em agitação por 24 horas utilizando concentrações de até 2% de CD e os resultados indicaram um aumento de solubilidade da CD após a formação do complexo e uma grande redução nas dimensões médias das NPs (de 53,1 nm para 10,08 nm) devido ao confinamento na cavidade da CD. Apenas este trabalho cita o confinamento de nanopartículas de óxidos metálicos nas cavidades da β -CD, mas as dimensões da mesma são inferiores as obtidas para as NPs de óxido de ferro. Acredita-se que da mesma forma citada em outros artigos, a β -CD tenha se distribuído na superfície das NPs e atuado na redução do seu tamanho médio por impedimento estérico.

2.7.3 Considerações finais

Na literatura disponível existe um número muito menor de artigos sobre aplicações *in situ* de NPs quando comparado com o processo *ex situ*, que facilita a caracterização do material, mas exige a utilização de algum composto químico para fixação das NPs. No material consultado existe pouca menção ao tratamento prévio ministrado em fibras de algodão e suas propriedades de absorção, com a grande maioria dos autores relatando a formação de NPs apenas na superfície das mesmas. Existem trabalhos em que o substrato têxtil é apenas mergulhado no meio reacional e colocado em contato com as NPs no momento de sua formação, utilizando polímeros para sua fixação nas fibras. De maneira geral, em processos *in situ* existe um consenso de que a presença do material fibroso no meio reacional provoca a nucleação e deposição dos cristais de óxido metálico na superfície das fibras.

Muitos trabalhos utilizam materiais de alto custo, pequena disponibilidade no mercado, alta toxicidade, elevados tempos de processo e/ou fluxogramas de processo de alta complexidade, dificultando sua aplicação industrial.

Estudos mais aprofundados de síntese *in situ* de óxidos metálicos se fazem necessários em função do pequeno número de artigos disponíveis na literatura sobre ZnO e principalmente sobre o uso de CuO. Considerando que não foram identificados estudos

integrando a síntese *in situ* de CuO e ZnO com substratos 100% CO funcionalizados com MCT- β -CD, assim como a avaliação da proteção UV em amostras contendo CuO.

Sugere-se a possibilidade de contribuição para esta área de conhecimento com a proposta desta tese de realizar o processo de tratamento prévio do tecido de algodão de acordo com os processos industriais em escala de laboratório, efetuar sua caracterização e sintetizar as NPs de CuO e ZnO em tecidos 100% CO, utilizando a estrutura porosa das fibras de algodão funcionalizadas com MCT- β -CD como nanoreator e estabilizador da morfologia das NPs. Destacando também o processo de síntese utilizado, com aplicação por impregnação em separado do precursor, limitando a disponibilidade dos íons metálicos no meio reacional e a posterior redução em processo alcalino, similar aos processos de esgotamento utilizados na indústria têxtil.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na desengomagem e cozinhamento/alvejamento simultâneo do tecido 100% CO. Também é abordado o processo de síntese de MCT- β -CD e sua aplicação em substrato 100% CO, e o processo utilizado para síntese *in situ* de óxido de cobre e óxido de zinco a partir dos precursores sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). São apresentados os métodos utilizados na caracterização dos materiais desenvolvidos nesta tese, e na avaliação da proteção UV das amostras. Os experimentos e análises para caracterização dos materiais foram realizados na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) nos laboratórios: Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC), no Laboratório de Controle de Processos (LCP), no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), no Laboratório de nanotecnologia (NANOTEC) e na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC; e no Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC) no Laboratório de Desenvolvimento Têxtil, e Laboratório de Controle de Qualidade Têxtil.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes e materiais

Os reagentes de grau analítico adquiridos para a realização dos experimentos estão apresentados na Tabela 10. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela 10 – Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Origem	Pureza (%)
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica	98,0
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	Alphatec	> 99,5
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Dinâmica	> 50,0
Ácido acético	CH_3COOH	Dinâmica	> 99,7
β -Ciclodextrina	$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$	Acros Organics	98,0
Cloreto cianúrico	$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$	Sigma-Aldrich	99,0
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98,0
Sulfato de zinco	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	99,0

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Os reagentes de grau industrial, indicados na Tabela 11, foram gentilmente cedidos pelas respectivas empresas indicadas.

Tabela 11 – Agentes químicos de grau industrial.

Reagente	Propriedades Funcionais	Origem	Caráter Iônico
Sidertex U51	Umectante	Siderquímica	não iônico
Sidertex SQ 70	Sequestrante	Siderquímica	aniônico
Sidertex RD	Eliminador de H ₂ O ₂	Siderquímica	não iônico
Colorswet DTU	Detergente	Colorquímica	aniônico
Biokey SBLH	α -Amilase	AKMEY	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

O tecido adquirido e utilizado para os ensaios, de acordo com o fabricante possui composição 100% algodão (100% CO) e armação de tecelagem do tipo tafetá ou tela (1 x 1). As análises realizadas indicaram para o tecido original os seguintes resultados: gramatura de 95 g/m²; densidade de urdume e trama de, respectivamente, 24 fios/cm e 23 tramas/cm; e título nominal dos fios de 19,67 tex (30/1 Ne).

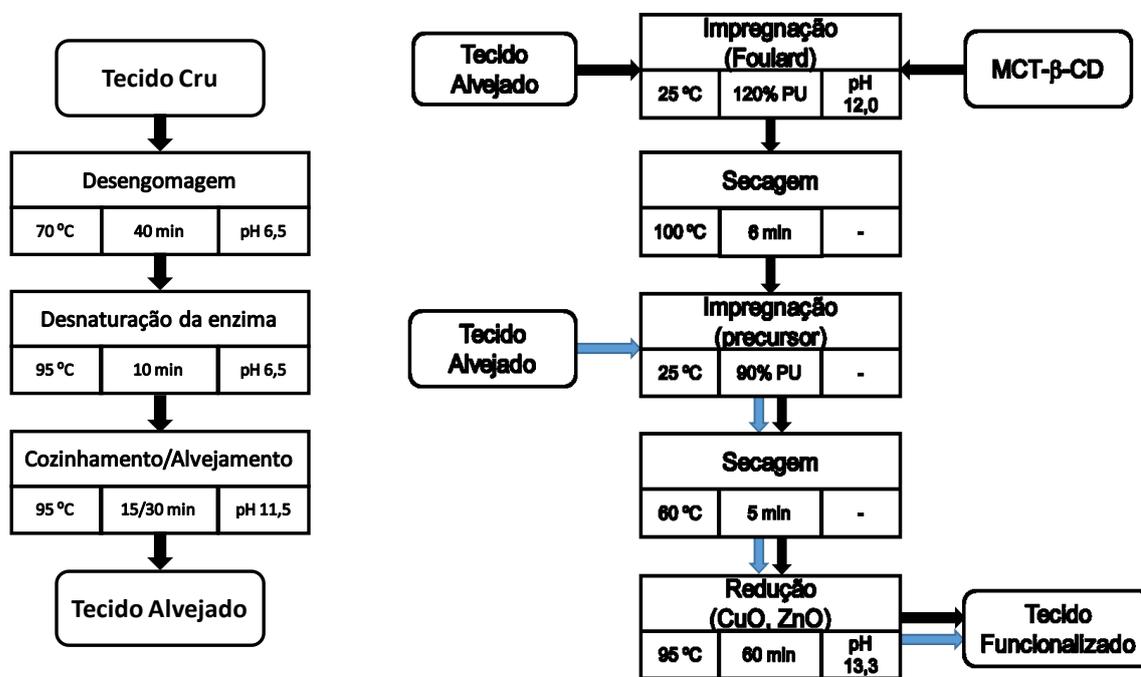
3.2 PROCESSOS UTILIZADOS NO DESENVOLVIMENTO DAS AMOSTRAS

Os fluxogramas da Figura 20 resumem os processos de pré-tratamento, síntese de MCT- β -CD e aplicação *in situ* de óxidos metálicos nanoestruturados, utilizados nesta tese para preparação de materiais têxteis multifuncionais com propriedades antimicrobianas e proteção UV.

Após o pré-tratamento as amostras foram avaliadas quanto a sua alteração dimensional, gramatura, densidade de fios (urdume e trama) e título dos fios (urdume e trama). Na avaliação do processo de desengomagem foi utilizado o percentual de amido residual. E para avaliar a eficiência do processo de pré-alveijamento foram utilizadas as variáveis: grau de alvura, hidrofiliidade por capilaridade (urdume e trama) e perda de massa percentual das amostras.

Os processos de inserção de MCT- β -CD e de óxidos metálicos nas fibras de algodão foram avaliados por gravimetria para determinação do grau de inserção obtido. Para caracterização dos materiais obtidos, foram utilizados: ângulo de contato, hidrofiliidade por tempo de umectação, espectroscopia de IR com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica (TG). Os resultados de proteção UV dos materiais desenvolvidos foram obtidos por espectroscopia UV-Visível por transmitância difusa.

Figura 20 – Fluxogramas de processo para preparação de amostras de tecido 100% CO, funcionalizadas com MCT- β -CD e inserção de óxidos metálicos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

3.2.1 Pré-tratamento do tecido 100% algodão

O pré-tratamento das amostras foi realizado pela aplicação dos processos de desengomagem enzimática utilizando uma enzima do tipo α -amilase, e posterior pré-alvejamento com H_2O_2 e NaOH combinados, visando obter um substrato homogêneo e hidrófilo, adequado para receber os tratamentos posteriores. Todos os ensaios foram realizados com água deionizada no Laboratório de Desenvolvimento Têxtil do IFSC.

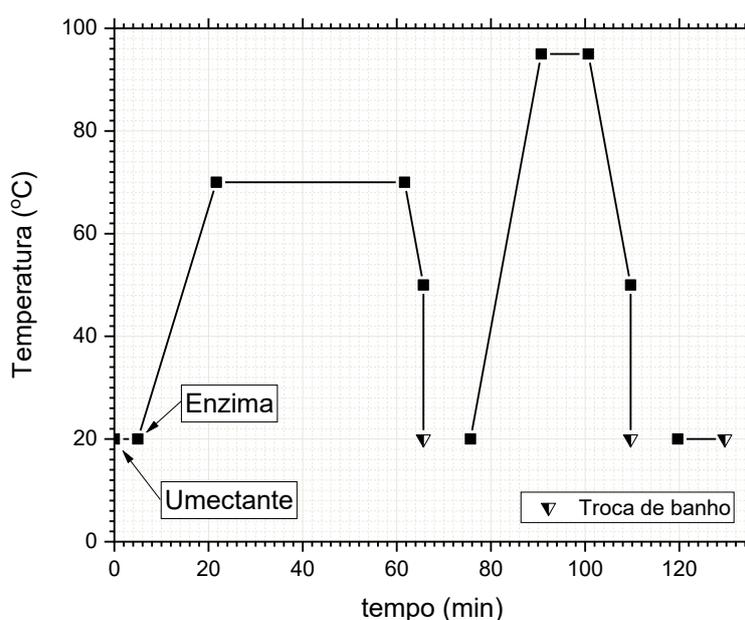
3.2.1.1 Desengomagem

As condições de processo da desengomagem (concentração de enzima, pH e temperatura) foram indicados pelo fornecedor da enzima utilizada, e também foram observadas as metodologias propostas nos trabalhos de Aly, Moustafa e Hebeish (2004); Imran et al. (2015) e Joshi et al. (2013). Como o tecido original não possui absorção de água,

um umectante comercial (Sidertex U51) foi utilizado para homogeneizar a aplicação da enzima e aumentar o rendimento da desengomagem. O tratamento foi iniciado apenas com umectante e água por cinco minutos antes da entrada da enzima no meio reacional e elevação da temperatura.

O tratamento de desengomagem foi realizado em um aparelho Jigger de laboratório da marca Mathis, com relação de banho (RB) de 1:7. Utilizou-se uma enzima do tipo α -amilase (Biokey SBLH) com a adição de um umectante não-iônico (Sidertex U51) para facilitar a ação da enzima sobre o amido presente nas fibras e aumentar o rendimento da desengomagem. O processo foi iniciado com a adição de umectante na temperatura ambiente por 5 min. Logo após foi adicionada a enzima, com uma rampa de aquecimento de 3 °C/min. O processo de desengomagem foi realizado a 70 °C por 40 minutos. Após, foi realizado o enxágue apenas com água deionizada na temperatura de 95 °C para a desnaturação da enzima, seguido de lavagem a frio com água deionizada por 10 minutos na temperatura ambiente. O gráfico de processo realizado está indicado na Figura 21. A secagem foi realizada em mesa plana em temperatura ambiente por 48 horas, para evitar modificação das características físicas do tecido.

Figura 21 – Gráfico de processo – Desengomagem; RB = 1:7.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Na Tabela 12 são apresentados os produtos químicos, concentrações e condições de processo da desengomagem de forma resumida.

Tabela 12 – Resumo do processo de desengomagem enzimática, tecido plano 100% CO, RB = 1:7.

Etapa	Condições de processo
1	(a) Umectante 1,0 g/L; (b) Enzima 10 g/L; T = 70 °C; t = 40 min; pH = 6,5
2	Desnaturação da enzima: T = 95 °C; t = 10 min
3	Lavagem: T = 20 °C; t = 10 min

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

3.2.1.2 Cozinhamento e alvejamento simultâneos

Os ensaios de pré-alvejamento (denominação comum para o processo de cozinhamento e alvejamento simultâneo) foram realizados com o objetivo de desenvolver a metodologia com melhores condições de receber posteriormente o acabamento com NPs de óxidos metálicos. Os agentes químicos utilizados foram: detergente aniônico (Colorswet DTU), sequestrante (Sidertex SQ 70), hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

As concentrações dos insumos químicos para o pré-alvejamento indicadas na literatura diferem bastante, pois também dependem da máquina e do tecido utilizados. No caso dos tecidos, além do processo de fabricação (malhas ou tecidos planos) parâmetros de construção como: título, torção e densidade dos fios; devem ser levados em consideração (CLARK, 2011).

De acordo com o fluxograma de preparação das amostras, o tecido passaria por até quatro processos químicos: (i) desengomagem; (ii) cozinhamento/alvejamento; (iii) aplicação de MCT-β-Ciclodextrina e (iv) síntese *in situ* de óxidos metálicos. Com exceção da desengomagem, os demais processos necessitam de pH fortemente alcalino podendo provocar a degradação das fibras de algodão.

Dessa forma, neste estágio seria interessante trabalhar com as menores concentrações possíveis de NaOH e H₂O₂ que aumentam a perda de massa durante o processo de pré-alvejamento (MIAH et al., 2016; NUR; HOSSAIN; RAHMAN, 2016).

Assim, considerando a dificuldade de comparação dos processos de cozinhamento e alvejamento simultâneos com a literatura disponível, em função da sensibilidade do processo aos parâmetros de construção das amostras. As condições do meio reacional foram

selecionadas utilizando concentrações relativamente baixas entre as indicadas na literatura, usando como parâmetro de controle a perda de massa observada no processo e mantendo seu valor dentro dos limites comumente observados no processo industrial (cerca de 6%). No processo de seleção das condições de processo foram consideradas as metodologias indicadas nos trabalhos de Hashem et al. (2014); Halim e Zhou (2018); Aly, Moustafa e Hebeish (2004); Hossain e Uddin (2011); Joshi et al. (2013) e Miah et al. (2016).

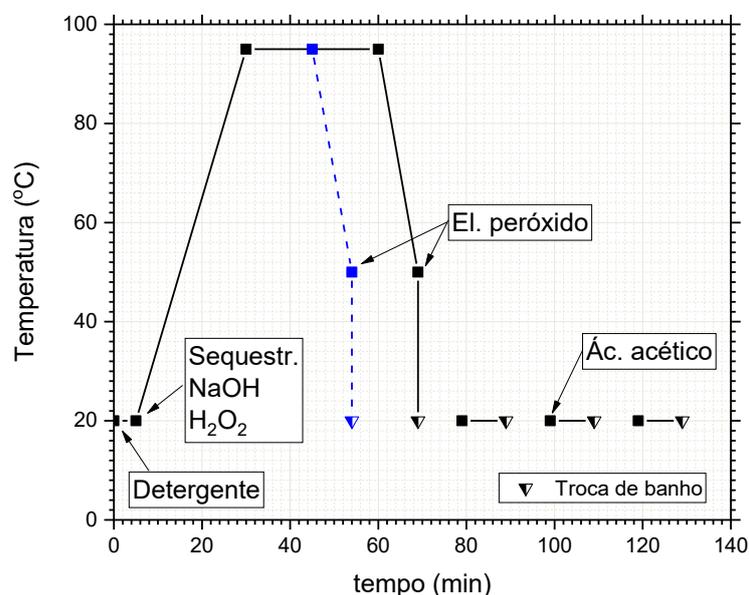
Para preparação das amostras, em um aparelho de tingimento modelo BMA da marca Mathis, cerca de 5 g do tecido desengomado ($\sim 500 \text{ cm}^2$) foram colocados em um tubo de vidro e tratadas por 5 minutos em 100 ml de solução aquosa (RB = 1:20) contendo sequestrante e detergente na temperatura ambiente. Após a adição de NaOH e H_2O_2 , a temperatura foi elevada até $95 \text{ }^\circ\text{C}$, com um gradiente de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. O tempo de patamar foi de 15 ou 30 minutos de acordo com o planejamento experimental indicado na Tabela 17 do item 3.4. Após o tratamento, as amostras foram resfriadas até $50 \text{ }^\circ\text{C}$, em um gradiente de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e tratadas com um eliminador de peróxido (Sidertex RD 40) na concentração de 1 g/L. Posteriormente, as amostras foram lavadas a frio por 10 minutos, neutralizadas com 0,5 mL/L de ácido acético PA durante 10 minutos e, lavadas a frio por 10 minutos. As concentrações e condições de processos estão resumidas na Tabela 13, e a representação gráfica do processo se encontra na Figura 22.

Tabela 13 – Processo de pré-alveamento, tecido plano 100% CO, RB = 1:20.

Etapa	Condições de processo
1	(a) Detergente 0,5 a 1,0 mL/L; (b) Sequestrante 0,5 mL/L; (c) NaOH 2 g/L; (d) H_2O_2 1,0 a 2,0 % spm $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 15$ a 30 min; $\text{pH} = 11,0$
2	Eliminação de Peróxido: Sidertex RD 40 1,0 g/L; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 10$ min
3	Neutralização: Ácido acético 0,5 mL/L; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 10$ min
4	Lavagem: $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 10$ min

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Figura 22 – Gráfico de processo – Cozinhamento e alvejamento simultâneo (pré-alvejamento); RB = 1:20.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

3.2.2 Síntese de nanopartículas de CuO e ZnO *in situ*

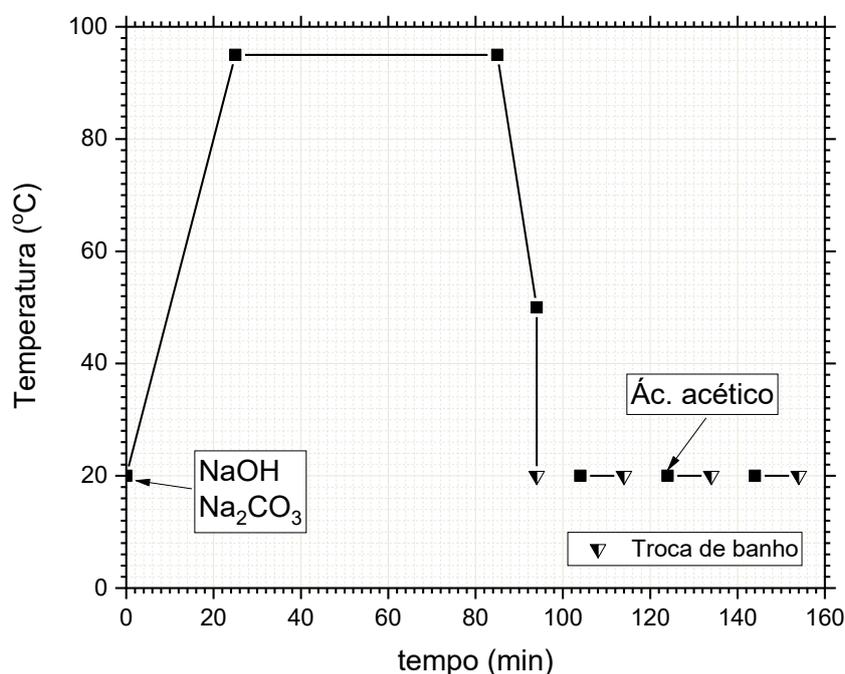
Amostras de aproximadamente 2,5 g de tecido 100% CO foram impregnadas utilizando-se um Foulard horizontal modelo TC 2060 da marca Texcontrol, com soluções de CuSO₄ e ZnSO₄, em concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5% spm de Cu⁺⁺ e Zn⁺⁺ preparadas com água destilada na temperatura ambiente. As condições de impregnação foram determinadas para se obter um percentual de retenção de 90%, utilizando uma pressão de 55 psi ou 3,79 x 10⁵ Pa e velocidade de 20 m/min. Todas as amostras ficaram em contato com as soluções por 30 segundos e foram passadas três vezes entre os cilindros de impregnação para promover a absorção homogênea das soluções pelo material celulósico.

A seguir, foi realizada a secagem das amostras por 5 min à 60 °C utilizando uma Rama modelo DH-e da Mathis sem aplicação de tensão. A reação de redução dos íons metálicos e formação das nanopartículas foi realizada em um aparelho de tingimento modelo BMA (Mathis) utilizando uma solução de NaOH e Na₂CO₃ e RB de 1:40. As condições de processo e concentração dos reagentes estão indicadas na

Tabela 14, e podem ser visualizadas no gráfico de processo da Figura 23. As taxas de elevação da temperatura e resfriamento foram respectivamente 3 °C/min e 5 °C/min. A

temperatura foi mantida em 98 °C por 60 minutos. O processo foi finalizado através de lavagem com água destilada na temperatura ambiente, seguida de neutralização com solução de ácido acético com 5 mL/L de concentração e lavagem novamente em temperatura ambiente. A secagem final foi realizada na mesma Rama modelo DH-e (Mathis) por 10 min a 60 °C, e as amostras enviadas para caracterização.

Figura 23 – Gráfico de processo – Redução dos íons metálicos; RB = 1:40.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Tabela 14 – Processo de formação das NPs de CuO e ZnO *in situ*, tecido plano 100% CO, RB = 1:40.

Etapa	Condições de processo
1	(a) NaOH 40 g/L; (b) Na ₂ CO ₃ 20 g/L; T = 95 °C; t = 60 min; pH = 13,3
2	Lavagem: T = 20 °C; t = 5 min
3	Neutralização: Ácido acético 5,0 mL/L; T = 20 °C; t = 5 min
4	Lavagem: T = 20 °C; t = 5 min
5	Secagem: T = 60 °C; t = 10 min

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Para determinação do aumento de massa provocado pela inserção de CuO e ZnO nas fibras de algodão, as amostras foram acondicionadas antes e depois do processo de inserção de acordo com a metodologia descrita no item 3.3.1.3.

3.2.3 Síntese e aplicação de MCT- β -CD em substrato têxtil 100% CO

A MCT- β -CD sintetizada para este estudo foi obtida pela reação de cloreto cianúrico com β -ciclodextrina (β -CD). De acordo com Yan et al. (2008), o cloreto cianúrico possui solubilidade baixa em água, da ordem de 49 mg/L à 298,15 K. Sua suspensão em água a 273,15 K é estável por cerca de 12 horas com uma taxa de hidrólise muito pequena, até que a temperatura atinja 283,15 K. O uso de NaOH neutraliza o ácido clorídrico formado e aumenta a taxa de hidrólise, como exemplo, em 60 minutos de reação a conversão aumenta de 6,5% em pH 7 para 69,4% em pH 9.

Para efeito de comparação, a solubilidade de β -CD é cerca de 18,5 g/L na temperatura ambiente e no caso da MCT- β -CD acima de 400 g/L (LIU et al., 2012).

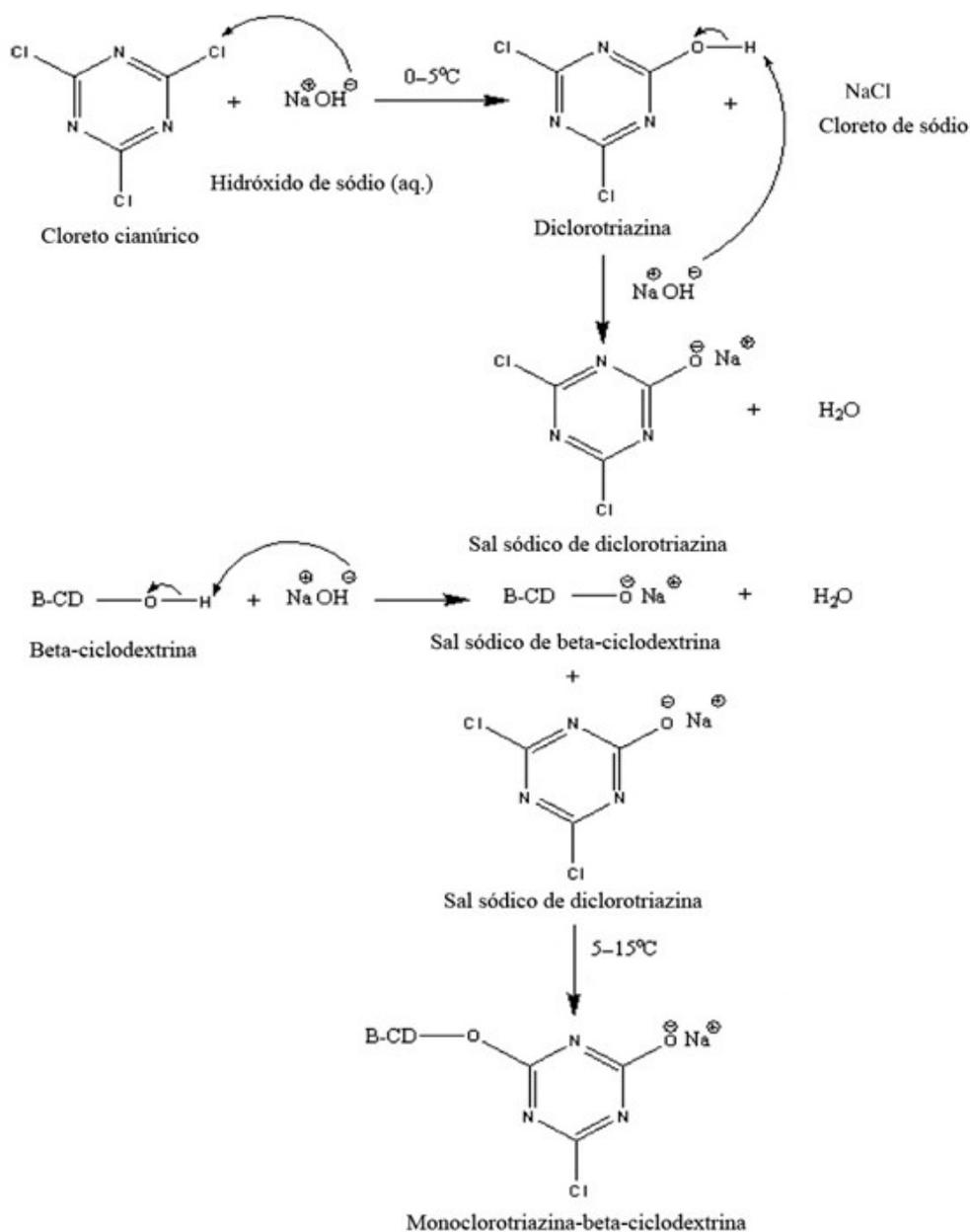
A fácil substituição dos átomos de cloro no cloreto cianúrico na presença de hidróxidos segue uma regra empírica, baseada na observação, em que a monossustituição ocorre abaixo ou em 273,15 K; a dissustituição na temperatura ambiente e a trissustituição acima de 333,15 K. Tornando este reagente útil na obtenção de 1,3,5 triazinas, mono, di e tri substituídas. No entanto, o padrão de substituição depende da estrutura do nucleófilo utilizado, seu caráter básico, fatores estéricos do substituinte presente no anel (triazina) e do solvente utilizado (BLOTNY, 2006).

Para a reação de síntese foi utilizado um balão de três bocas imerso em banho refrigerante de água e NaCl. Foram dispersos 30 mmol de cloreto cianúrico em 30 mL de água destilada na temperatura de 3 °C (esta fase pode ser realizada em uma faixa de 0 a 5 °C). Um volume de 12 mL de solução aquosa de NaOH 5 mol/L foi lentamente gotejada com a mistura em alta agitação (500 rpm). A temperatura foi mantida abaixo de 5 °C até que se obteve uma solução límpida de sal sódico de diclorotriazina. Esta solução foi mantida em agitação, e adicionou-se 10 mmol de β -CD ao meio reacional, com a temperatura mantida entre 8 e 10 °C (uma faixa de 5 a 15 °C seria recomendada) durante 90 minutos. Um precipitado branco foi formado após a adição de 20 mL de acetona. Uma alíquota de 10 mL de dimetilformamida foi utilizada para retirada do sal (subproduto da reação). Mais 20 mL de acetona foram acrescentados novamente para formação do precipitado final. O processo utilizado para a síntese dos materiais foi adaptado dos trabalhos de Liu et al. (2012) e Sricharussin et al. (2009). O esquema da reação pode ser observado na Figura 24.

O precipitado obtido foi seco em estufa com circulação de ar por 20 h na temperatura de 60 °C e posteriormente desagregado e enviado para caracterização. O rendimento da reação

foi calculado por um ensaio de solubilidade utilizando uma amostra do precipitado obtido em comparação com a CD original.

Figura 24 – Reação de síntese de MCT-β-CD.



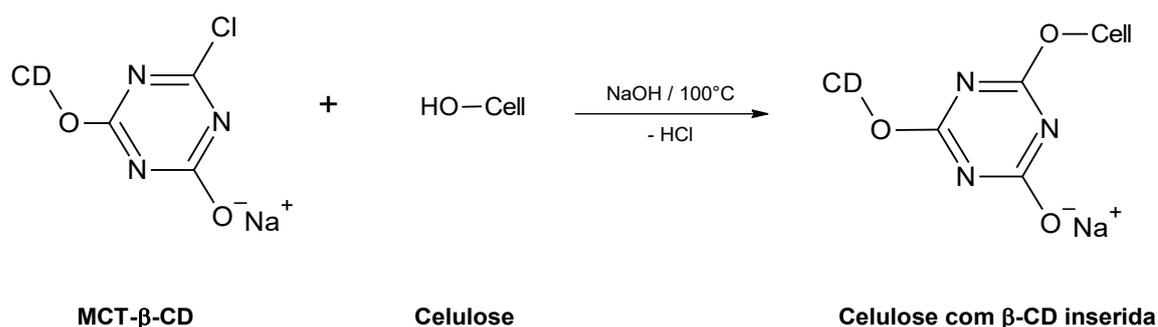
Fonte: Adaptado de Liu et al. (2012); Sricharussin et al. (2009).

Para realizar a inserção de MCT-β-CD nas fibras de algodão foi utilizada uma receita de uso comum na indústria têxtil, indicada para a aplicação de corantes reativos (SZEJTLI, 2003), cujo grupamento reativo é idêntico ao preparado neste trabalho.

A aplicação em substrato 100% CO foi realizada por impregnação em um foulard horizontal modelo TC 2060 da marca Texcontrol, utilizando duas soluções de 40 e 80 g/L de MCT- β -CD, e ambas contendo 4 g/L de NaOH e 30 g/L de Na₂CO₃ na temperatura ambiente; com retenção de 120% da massa da solução em relação à massa de substrato seca. As condições de impregnação foram: pressão de 20 psi ou 1,38 x 10⁵ Pa, velocidade de 20 m/min, imersão da amostra por 40 s na solução e três passadas entre os cilindros de impregnação.

Em seguida, as amostras foram secas em uma Rama modelo DH-e da Mathis operando sem tensão na temperatura de 100 °C e 120 °C por 6 minutos (KHANNA; CHAKRABORTY, 2017) para que fosse formada uma ligação covalente entre a MCT- β -CD e a celulose presente no material (WANG; CAI, 2008), de acordo com a reação da Figura 25. Para finalizar o processo foram realizadas na temperatura ambiente: uma lavagem com água destilada, neutralização com 2 mL/L de ácido acético PA e outra lavagem com água destilada; todas com 10 minutos de duração. Após o término do processo as amostras passaram por secagem em mesa horizontal na temperatura ambiente e foram encaminhadas para caracterização.

Figura 25 – Reação de inserção de MCT- β -CD nas cadeias celulósicas.



Fonte: Adaptado de Radu, Parteni e Ochiuz (2016).

3.3 PROCEDIMENTOS PARA AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Caracterização do material têxtil

Os ensaios de pré-tratamento foram avaliados quanto a: (i) espectroscopia UV-Visível; (ii) grau de alvura; (iii) absorção de água (hidrofilidade) no sentido do urdume e da

trama; (iv) gramatura; (v) título dos fios; (vi) densidade de fios e (vii) perda de massa. Para avaliação do processo de desengomagem foi determinado também o residual de amido no tecido e a perda de massa em cada grupo de fios (urdume e trama). Com as amostras de tecido foram determinados ainda: o ângulo de contato e tempo de umectação, e o grau de inserção de MCT- β -CD nas amostras. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento Têxtil, Laboratório de Controle de Qualidade Têxtil, ambos no IFSC Campus Jaraguá do Sul; e na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimento da UFSC.

3.3.1.1 Espectroscopia UV-Visível por reflectância difusa e grau de alvura

As curvas de reflectância e o grau de alvura (WI CIE [D65/10°]) foram obtidas em um espectrofotômetro UltraScan VIS da HunterLab do Laboratório de Controle de Qualidade Têxtil do IFSC, utilizando amostras dobradas em 8 camadas, uma abertura de 9,5 mm e cerâmica branca como padrão de calibração, de acordo com o Procedimento de Avaliação 6-2008 da AATCC. O espectrofotômetro utilizado trabalha em regime de iluminação difusa e possui geometria d/8°. Os dados foram tratados pelos softwares EasyMatch QC v. 2.1 e OriginPro 9.5.

Karmakar (1999) conforme citado por Piccoli (2014) indica que um grau de alvura de 50 a 55 CIE [D65/10°] é considerado adequado no caso de um pré-alveamento e normalmente utilizado para o tingimento de cores claras.

Para as amostras do tecido original e desengomado foram reportadas as médias obtidas em cinco amostras, com 10 leituras em cada amostra variando a posição e orientação de leitura. No pré-alveamento, os ensaios foram executados em triplicata com 5 leituras em diferentes orientações e posições para cada amostra.

3.3.1.2 Hidrofilidade (tempo de umectação e capilaridade)

Os ensaios foram realizados por dois métodos. O primeiro de acordo com a norma brasileira NBR 13.000:1993 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que utiliza o método de gotejamento de uma solução de corante direto em água destilada de uma distância de 40 mm da amostra, avaliando o tempo que a gota leva para ser absorvida pelo tecido até que a reflexão especular desapareça. Foram feitas cinco medições em posições

diferentes de cada amostra utilizando um cronômetro e reportadas as correspondentes médias (REHMAN et al., 2015). Um tempo de absorção de cinco segundos ou menos indica um tecido com boa hidrofiliabilidade (JOSHI et al., 2013).

E o segundo, usando a metodologia por capilaridade adaptada da norma japonesa JIS-L 1907:2004, usando amostras em triplicata de dimensões 30 mm x 150 mm no sentido da trama e do urdume do tecido. Foi utilizada uma solução de corante direto vermelho na concentração de 0,05%, sendo reportada a altura da coluna de água a cada minuto, durante os 10 minutos de ensaio exigidos pela norma. Cerca de 1,0 cm da amostra foi deixada imersa na solução (HALIM; ZHOU, 2018). Um tecido após o pré-tratamento deve apresentar um desempenho de 5 a 9 cm, resultados abaixo de 5 cm são considerados inadequados (KARMAKAR, 1999).

Os valores de capilaridade obtidos foram analisados por regressão não linear usando a função $y = a x^{1/2} + b$ para verificar sua adequação ao modelo de capilaridade disponível na literatura (DAS et al., 2008; ZHU et al., 2015).

Para avaliar estatisticamente os resultados, um índice denominado hidrofiliabilidade média foi calculado para cada amostra, computando a média aritmética dos valores de hidrofiliabilidade do urdume e da trama.

3.3.1.3 Avaliação da perda de massa

Foi utilizada uma estufa com circulação de ar para secagem das amostras, com a perda de massa sendo obtida pela diferença de massa das amostras antes e depois de cada processo. A secagem foi realizada a 105 °C durante 3 horas com resfriamento em dessecador antes de efetuar a pesagem e o valor foi obtido pela Equação 10 (ALY; MOUSTAFA; HEBEISH, 2004; ALY; SAYED; ZAHRAN, 2010; ABDEL-HALIM; AL-DEYAB; ALFAIFI, 2014):

$$\% \text{ Perda de massa} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (10)$$

onde:

m_1 = massa antes do processo (g);

m_2 = massa depois do processo (g).

3.3.1.4 Densidade e título dos fios

A densidade de fios foi calculada a partir de cinco amostras retiradas ao longo da largura do tecido e a densidade de fios expressa em fios/cm foi obtida por contagem em lupa conta fios de acordo com a norma ABNT NBR 10588:2015. Nesta etapa, foram realizadas cinco medições em cada amostra e reportado a média aritmética.

A avaliação do título dos fios foi realizada pela adaptação da norma ABNT NBR 13.216:1994 utilizando cinco amostras de 8 x 8 cm. Os fios foram acondicionados da mesma forma que no item 3.2.4.3 e seu título tex calculado pela Equação 11, separadamente para os fios de urdume e trama.

$$T_{tex} = \frac{\text{massa dos fios [mg]}}{\text{comprimento da amostra [mm]}} \times 1000 \quad (11)$$

Sendo o título uma expressão da densidade linear dos fios, o mesmo foi utilizado para estimar a perda de massa dos fios de urdume e trama separadamente, bastando modificar a Equação 11 isolando a massa dos fios.

3.3.1.5 Avaliação da Gramatura (Gr)

Para o tecido cru e após a desengomagem foram retiradas cinco amostras ao longo da largura do tecido com 100 cm² de área através de um gabarito circular de acordo com a norma ABNT NBR 10.591:2008. A média aritmética foi reportada calculando-se a massa do tecido equivalente a uma área de 1 m². Para o tecido pré-alvejado foram preparadas amostras em triplicata de cada receita indicada no planejamento experimental no item 3.4 e o ensaio realizado de modo análogo.

3.3.1.6 Avaliação da alteração dimensional (E%)

Foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 10.320:1988 com modificações de acordo com o tamanho de amostra disponível. Sendo reportada a média aritmética no sentido do urdume e da trama, com o encolhimento da amostra sendo calculado pela Equação 12:

$$E\% = \frac{(c_f - c_i)}{c_i} \times 100 \quad (12)$$

onde, c_f corresponde às dimensões das amostras após o tratamento e c_i às dimensões iniciais. Um índice positivo deve ser considerado como alongamento ou estiramento do tecido e um índice negativo como encolhimento.

3.3.1.7 Residual de amido

A reação conhecida do amido com uma solução de iodeto de potássio e iodo, e sua correspondente cor violeta escura é frequentemente utilizada para verificar a presença de amido em artigos têxteis, sua avaliação qualitativa foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 13.350:2007 com pequenas adaptações. Na ausência de amido verifica-se uma cor amarela (cor original da solução), a qual se torna violeta à medida que a quantidade de amido aumenta.

Tabela 15 – Tecido cru: quantidade de amido residual em fios de urdume e no tecido 100% algodão

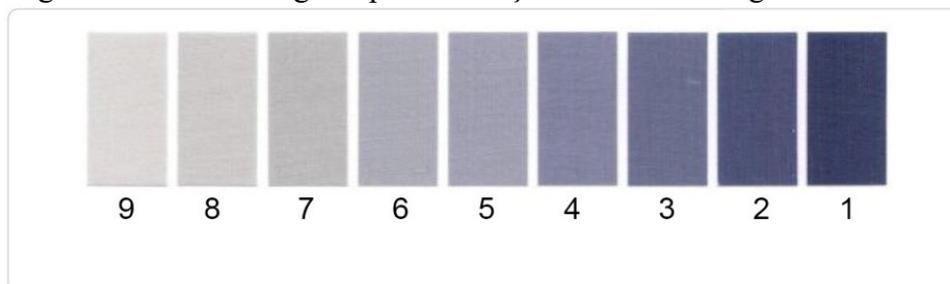
<i>Escada Tegewa</i>	<i>% Amido (fios de urdume)</i>	<i>% Amido (tecido)</i>
1	> 2,50	-
2	1,50 – 2,50	1,00
3	0,90 – 1,50	0,60
4	0,50 – 0,90	0,35
5	0,30 – 0,50	0,20
6	0,20 – 0,30	0,125
7	0,14 – 0,20	0,085
8	0,10 – 0,14	0,06
9	aprox. 0,08	0,04

Fonte: Adaptado de Deschler e Schmidt (1981).

Uma escala denominada Tegewa (Figura 26) estabelecida desde 1951, pode ser utilizada para avaliar quantidades baixas de amido no substrato têxtil (abaixo de 2,5%). Sendo que, a nota 9 é considerada a de menor amido residual, e a nota 1 corresponde a mais de 2,5% de amido residual. Na Tabela 15 encontram-se os valores de amido residual presentes no tecido e nos fios de urdume de acordo com a nota da escala Tegewa (ALY; SAYED;

ZAHARAN, 2010; DESCHLER; SCHMIDT, 1981; IMRAN et al., 2015; LEVENE; PROZAN, 1992; REHMAN et al., 2015).

Figura 26 – Escala Tegewa para avaliação de residual de goma de amido.



Fonte: Adaptado de Halim e Zhou (2018).

3.3.1.8 Ângulo de contato e tempo de umectação (absorção de água)

A avaliação do ângulo de contato como parâmetro para estimar a hidrofiliidade das amostras foi realizado em Goniômetro modelo Ramé-Hart 250 da Central de análises do EQA. Os resultados reportados foram obtidos pela média de 20 medições executadas em triplicata. As amostras foram preparadas em suporte de vidro para reduzir a rugosidade da superfície. Nas amostras com absorção praticamente instantânea, o ângulo de contato foi substituído pela estimativa do tempo de absorção (umectação) por captura de vídeo em 15 frames por segundo.

3.3.1.9 Grau de inserção de MCT-β-CD em substrato têxtil

A avaliação quantitativa da inserção de MCT-β-CD no substrato 100% CO por gravimetria foi realizada após condicionamento das amostras em estufa com circulação de ar. As amostras foram submetidas a um processo de secagem a 105 °C por três horas, antes e depois da aplicação de MCT-β-CD no substrato. Em seguida foi realizado o resfriamento em dessecador e pesagem. O processo foi repetido, sucessivamente, até que dois valores iguais foram encontrados. A eficiência do grau de inserção (GI) foi calculada pela Equação 13:

$$\% GI = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100 \quad (13)$$

onde, m_2 é a massa da amostra seca após o processo inserção de MCT- β -CD e m_1 é a massa da amostra seca original (tecido pré-alvejado); com a média obtida sendo reportada (ABDEL-HALIM et al., 2011; ABDEL-HALIM; AL-DEYAB; ALFAIFI, 2014; CAI et al., 2012; POPESCU; MURESAN; GRIGORIU, 2011; WANG; CAI, 2008).

3.3.2 Caracterização dos óxidos metálicos nanoestruturados

3.3.2.1 Grau de inserção dos óxidos metálicos no substrato têxtil

A avaliação quantitativa da inserção de óxido de cobre e óxido de zinco no substrato 100% CO foi realizada por gravimetria após condicionamento das amostras em estufa com circulação de ar. As amostras foram submetidas a um processo de secagem a 105 °C por três horas, antes e depois da síntese pelo processo *in situ* no substrato. Em seguida foi realizado o resfriamento em dessecador e pesagem. O processo foi repetido, sucessivamente, até que dois valores iguais foram encontrados. A eficiência do grau de inserção (GI_{Ox}) foi calculada pela Equação 14:

$$\% GI_{Ox} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100 \quad (14)$$

onde, m_2 é a massa da amostra seca após o processo inserção de CuO ou ZnO e m_1 é a massa da amostra seca original; com a média obtida sendo reportada (ABDEL-HALIM et al., 2011; ABDEL-HALIM; AL-DEYAB; ALFAIFI, 2014; CAI et al., 2012; POPESCU; MURESAN; GRIGORIU, 2011).

3.3.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliação do processo de preparação das amostras, inserção de MCT- β -CD e inserção dos óxidos metálicos nos tecidos 100% CO, foi utilizado um espectrômetro modelo Agilent Carry 660 com um acessório de reflectância total atenuada (ATR) horizontal (cristal ZnSe) da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. As amostras foram colocadas diretamente sobre o cristal e as medidas realizadas

pela média de 32 varreduras no intervalo 4000-650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} utilizando *background* de ar, ou seja, sem nada sobre o cristal (PEETS et al., 2017).

3.3.2.3 Difração de raios X (DRX)

Para caracterizar as fases cristalinas desenvolvidas no tecido 100% CO, pequenas amostras (na forma de quadrados com três cm de lado) retiradas dos tecidos antes e depois dos tratamentos foram submetidas a uma análise de difração de raios X no equipamento Rigaku Miniflex II situado no Nanotec da UFSC, operando com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. Foi utilizado um eletrodo de cobre como fonte de raios X ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os resultados foram obtidos com ângulo (2θ) variando de 5° à 70° , com passo angular de $0,05^\circ/\text{s}$ e comparados com padrões contidos no banco de dados ICDD.

3.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM-6390LV do LCME na UFSC, utilizando recobrimento das amostras com ouro e tensão de aceleração de 15 kV. As análises foram utilizadas para avaliar a superfície das fibras durante o processo de preparação do tecido 100% CO e na inserção de MCT- β -CD. Para avaliação da inserção de óxido de cobre e óxido de zinco no substrato têxtil foram utilizadas microfotografias da superfície das fibras e da sua seção transversal, utilizando análises de EDX para verificação da composição elementar das amostras.

3.3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para visualização no MET, as nanopartículas de ZnO e CuO foram extraídas das amostras preparadas com o substrato têxtil antes e depois da inserção de MCT- β -CD, por decantação da água utilizada na primeira lavagem do processo de síntese dos óxidos metálicos.

As amostras foram desagregadas utilizando isopropanol em banho de ultrassom por 30 minutos. Na sequência, uma alíquota foi gotejada em uma grade de cobre recoberta com película de carbono, modelo CF200-Cu. Após a secagem por 48 horas na temperatura

ambiente foram enviadas para análise no microscópio JEOL-JEM 1011 do LCME, operando com tensão de aceleração de 100 kV do LCME na UFSC.

As microfotografias obtidas foram tratadas no software ImageJ para determinação de sua morfologia. Para estimar o tamanho das nanopartículas utilizou-se o diâmetro de Feret que corresponde ao maior diâmetro obtido para cada partícula medindo-se a distância entre duas tangentes paralelas dispostas em lados opostos da projeção da mesma. Sendo reportado um histograma dos resultados obtidos.

3.3.2.6 *Análise termogravimétrica (TG e DTG)*

Os ensaios foram realizados em um Analisador Térmico Simultâneo NETZSCH STA 449 F3 do LCP na UFSC, na faixa de 25 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, suporte de amostra de platina e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min. As amostras foram avaliadas utilizando suas respectivas curvas de variação de massa em relação a temperatura (análise termogravimétrica - TG) e sua derivada de primeira ordem (DTG).

3.3.2.7 *Espectroscopia UV-Visível por transmitância difusa*

Essa análise foi realizada para quantificar a transmitância das amostras à radiação ultravioleta e estimar a proteção UV obtida após a funcionalização dos tecidos 100% CO com MCT- β -CD e inserção de óxido de cobre ou óxido de zinco. Os resultados foram obtidos em um espectrofotômetro PERKINELMER modelo Lambda 45 equipado com uma esfera de integração, situado na Central de Análises do EQA na UFSC. As amostras foram cortadas no tamanho do suporte (cerca de 3,0 x 3,0 cm), colocadas na entrada da porta de transmissão da esfera de integração e as medidas foram realizadas de acordo com a norma AATCC 183-2004 para amostras secas, girando a amostra em ângulo de 45° entre cada medição. São reportados os espectros de transmitância percentual na região UV-A e UV-B obtidos por varredura entre os comprimentos de onda de 280 a 400 nm, considerando a média obtida para cada amostra.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um planejamento experimental 2^3 com um ponto central foi proposto com o objetivo de determinar o melhor processo de pré-alveijamento, variando a concentração de H_2O_2 entre

1,0 e 2,0% spm; a concentração de detergente de 0,5 a 1,0 mL/L; e o tempo de processo entre 15 e 30 minutos, de acordo com a Tabela 16.

Tabela 16 – Níveis dos parâmetros utilizados para avaliar os resultados do pré-tratamento e determinação do grau de alvura, hidrofiliidade e perda de massa.

Fator	Parâmetros	-1	0	+1
1	Concentração de H ₂ O ₂ (% spm)	1,0	1,5	2,0
2	Concentração de detergente (mL/L)	0,5	0,75	1,0
3	Tempo (min)	15,0	22,5	30,0

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Na Tabela 17, está apresentado o planejamento fatorial 2³ completo com um ponto central que foi proposto. Os experimentos foram replicados três vezes exigindo um total de 27 ensaios. Os valores utilizados para os níveis mínimo (-1) e máximo (+1) foram estipulados de acordo com processos similares encontrados na literatura disponível e descritos no item 3.2.1.2.

Tabela 17 – Planejamento experimental 2³ utilizado para avaliar a influência dos parâmetros de concentração de H₂O₂, concentração de detergente e tempo de processo, nos resultados de pré-alveamento.

Amostras	Fatores		
	1 H ₂ O ₂ (% spm)	2 Deter (mL/L)	3 Tempo (min)
B _I	1,0 (-1)	0,5 (-1)	15 (-1)
B _{II}	2,0 (1)	0,5 (-1)	15 (-1)
B _{III}	1,0 (-1)	1,0 (1)	15 (-1)
B _{IV}	2,0 (1)	1,0 (1)	15 (-1)
B _V	1,0 (-1)	0,5 (-1)	30 (1)
B _{VI}	2,0 (1)	0,5 (-1)	30 (1)
B _{VII}	1,0 (-1)	1,0 (1)	30 (1)
B _{VIII}	2,0 (1)	1,0 (1)	30 (1)
B _{PC}	1,5 (0)	0,75 (0)	22,5 (0)

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Este estudo se faz necessário em função da sensibilidade dos resultados do pré-tratamento aos parâmetros de construção dos tecidos planos (título, torção e densidade dos fios). O nível de significância de 5% foi adotado para as análises estatísticas (ANOVA) realizadas neste trabalho.

Com os resultados obtidos de grau de alvura, hidrofiliidade média (capilaridade) e perda de massa, a seleção do processo de pré-tratamento foi realizada utilizando a função de desejabilidade do software Statistica versão 10 (StatSoft). Esta metodologia normaliza os resultados obtidos para cada variável de resposta entre zero e um, com a unidade representando o valor mais aceitável, assim é possível avaliar simultaneamente todas as respostas obtidas pelos experimentos.

Esta abordagem matemática foi desenvolvida para resolver um problema comum no desenvolvimento de produtos onde uma combinação de propriedades desejáveis para um produto precisa ser obtida pela seleção de um conjunto de variáveis de processo. Cada variável de resposta é transformada em uma função de desejabilidade individual de acordo com a Equação 15:

$$d = \begin{cases} 0, & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s, & \text{se } L \leq y \leq T \\ 1, & \text{se } y > T \end{cases} \quad (15)$$

onde y é o valor da variável de resposta, L é o menor valor aceitável para a variável de resposta, T é o valor máximo desejado e, s é um fator de peso escolhido para efetuar a análise (para uma função de desejabilidade linear este fator é igual a 1,0). A função de desejabilidade global é calculada pela média geométrica das funções individuais (LIMA et al., 2018; KHODADOUST e HADJMOHAMMADI, 2011; DERRINGER e SUICH, 1980).

Para este trabalho foi utilizada a função de desejabilidade linear, com valores aceitáveis e desejados de acordo com os valores de máximo e mínimo de cada variável de resposta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a metodologia desenvolvida no capítulo 3, neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos no pré-tratamento das amostras 100% CO e do planejamento experimental para seleção da receita de pré-alveamento. Em seguida são apresentados os resultados da caracterização realizada durante o processo de pré-tratamento. Os resultados obtidos na funcionalização com MCT- β -CD e na caracterização das amostras são apresentados na terceira parte deste capítulo. O grau de inserção dos óxidos metálicos e a caracterização dos materiais desenvolvidos no substrato 100% CO e nas amostras funcionalizadas são apresentados e discutidos na quarta parte. Logo após, os resultados da avaliação de proteção UV são apresentados no encerramento.

4.1 SELEÇÃO DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DO TECIDO 100% CO

Inicialmente o substrato de algodão foi submetido ao processo de preparação convencional: (i) desengomagem e, (ii) cozinhamento/ alveamento (pré-alveamento). Durante esses processos a retirada da goma (amido) na etapa (i) e das substâncias não celulósicas durante a etapa (ii) modificaram consideravelmente as propriedades físicas e químicas do tecido. Após, o pré-tratamento convencional é natural que o tecido apresente uma pronunciada perda de massa pela retirada das substâncias solúveis nas condições de tratamento e dos compostos que tornam as fibras naturais hidrofóbicas, além do amido adicionado aos fios de urdume antes da tecelagem. Ao mesmo tempo, ocorre um aumento de hidrofiliabilidade e as amostras se aproximam da cor branca.

4.1.1 Gramatura e alteração dimensional do tecido 100% CO

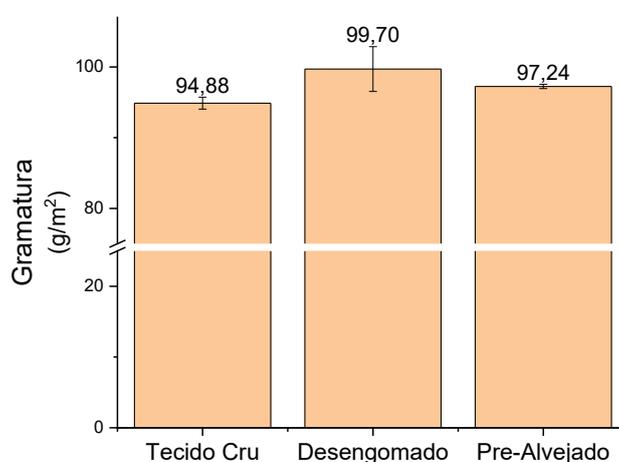
O tecido de algodão submetido ao tratamento químico apresentou modificações em suas propriedades físicas. De acordo com o relatado na literatura, após a desengomagem espera-se a remoção completa de goma de amido utilizada na fabricação do tecido e, durante o pré-alveamento a retirada do material não celulósico das fibras (ALY; SAYED; ZAHNAN, 2010). Assim, a perda de massa seria o maior efeito esperado durante o tratamento químico, no entanto uma grande alteração dimensional (encolhimento) deve ocorrer também pelo contato do tecido com a água e os compostos químicos presentes no tratamento. Estes dois

efeitos combinados seriam assim responsáveis pela gramatura final do tecido considerado pré-alvejado e pronto para receber o tingimento no processo convencional.

As análises indicaram uma alteração dimensional do tecido de $E\% = -6,3\%$ na direção do urdume e $E\% = -3,9\%$ na direção da trama durante o processo de desengomagem. Conforme pode ser visualizado na Figura 27, apesar da retirada da goma de amido, com o encolhimento observado a gramatura aumentou ($99,7 \text{ g/m}^2$). Durante o processo de pré-alvejamento a alteração dimensional média observada nas amostras foi: $E\% = -2,2$ e $E\% = -0,8\%$, respectivamente na direção do urdume e da trama. Assim a perda de massa resultante do tratamento químico pode ser observada apenas parcialmente pela diminuição da gramatura do tecido para cerca de $97,2 \text{ g/m}^2$.

Os valores obtidos para a gramatura durante o processo de preparação do tecido podem ser visualizados também na Tabela 18.

Figura 27 – Evolução da gramatura durante o tratamento químico e respectivos intervalos de confiança de 95%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.1.2 Residual de amido, título e densidade dos fios

Com a retirada da goma de amido apenas nos fios de urdume houve alteração da massa por unidade linear dos fios (título), assim pode-se observar na Tabela 18 a redução pronunciada do título destes fios durante a desengomagem (cerca de $8,9\%$) e o pequeno aumento do título dos fios de trama (cerca de $1,5\%$), provocado pela alteração dimensional.

De acordo com Mather e Wardman (2015) é possível acrescentar até 20% do peso dos fios em goma de amido durante o processo de engomagem. Como o tecido utilizado foi construído com fios finos, a capacidade de retenção de goma seria menor. Acredita-se que a remoção de cerca de 10% do peso dos fios de urdume corresponda à remoção total da goma de amido.

De acordo com a literatura, para evitar degradação da celulose das fibras de algodão o processo enzimático de desengomagem deve ser realizado até o estágio de formação de dextrina solúvel, impedindo-se a continuação da reação de hidrólise que pode ocorrer até a formação de maltose e por último de α -glicose (CLARK, 2011).

O residual de amido das amostras após o processo de preparação foi estimado pela escala *Tegewa*, conforme indicado na metodologia, utilizando uma solução de iodo e iodeto de potássio. Sendo que, a cor resultante formada pelo contato do tecido desengomado com a solução foi fortemente amarelada, não demonstrando nenhuma alteração na cor da solução, correspondendo assim a um percentual de amido residual inferior a 0,04% no tecido (nota 9). Este resultado indica que as condições de processamento utilizadas foram adequadas para a remoção completa da goma de amido.

No processo de pré-alveamento, pode-se observar uma pequena redução do título tanto nos fios de urdume quanto nos fios de trama (Tabela 18), conforme descrito na revisão bibliográfica, provocada pela remoção do material não celulósico das fibras de algodão. Parte deste efeito foi compensado pelo encolhimento observado durante o processo de pré-alveamento, mas a diminuição do título e a perda de massa foi semelhante nos dois tipos de fios.

Os resultados de alteração dimensional citados provocaram o aumento da densidade dos fios de urdume e trama durante o processo de tratamento. Os resultados foram coerentes, uma vez que o tecido sofrendo encolhimento provoca o aumento da densidade dos seus fios. Ao final do processo de pré-tratamento os valores de densidade de urdume e trama são praticamente equivalentes. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18 – Propriedades físicas do tecido 100% CO durante o pré-tratamento e respectivos intervalos de confiança de 95%.

Tecido Cru					
	N	Média	DP	IC (LI)	IC (LS)
D_{Urd} (fios/cm)	5	23,80	0,4472	23,24	24,36
D_{Tr} (fios/cm)	5	22,60	0,5477	21,92	23,28
T_{Urd} (tex)	5	20,28	0,1572	20,08	20,47
T_{Tr} (tex)	5	18,62	0,2276	18,33	18,90
Gr (g/m²)	5	94,88	0,6797	94,04	95,72
Tecido Desengomado					
	N	Média	DP	IC (LI)	IC (LS)
D_{Urd} (fios/cm)	5	25,40	0,8944	24,29	26,51
D_{Tr} (fios/cm)	5	24,00	0,0000	24,00	24,00
T_{Urd} (tex)	5	18,47	0,4430	17,92	19,02
T_{Tr} (tex)	5	18,84	0,2762	18,50	19,19
Gr (g/m²)	5	99,70	2,5534	96,53	102,87
Tecido Pré-Alvejado					
	N	Média	DP	IC (LI)	IC (LS)
D_{Urd} (fios/cm)	5	25,20	0,4472	24,64	25,76
D_{Tr} (fios/cm)	5	24,80	0,4472	24,24	25,36
T_{Urd} (tex)	5	18,17	0,2336	17,88	18,46
T_{Tr} (tex)	5	18,44	0,3542	18,00	18,88
Gr (g/m²)	27*	97,24	0,7572	96,94	97,54

Legenda: D = densidade; T = título do fio; Urd = fio de urdume; Tr = fio de trama; Gr = massa por metro quadrado.

DP = Desvio padrão; IC = Intervalo de confiança da média; LI = Limite inferior; LS = Limite superior; Nível de Confiança = 95%.

* Foram utilizadas todas as 27 amostras para estimar a gramatura do tecido pré-alvejado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.1.3 Resultados de espectroscopia UV-Visível por reflectância difusa e grau de alvura

As análises de espectroscopia por reflectância difusa permitiram avaliar as curvas de reflectância e o grau de alvura (WI CIE) dos tecidos durante o processo de preparação, permitindo mensurar a cor, grau de alvura e suas alterações durante os processos de desengomagem e pré-alvejamento. Na Tabela 19 são apresentados os resultados obtidos para o tecido cru, tecido desengomado e tecido pré-alvejado, de acordo com o planejamento fatorial completo 2³ com ponto central especificado na metodologia e seus desvios padrões respectivos.

Tabela 19 – Grau de alvura obtido para as amostras 100% CO durante o processo de pré-tratamento realizado de acordo com o planejamento experimental.

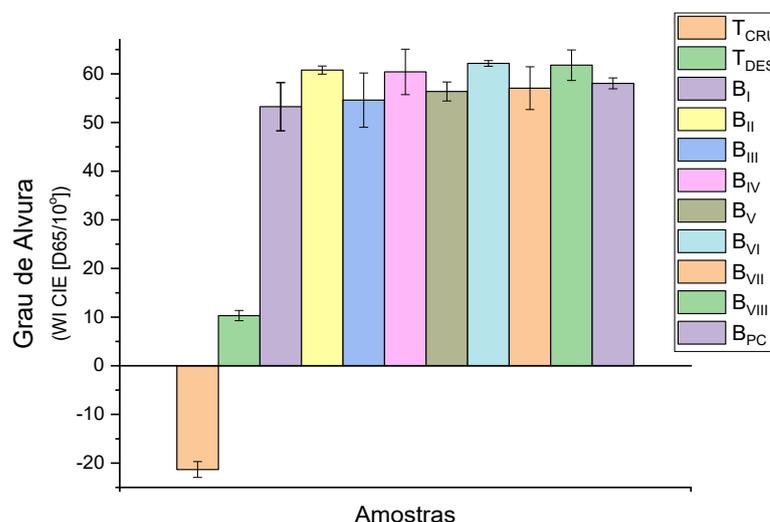
Amostras	N	Grau de alvura (WI CIE [D65/10°])	
		Média	DP
Tec. Cru	5	-21,32	1,3006
Tec. Des.	5	10,31	0,8516
B_I	3	53,25	1,9965
B_{II}	3	60,77	0,3365
B_{III}	3	54,61	2,2478
B_{IV}	3	60,41	1,8800
B_V	3	56,39	0,7839
B_{VI}	3	62,15	0,2329
B_{VII}	3	57,06	1,7687
B_{VIII}	3	61,79	1,2630
B_{PC}	3	58,06	0,4479

Legenda: DP = Desvio padrão.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Na Figura 28 estão representados os graus de alvura obtidos com intervalos de confiança de 95%. Observa-se um aumento pronunciado no grau de alvura apenas com o processo de desengomagem com uma variação no índice (WI CIE) de -21,3 para 10,3; uma melhora visível, mas insuficiente para um processo de tingimento de cores claras onde um resultado superior a 50 seria indicado. Dessa forma, se torna necessário realizar um processo de pré-alveamento para conseguir um grau de alvura adequado.

Figura 28 – Grau de alvura avaliado durante o tratamento químico do tecido, com intervalos de confiança de 95%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Após o processo de pré-alveamento, o grau de alvura observado foi superior a 50 em todos os tratamentos realizados (Figura 28), e atingiu um ponto máximo de 62,2 ao se utilizar a maior quantidade de peróxido (2,0% spm) combinado com mais tempo de processo (30 min) e utilizando uma quantidade de 0,5 mL/L de detergente (amostra B_{VI}). O aumento da quantidade de detergente para 1,0 mL/L (amostra B_{VIII}) apresentou média um pouco inferior 61,8; mas equivalente a amostra B_{VI}. Estes valores de grau de alvura estão de acordo com os obtidos por Miah et al. (2016) e, Halim e Zhou (2018).

4.1.3.1 Análise de variância do grau de alvura

Observando as amostras pares e ímpares na Figura 28, pode-se notar a dependência do grau de alvura com a concentração de H₂O₂ utilizada no processo de tratamento. Para evidenciar estatisticamente a relação do grau de alvura com os fatores: concentração de H₂O₂, concentração de detergente e tempo de processo; foi realizada uma análise de variância (ANOVA), cujos resultados podem ser visualizados na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultado da ANOVA do grau de alvura (WI CIE [D65/10°]) para os tecidos pré-alvejados.

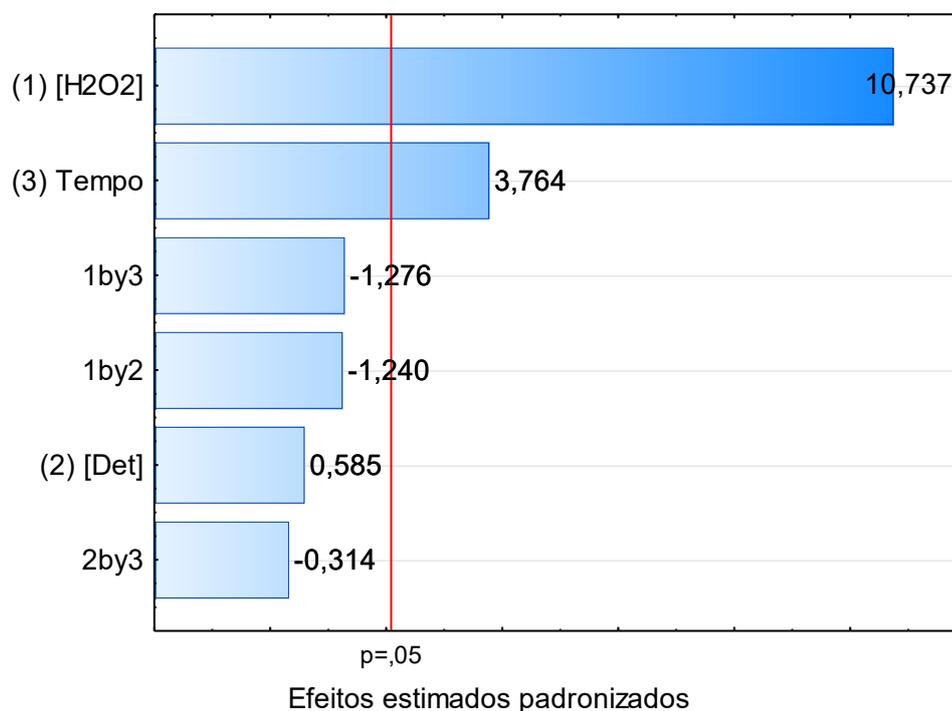
	SQ	GL	QM	F	p
(1) [H₂O₂]	212,71	1	212,71	115,279	> 0,0001
(2) [Det]	0,63	1	0,63	0,342	0,5654
(3) Tempo	26,15	1	26,15	14,170	0,0012
(1) e (2)	2,84	1	2,84	1,537	0,2294
(1) e (3)	3,00	1	3,00	1,628	0,2166
(2) e (3)	0,18	1	0,18	0,099	0,7567
Erro	36,90	20	1,85		
Total	282,41	26			

SQ = Soma dos Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio.
 $R^2 = 0,86933$; R^2 ajustado = 0,83012.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Comparando o valor p obtido para os efeitos: concentração de H₂O₂ e tempo de processo, com o nível de significância utilizado na ANOVA da Tabela 20, e observando os valores dos efeitos e o sinal positivo dos mesmos no gráfico de Pareto da Figura 29 pode-se afirmar que estes efeitos são estatisticamente significativos e que o aumento dos valores destas variáveis, dentro dos limites estudados, corresponde ao aumento do grau de alvura obtido. O coeficiente de determinação observado, $R^2 = 0,8693$ também indica uma forte correlação entre a variável de resposta e os fatores utilizados no experimento. Como comparação Fillat et al. (2010) encontraram um coeficiente de determinação, $R^2 = 0,74$; em um experimento fatorial similar usando a técnica de espectroscopia por reflectância difusa.

Figura 29 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados (valor absoluto) sobre o grau de alvura WI CIE [D65/10°].



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A concentração de detergente não é estatisticamente significativa neste trabalho, provavelmente porque neste tipo de processo se utiliza uma concentração acima da concentração micelar crítica. Outro fator a ser considerado seria a irrelevância do uso deste detergente sobre a cor dos pigmentos naturais presentes nas fibras de algodão e assim não interferindo no grau de alvura obtido.

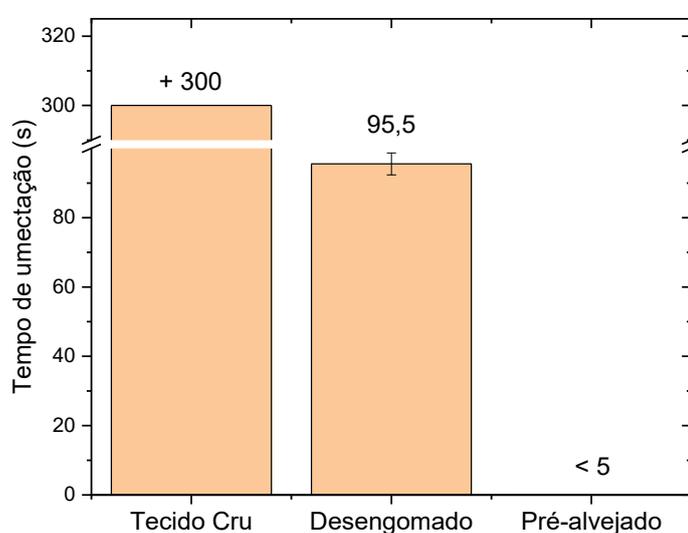
De maneira geral, quanto maior a concentração do agente oxidante e o tempo de processo, maior seria o grau de alvura obtido, no entanto, deve-se observar que isto provocaria uma maior degradação das cadeias celulósicas tornando essa abordagem ineficiente do ponto de vista industrial.

4.1.4 Hidrofilidade das amostras 100% CO (urdume e trama)

Os resultados de tempo de umectação obtidos pelo método indicado na norma NBR 13.000:1993 (Figura 30) demonstraram claramente que o tecido no estado inicial não possui absorção de água mensurável na janela de tempo do ensaio. Após a desengomagem uma média de 95,5 segundos de tempo de umectação foi obtida, com a formação de uma mancha

de corante quase na forma de um losango. De acordo com Halilm e Zhou (2018), além do tempo de ensaio, o formato da mancha durante a absorção deve ser circular para indicar um bom resultado. Após o pré-alvejamento, a absorção de água (tempo de umectação) de todas as amostras, de acordo com o planejamento experimental, foi praticamente instantânea com formação de uma mancha circular em todas as amostras testadas.

Figura 30 – Tempo médio de umectação das amostras 100% CO durante o processo de pré-tratamento, obtido pelo método de gotejamento e respectivos intervalos de confiança de 95%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Os ensaios de hidrofiliidade pelo método de capilaridade foram realizados para se obter maiores informações sobre as propriedades de absorção de água das amostras durante o processo de pré-tratamento. Neste caso, quando se trabalha com tecidos planos se exige a medição no sentido do urdume e da trama e os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 21 e na Figura 31, que mostram os resultados após 10 minutos de teste, de acordo com a norma utilizada. As amostras de tecido cru não demonstraram nenhuma absorção da solução de corante, e ficou evidente que o processo de pré-alvejamento praticamente multiplica por dois os resultados obtidos pelo tecido desengomado. De maneira geral, os fios de trama apresentaram um resultado ligeiramente melhor do que os fios de urdume. Acredita-se que a torção maior aplicada aos fios de urdume durante o processo de fabricação seja responsável por essa diferença.

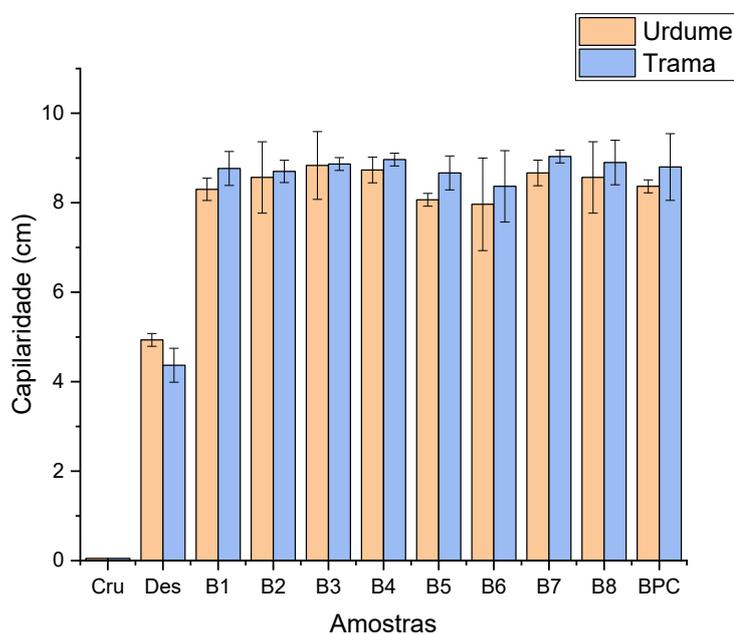
Tabela 21 – Resultados de hidrofilidade do tecido 100% CO no sentido do urdume, trama e média, durante o processo de pré-tratamento, com respectivos desvios-padrões.

Amostras	N	Hidrofilidade Urdume (cm)		Hidrofilidade Trama (cm)		Hidrofilidade Média (cm)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP
Tec. Cru	3	0	-	0	-	0	-
Tec. Des.	3	4,93	0,058	4,37	0,153	4,65	0,087
B _I	3	8,30	0,100	8,77	0,153	8,53	0,029
B _{II}	3	8,57	0,322	8,70	0,100	8,63	0,161
B _{III}	3	8,83	0,306	8,87	0,058	8,85	0,150
B _{IV}	3	8,73	0,116	8,97	0,058	8,85	0,050
B _V	3	8,07	0,058	8,67	0,153	8,37	0,104
B _{VI}	3	7,97	0,416	8,37	0,322	8,17	0,247
B _{VII}	3	8,67	0,116	9,03	0,058	8,85	0,087
B _{VIII}	3	8,57	0,322	8,90	0,200	8,73	0,247
B _{PC}	3	8,37	0,058	8,80	0,300	8,58	0,126

Legenda: DP = Desvio padrão.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Figura 31 – Absorção de água das amostras 100% CO pelo método de capilaridade, intervalos de confiança de 95%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

No tecido desengomado, ocorreu o fenômeno inverso, com um resultado melhor sendo obtido pelos fios de urdume. A aplicação de uma goma de amido influencia diretamente o atrito sofrido pelos fios no processo de tecelagem, acredita-se que mesmo após a retirada da

mesma na desengomagem, os fios de urdume tenham uma superfície mais lisa e menos pilosa do que os fios de trama facilitando a ascensão capilar.

Uma altura de coluna da ordem de 8,5 cm foi considerada muito boa em comparação com os resultados obtidos por Halim e Zhou (2018) em torno de 4,2 cm para o tecido pré-alvejado, no entanto uma comparação perfeita não seria possível, pois dificilmente a mesma combinação de estrutura de tecido e processo de pré-alvejamento se encontra presente na literatura. De acordo com Karmakar (1999), valores entre 5 e 9 cm seriam considerados suficientes para os processos químicos subsequentes, indicando que apenas o processo de desengomagem realizado promoveria uma hidrofiliade inadequada. No entanto, após o processo de pré-alvejamento todas as amostras obtiveram bons resultados. Valores próximos de capilaridade nas duas direções são um indicativo de bom resultado do processo de pré-alvejamento e das propriedades de absorção homogêneas do tecido, importante para os processos industriais.

A avaliação dos resultados de capilaridade ao longo do tempo por regressão não linear usando a função $y = a x^{1/2} + b$ indicam forte adequação dos resultados ao modelo citado na literatura (DAS et al., 2008; ZHU et al., 2015). Todos os coeficientes de determinação (R^2) obtidos apresentam valores igual ou maior que 0,9958. Na Tabela 22 pode-se visualizar os coeficientes de determinação (R^2) e os coeficientes a e b obtidos para todas as amostras. Dessa forma, considera-se que os processos de tratamento utilizados foram adequados e os resultados de hidrofiliade obtidos foram coerentes com os reportados na literatura e equivalentes aos processos utilizados industrialmente.

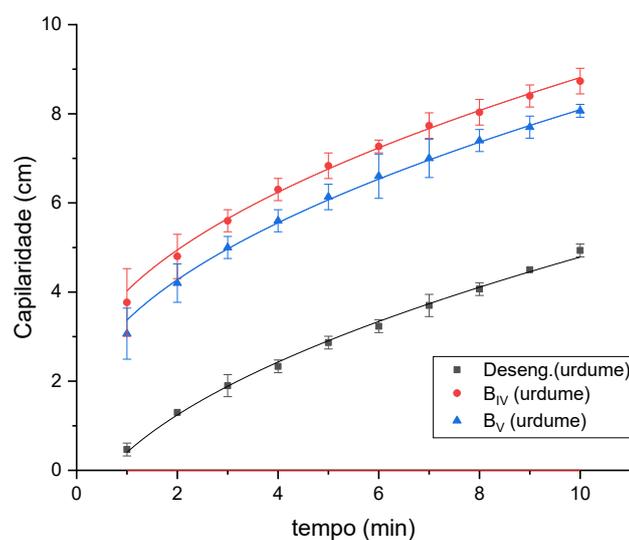
Tabela 22 – Coeficientes de determinação e parâmetros de modelagem da capilaridade pela função $y = a x^{1/2} + b$.

	Urdume			Trama		
	R^2	a	b	R^2	a	b
Tec. Des.	0,9969	2,026	-1,622	0,9979	1,845	-1,525
B_I	0,9980	2,299	1,148	0,9985	2,379	1,325
B_{II}	0,9976	2,307	1,366	0,9976	2,358	1,381
B_{III}	0,9967	2,441	1,228	0,9980	2,362	1,462
B_{IV}	0,9970	2,290	1,601	0,9967	2,437	1,398
B_V	0,9969	2,274	0,966	0,9975	2,380	1,266
B_{VI}	0,9968	2,113	1,379	0,9961	2,169	1,630
B_{VII}	0,9967	2,352	1,371	0,9977	2,480	1,318
B_{VIII}	0,9960	2,324	1,302	0,9973	2,333	1,622
B_{PC}	0,9974	2,260	1,305	0,9958	2,428	1,284

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

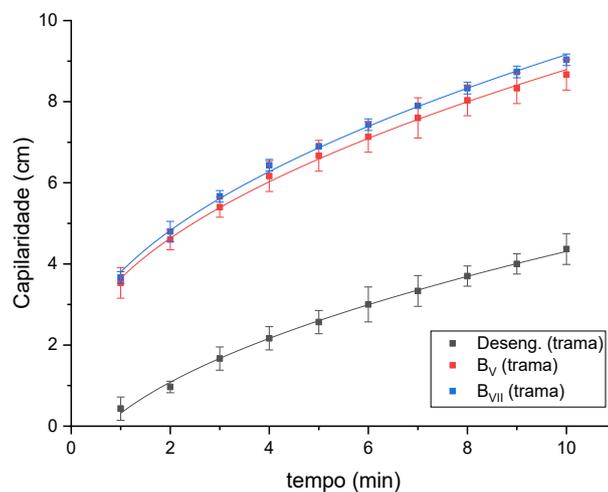
Como os resultados de hidrofiliidade são bastante próximos entre as amostras, para facilitar a visualização algumas amostras do tecido pré-alvejado em comparação com os resultados do tecido desengomado e suas curvas de regressão, são apresentados em função do tempo na Figura 32 para os fios de urdume e, na Figura 33 para os fios de trama.

Figura 32 – Absorção de água por capilaridade no sentido do urdume, amostra desengomada e pré-alvejada (BIV e BV), com intervalos de confiança de 95%; e curvas de regressão do tipo $y = a x^{1/2} + b$ obtidas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Figura 33 – Absorção de água por capilaridade no sentido da trama, amostra desengomada e pré-alvejada (BV e BVII), com intervalos de confiança de 95%; e curvas de regressão do tipo $y = a x^{1/2} + b$ obtidas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.1.4.1 Análise de variância da hidrofiliidade média (capilaridade)

Para a análise de variância (ANOVA) da hidrofiliidade foram utilizados os valores de hidrofiliidade média reportados na Tabela 21, considerando assim um valor representativo para cada amostra de tecido 100% CO. Na Tabela 23, os resultados da análise indicam que os efeitos: concentração de detergente, tempo de processo e seu efeito combinado teriam significância estatística. O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,755$) foi considerado adequado em função das variações que ocorrem no processo de fabricação de artigos têxteis. Considerando que a concentração de NaOH e de detergente presentes na receita são os grandes responsáveis por promover a hidrofiliidade dos substratos têxteis, pois efetuam a remoção dos compostos não celulósicos das fibras de acordo com a fundamentação teórica deste trabalho, uma correlação de aproximadamente 75% entre os resultados de hidrofiliidade e a concentração utilizada de detergente indica a importância da seleção correta do mesmo para a efetividade do processo de pré-alveamento.

Tabela 23 – Resultados da ANOVA para a hidrofiliidade média dos tecidos pré-alvejados.

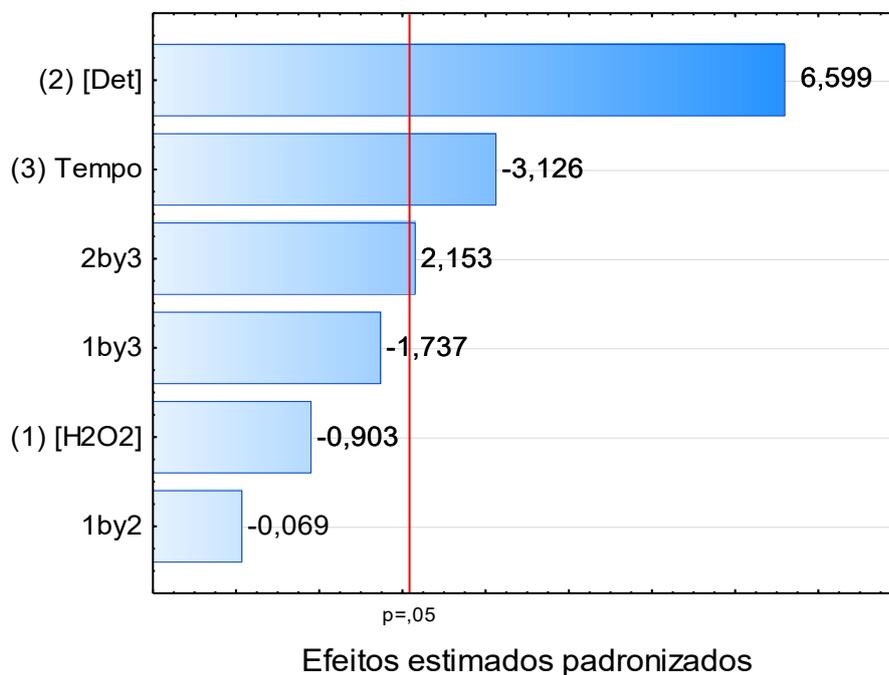
	SQ	GL	QM	F	p
(1) [H₂O₂]	0,0176	1	0,0176	0,815	0,3773
(2) [Det]	0,9401	1	0,9401	43,545	> 0,0001
(3) Tempo	0,2109	1	0,2109	9,771	0,0053
(1) e (2)	0,0001	1	0,0001	0,005	0,9453
(1) e (3)	0,0651	1	0,0651	3,016	0,0978
(2) e (3)	0,1001	1	0,1001	4,637	0,0437
Erro	0,4318	20	0,0216		
Total	1,7657	26			

SQ = Soma dos Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio.
 $R^2 = 0,75547$; R^2 ajustado = 0,68211.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Com o auxílio do gráfico de Pareto, Figura 34, observa-se que a concentração de detergente tem efeito positivo sobre a hidrofiliidade, assim como a interação do tempo de processo com a concentração de detergente. Conforme esperado a concentração de H₂O₂ contribui muito pouco para esta variável de resposta.

Figura 34 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados (valor absoluto) para a hidrofiliidade média por capilaridade.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.1.5 Perda de massa (%) das amostras 100% CO no processo de pré-tratamento

Pela diferença nos valores de gramatura entre o tecido cru e o tecido desengomado, a perda de massa média no processo de desengomagem foi estimada em 5,34%, e no processo de pré-alveijamento o valor médio obtido entre as amostras foi de 5,29%. Estes valores médios sugerem que durante o tratamento químico o tecido 100% CO perdeu 10,35% de sua massa. Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos por Halim e Zhou (2018) em torno de 12%; e com o trabalho de Nur, Hossain e Rahman (2016) utilizando diversos processos de preparação de tecidos em combinação ou não de processos de desengomagem, cozinhamento e alveijamento, os resultados de perda de massa ficaram em torno de 10 a 12% quando realizados na temperatura de 90 °C.

No trabalho de Aly, Moustafa e Hebeish (2004), que realizaram ensaios de cozinhamento e alveijamento em separado, com concentrações maiores de compostos químicos, mas em tecidos de construção mais leve (gramatura de 75 g/m²) em relação ao deste trabalho, a perda de massa observada foi de 4,9% no cozinhamento e 5,5% no

alveamento. Assim, a perda de massa observada e conseqüentemente o processo de pré-tratamento das amostras 100% CO foi julgado adequado.

Na Tabela 24 se encontram os valores de perda de massa obtidos para cada amostra de acordo com a metodologia empregada.

Tabela 24 – Percentuais de perda de massa obtidos para as amostras 100% CO durante o processo de pré-tratamento e respectivos desvios-padrões.

Amostras	N	Perda de massa (%)	
		Média	DP
Tec. Des.	5	5,34	-
B_I	3	5,21	0,8145
B_{II}	3	3,68	0,2478
B_{III}	3	5,31	0,6468
B_{IV}	3	5,01	1,0606
B_V	3	5,93	0,3410
B_{VI}	3	5,35	1,5476
B_{VII}	3	6,16	0,5170
B_{VIII}	3	5,92	0,0646
B_{PC}	3	5,04	0,9451

Legenda: DP = Desvio padrão.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Geralmente, a resistência de um polímero possui correlação positiva com sua massa molecular, principalmente, quando sua distribuição se torna mais estreita. No caso das fibras de algodão, sua estrutura complexa possui diferentes valores de grau de polimerização entre as paredes primária e secundária, com valores muito maiores para a segunda e, além disso, uma menor distribuição da massa molecular. A parede primária ao contrário possui um menor valor médio do grau de polimerização e maior variação, de acordo com a variedade de algodão em estudo. Em experimentos realizados previamente, a correlação entre o grau de polimerização médio e a resistência das fibras é positiva, mas seria responsável por explicar apenas cerca de 38% dos resultados de resistência à tração das fibras (LEWIN, 2007).

Assim, neste trabalho a perda de massa foi utilizada para avaliar a extensão da retirada de compostos não celulósicos, e indiretamente a degradação das fibras de algodão durante o pré-tratamento.

4.1.5.1 Análise de variância da perda de massa (%) no processo de pré-alvejamento

A Tabela 25 apresenta os resultados da ANOVA da perda de massa percentual e a Figura 35 o gráfico de Pareto correspondente, indicando que o tempo de processo seria o único fator de significância estatística. No entanto, observando o gráfico de Pareto deve-se considerar também a concentração de H_2O_2 como um efeito com significância marginal. O valor p obtido nesse caso seria muito próximo do nível de significância utilizado neste trabalho e esse fator deveria ser considerado estatisticamente significativo. A alteração de pH pela interação entre H_2O_2 e NaOH presentes no processo de alvejamento seria responsável pela correlação negativa.

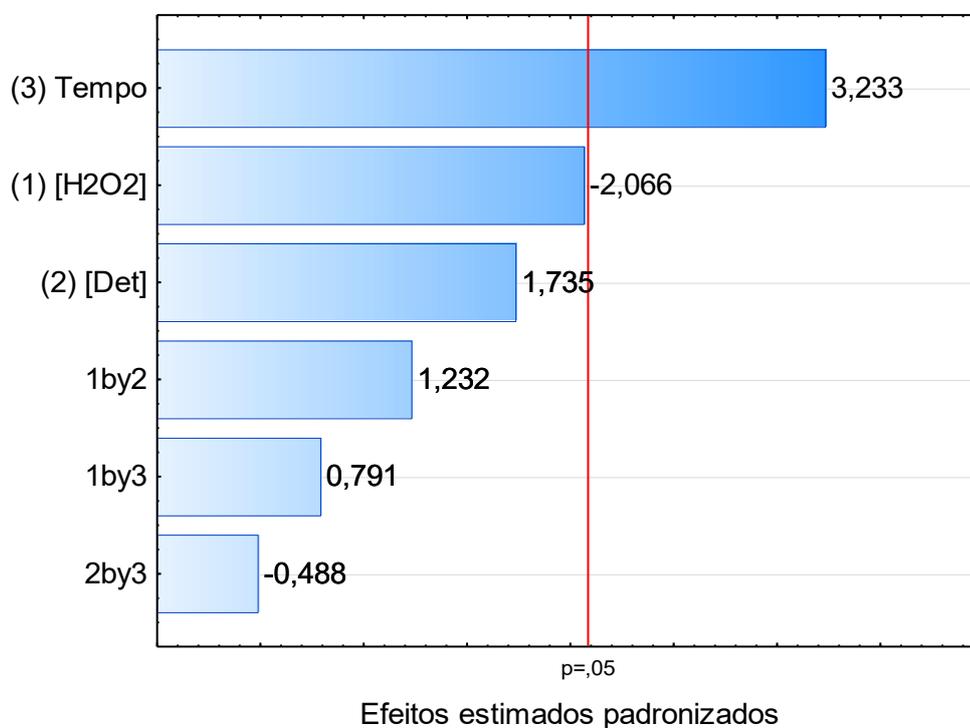
Tabela 25 – Resultado da ANOVA para a perda de massa (%) no processo de pré-alvejamento.

	SQ	GL	QM	F	p
(1) [H₂O₂]	2,644	1	2,644	4,267	0,0521
(2) [Det]	1,866	1	1,866	3,010	0,0981
(3) Tempo	6,478	1	6,478	10,452	0,0042
(1) e (2)	0,941	1	0,941	1,518	0,2322
(1) e (3)	0,388	1	0,388	0,626	0,4382
(2) e (3)	0,148	1	0,148	0,238	0,6307
Erro	12,395	20	0,620		
Total	24,860	26			

SQ = Soma dos Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio.
 $R^2 = 0,50139$; R^2 ajustado = 0,35181.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Figura 35 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados (valor absoluto) sobre a perda de massa percentual das amostras.



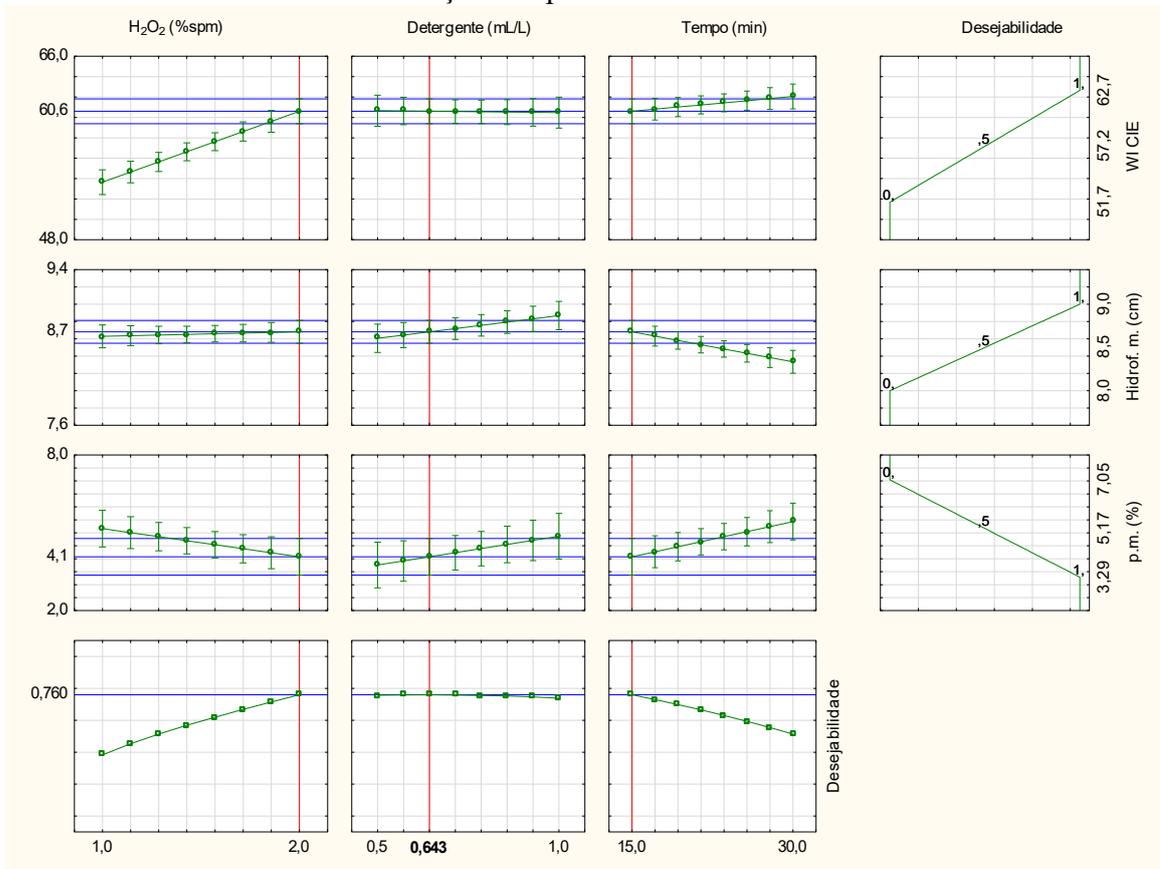
Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.1.6 Seleção do processo de tratamento para síntese de nanopartículas

A Figura 36, apresenta os perfis estimados para as variáveis de resposta e o resultado da função de desejabilidade. A superfície de resposta e os gráficos de contorno da função global de desejabilidade são apresentados respectivamente na Figura 37 e Figura 38.

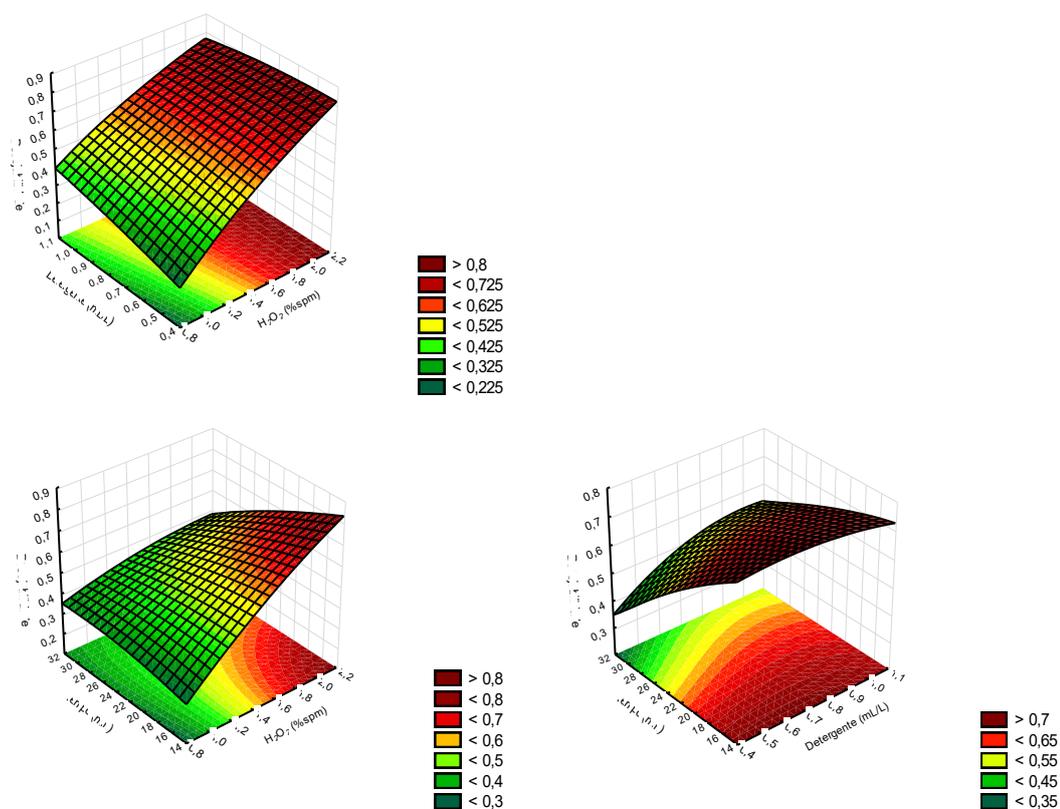
Como o resultado da concentração de detergente se mantém quase constante no gráfico da função desejabilidade, este fator foi considerado igual ao seu ponto de menor valor. O melhor resultado indicado para o processo de pré-alvejamento seria o uso de 0,5 g/L de detergente, 2% spm de H₂O₂ e 15 minutos de tempo de processo (condições do experimento B_{II}). Estas condições de trabalho seriam suficientes para desenvolver um substrato com alta absorção de água (hidrofilidade por capilaridade média acima de 8,5 cm e tempo de umectação inferior a um segundo), um grau de branco adequado aos processos de tingimento e acabamento (superior a 60 WI CIE) e perda de massa no processo de pré-tratamento de 8,8%, utilizando um tempo de processo inferior ao praticado na indústria têxtil.

Figura 36 – Valores estimados das variáveis de resposta e desejabilidade de acordo com as condições de processo utilizadas.



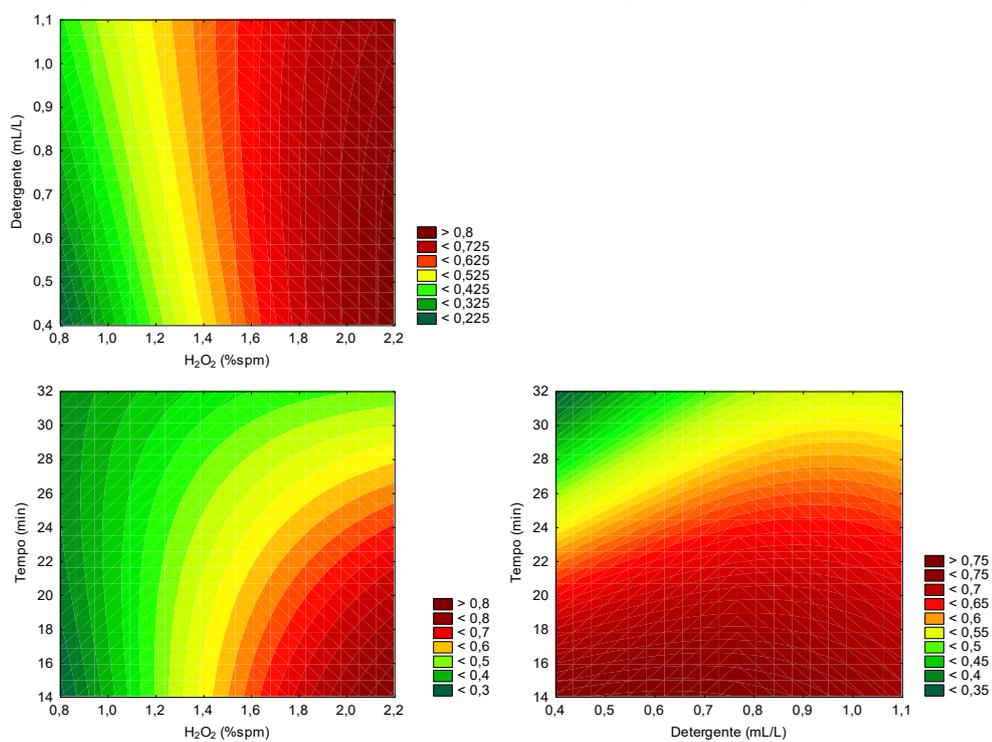
Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Figura 37 – Superfícies de resposta da função global de desejabilidade.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Figura 38 – Gráficos de contorno da função global de desejabilidade.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 100% CO DURANTE O PROCESSO DE PREPARAÇÃO

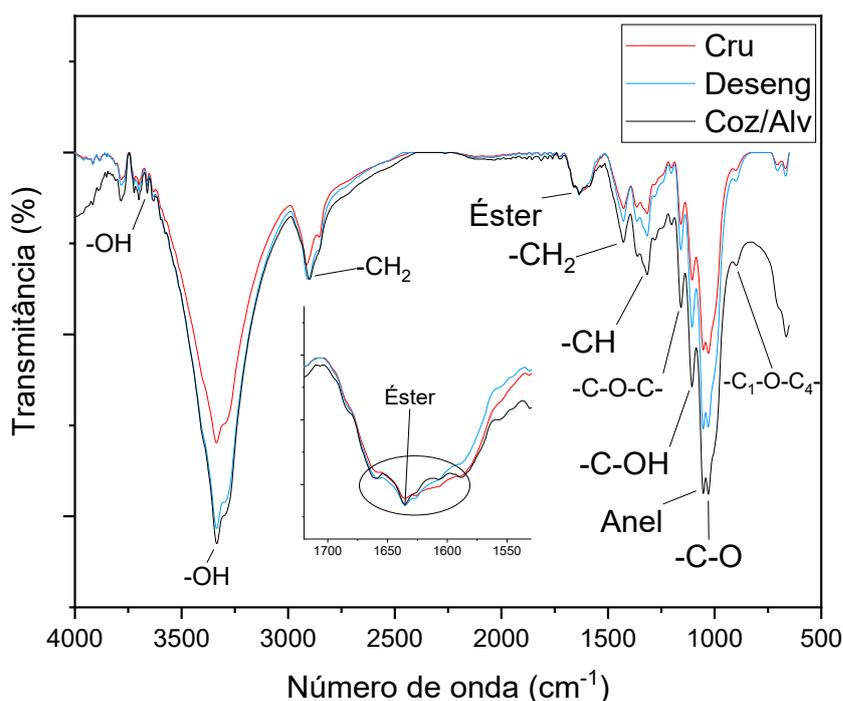
Nesta seção são apresentados os resultados de caracterização das fibras de algodão pelas técnicas de FTIR, ângulo de contato, MEV, TG, e DRX durante o processo de pré-tratamento das amostras, utilizando as condições de processo do experimento B_{II}.

4.2.1 Resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados obtidos de espectroscopia no infravermelho estão representados na Figura 39, com os picos de absorbância resumidos na

Tabela 26. Os ensaios foram realizados no tecido adquirido (tecido cru) sem tratamento prévio, após a desengomagem e após o pré-alvejamento, com o objetivo de verificar a efetividade do pré-tratamento e a remoção dos compostos não celulósicos.

Figura 39 – Resultados de FTIR das amostras 100% CO, antes e depois de cada etapa do pré-tratamento na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} . Detalhe: ampliação da faixa de 1550 a 1700 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Tabela 26 – Resultados de FTIR para as amostras 100% CO, antes do processamento (tecido cru), e após desengomagem e pré-alveijamento.

No. de onda	Grupos funcionais
3660	-OH carboxílico ^a
3334	-OH álcool, estiramento ^{a,c}
2906	-CH ₂ alifático, estiramento ^{a,c}
1635	éster (pectinas e ceras) ^b
1429	-CH ₂ alifático, flexão ^{a,c}
1363	-CH, flexão ^a
1323	-CH, flexão simétrica fora do plano ^{a,c}
1161	-C-O-C-, estiramento assimétrico ^{a,c}
1109	-C-O-H, flexão (álcool secundário) ^{a,c}
1057	Estiramento de anel, assimétrico no plano ^{a,c}
1030	-C-O, estiramento ^{a,c}
901	-C ₁ -O-C ₄ ligação β-glucosídica, estiramento assimétrico ^a

Legenda: a - Hashem et al. (2014); b – Joshi et al. (2013); c – Blas-Sevelliano et al. (2018).

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os resultados obtidos se encontram de acordo com trabalhos prévios e correspondem aos picos de absorção característicos da fibra de algodão. De maneira geral, duas regiões são de interesse no estudo da celulose, a primeira entre números de onda 700 e 1800 cm⁻¹, e a segunda na faixa 2700 – 3500 cm⁻¹. Uma banda característica de que a fibra tenha passado por um processo de oxidação severo formando oxixelulose, com número de onda 2500 cm⁻¹, não foi observada nos resultados (BLAS-SEVILLANO et al., 2018; EL-NAGGAR et al., 2016; HASHEM et al., 2014; IBRAHIM et al., 2018; JOSHI et al., 2013).

Os grupamentos éster presentes na pectina e em ceras apresentam um pequeno pico em 1635 cm⁻¹, o qual demonstra possuir menor intensidade nas amostras desengomada e pré-alvejada. Isso indica que houve remoção das impurezas no tratamento químico das fibras de algodão, este fenômeno foi observado também no trabalho de Joshi et al. (2013) que comparou o tratamento convencional com a utilização de uma pectinase.

Alguns autores indicam este pico como característico de moléculas de água adsorvida, porém as fibras de algodão tratadas aumentam sua absorção de água, enquanto que nos resultados obtidos foi observado o comportamento inverso, dentro da faixa 1590 a 1655 cm⁻¹, como pode ser observado no detalhe da Figura 39.

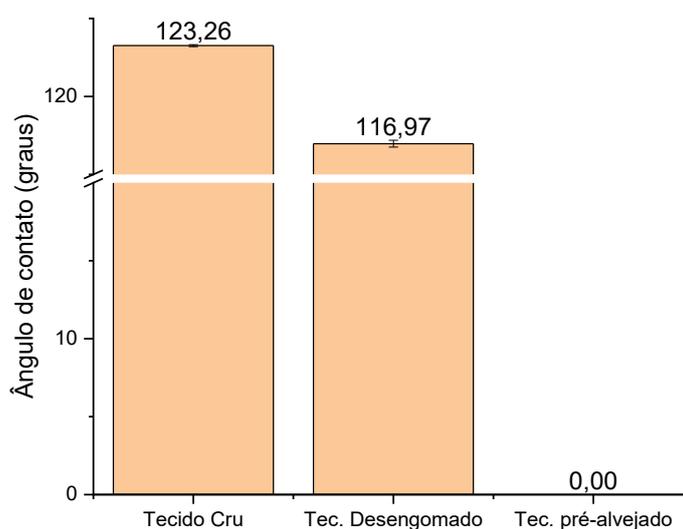
As intensidades dos picos observados (redução da transmitância), nesta região de 1590 a 1655 cm⁻¹ podem ser interpretadas como indicativo da remoção de material não celulósico das fibras de algodão. A celulose corresponde a mais ou menos 90% da

composição química da fibra, mas na parede primária esta concentração seria estimada em menos de 30% (GORDON e HSIEH, 2007). A retirada dos compostos não celulósicos aumentaria a absorção da radiação IR e conseqüentemente a redução da transmitância, nas bandas características do espectro da celulose.

4.2.2 Ângulo de contato

A medição da hidrofiliidade das amostras durante o processo de tratamento foi verificada pela análise de ângulo de contato, e os resultados estão dispostos na Figura 40. Com o tecido original demonstrando características hidrofóbicas, sem penetração de água e ângulo de contato médio de 123,2°. Após a desengomagem o ângulo de contato médio diminuiu para aproximadamente 117°, mas a gota não apresentou estabilidade, sendo absorvida lentamente pelo tecido. Após o processo de pré-alveijamento a absorção da gota de água foi praticamente instantânea e seu valor de ângulo de contato foi considerado igual a zero.

Figura 40 – Valores obtidos de ângulo de contato durante o pré-tratamento e respectivos intervalos de confiança de 95%.

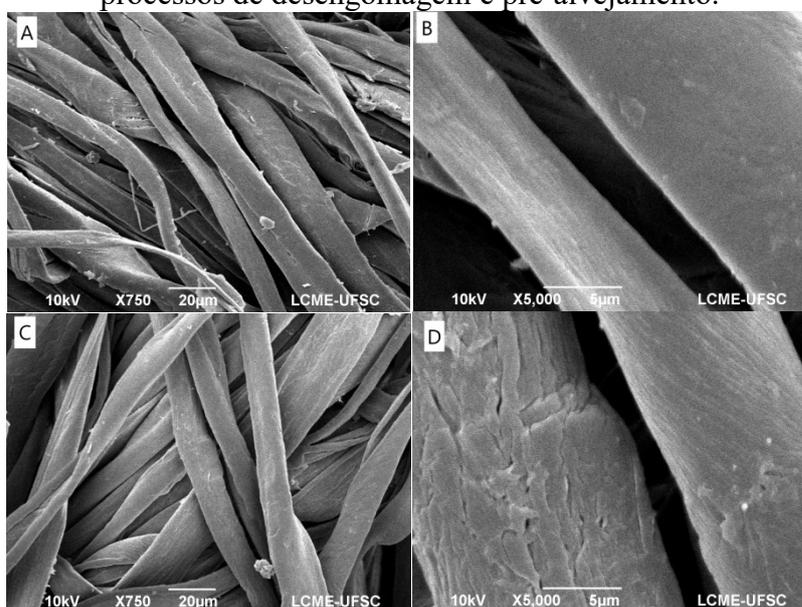


Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das fibras de algodão e os efeitos provocados pelo tratamento químico foram analisados através de microfotografias de MEV. Na Figura 41 pode-se observar a superfície das fibras de aparência macia e arredondada. As fibras de algodão possuem formato de fita com torções e laterais de maior espessura formando um sulco no centro, não sendo possível visualizar o lúmen na vista longitudinal. São observadas variações de diâmetro entre as fibras, característico de fibras naturais. O processo de limpeza química pode ser observado entre as microfotografias A e C, que mostra a diminuição de partículas estranhas, com as fibras pré-alvejadas possuindo um aspecto mais uniforme (Figura 41C). Hashem et al. (2014) obtiveram resultados semelhantes indicando que o processo de tratamento químico não produziu grandes alterações estruturais nas fibras.

Figura 41 – Microfotografias da vista longitudinal das fibras de algodão obtidas por MEV, com ampliações de 750x e 5000x: A,B – Antes do processamento químico; C,D – Após os processos de desengomagem e pré-alvejamento.



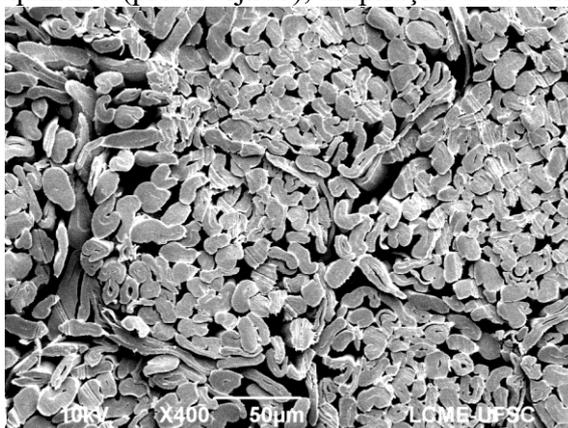
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Observando as fotos com maior ampliação, na Figura 41B observa-se uma superfície aparentemente lisa das fibras antes do pré-tratamento, após o tratamento químico (Figura 41D) pode-se observar a superfície mais rugosa devido à retirada de material da parede primária, tornando possível a visualização das microfibrilas de celulose e até mesmo algumas fraturas na superfície. Este resultado foi semelhante ao obtido por El-Naggar et al. (2016) e Montazer et al. (2012b). Essa modificação superficial provoca alteração do toque do material,

tornando o tecido pré-alvejado mais áspero, mas favorecendo a absorção de água. Seria também um indicativo de que as concentrações e processos empregados foram efetivos na preparação do substrato para receber posteriormente as nanopartículas.

A microfotografia da seção transversal das fibras (Figura 42) mostra a morfologia e as variações que ocorrem naturalmente nas fibras de algodão. Podem ser observadas fibras em diversos estágios de maturação na forma em que são utilizadas nos artigos têxteis. Uma Fibra de algodão considerada madura possui uma parede secundária de maior espessura e morfologia característica, enquanto as fibras imaturas possuem formato delgado por possuírem um lúmen muito grande e parede secundária fina, entrando em colapso.

Figura 42 – Microfotografias da seção transversal das fibras de algodão após o tratamento químico (pré-alvejado), ampliação de 400x.



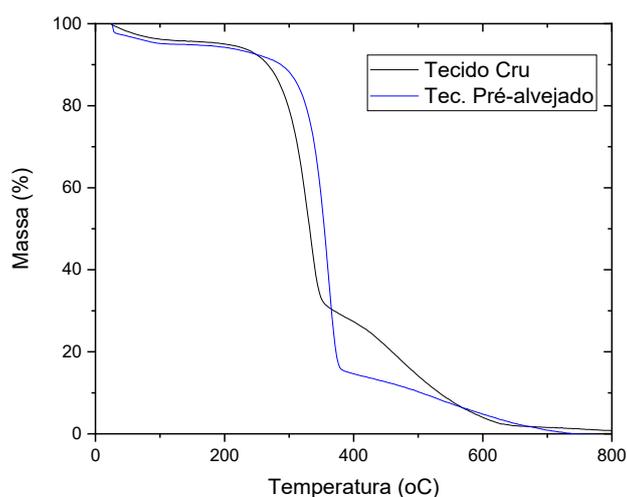
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.2.4 Análise termogravimétrica (TG e DTG)

As curvas termogravimétricas obtidas para as amostras de tecido cru e pré-alvejado (Figura 43) mostram que existe alteração no comportamento térmico do material após os processos de preparação. A análise conjunta das curvas da derivada da massa em relação ao tempo na Figura 44, permite elucidar os eventos de degradação das amostras e as faixas de temperatura em que ocorrem. O primeiro evento de decomposição observado seria apenas eliminação de água das amostras, que para o tecido cru tem uma taxa máxima de eliminação na temperatura de 40,5 °C e uma perda de massa de 3,9% (na faixa de 25 à 110,2 °C). Para o tecido pré-alvejado podemos observar uma rápida eliminação de água no início do ensaio, e depois na faixa de 35,7 à 105,3 °C uma perda de massa de 2,3%. Considerando a perda de massa desde o início do teste até a temperatura de 105,3 °C a eliminação de água da amostra corresponde a cerca de 8,6% da sua massa. A maior taxa de degradação do material orgânico

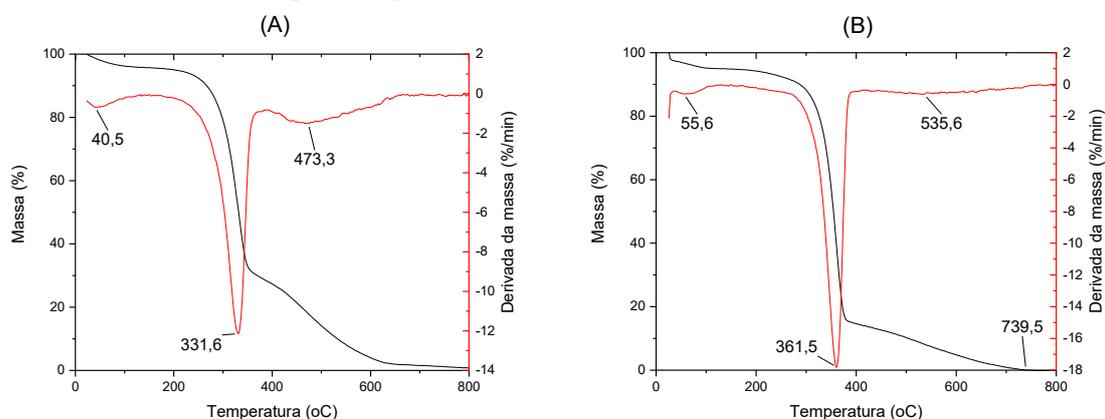
das fibras de algodão ocorreu nas temperaturas de 331,6 °C e 361,5 °C para as amostras correspondentes ao tecido cru e pré-alvejado. A degradação inicia em cerca de 200 °C para a amostra de tecido cru com uma perda de massa da ordem de 65%, e em cerca de 270 °C no caso do material pré-alvejado que perde cerca de 76% de sua massa. Os resíduos encontrados na temperatura de 400 °C são maiores no caso do tecido cru, mas no decorrer do ensaio se reduzem a menos de 1% na temperatura de 800 °C. Para o tecido pré-alvejado os resíduos obtidos à 400 °C são de quase 15% da massa inicial e praticamente são totalmente degradados até 740 °C. Um resumo das faixas de temperatura, percentual de perda de massa e percentual de resíduos pode ser consultada na Tabela 27 para a amostra de tecido cru, e na Tabela 28 para o tecido pré-alvejado.

Figura 43 – Curvas termogravimétricas (TG) das amostras de tecido cru e pré-alvejado na faixa de ensaio 25 a 800 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 44 – Análise termogravimétrica (TG) e curvas de DTG: A – Tecido Cru, B – Tecido pré-alvejado; faixa de ensaio de 25 a 800 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 27 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, obtidos para a amostra de tecido cru 100% CO, faixa de ensaio de 25 a 800 °C.

Evento	Faixa de Temp. (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)	Resíduos (%)
1	25,0 – 110,2	40,5	3,924	-
2	199,7 – 373,8	331,6	65,445	29,614
3	400,0 – 800,0	473,3	26,498	0,758

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 28 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, obtidos para a amostra de tecido pré-alvejado 100% CO, faixa de ensaio de 25 a 800 °C.

Evento	Faixa de Temp. (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)	Resíduos (%)
1	25,0 – 105,3	55,6	8,565	-
2	35,7 – 105,3	55,6	2,373	-
3	272,0 – 393,8	361,5	76,364	14,905
4	400,0 – 739,5	535,6	14,599	-

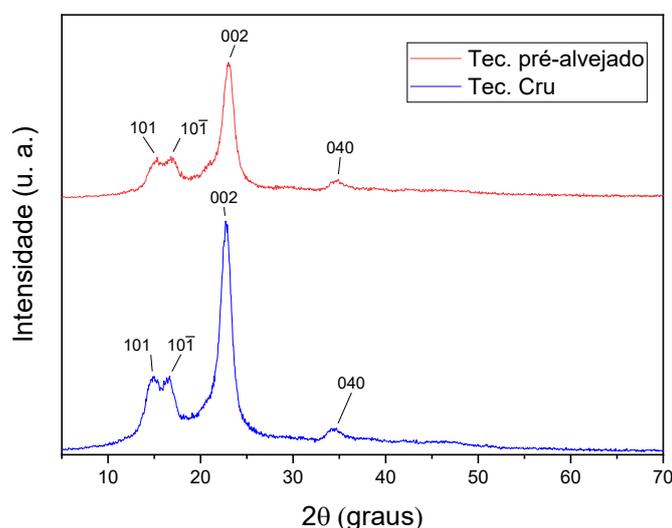
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os resultados indicam que não houve grandes alterações do polímero de celulose das fibras durante o processo de preparação, e que os mesmos estão em consonância com o efeito obtido no processo de preparação que retira as impurezas e materiais hidrofóbicos das fibras de algodão elevando o teor de celulose no tecido pré-alvejado. Condições similares de eliminação de água, degradação das fibras e quantidade de resíduos foram obtidas por Hashem et. al (2014), Hoefnagels et. al (2007) e Leng et. al (2009).

4.2.5 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos para o tecido cru e o tecido pré-alvejado estão dispostos na Figura 45. Na amostra de tecido cru, podem ser observados picos pronunciados em $2\theta = 15,0^\circ$; $2\theta = 16,7^\circ$; $2\theta = 22,7^\circ$ e $2\theta = 34,7^\circ$; que correspondem aos planos (101), (10-1), (002) e (040) da celulose I. Os mesmos picos aparecem na amostra de tecido pré-alvejado indicando que se trata da celulose comumente encontrada na natureza (PARK et al., 2010; AHVENAINEN, KONTRO e SVEDSTRÖM, 2016; BLAS-SEVILLANO et al., 2018).

Figura 45 – Difratogramas obtidos para as amostras antes (tecido cru) e depois (tecido pré-alvejado) do processo de preparação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os resultados obtidos indicam que não houve modificação substancial do polímero de celulose presente nas fibras de algodão durante o processo de preparação. Indicando que o material pode ser utilizado em qualquer processo subsequente da indústria têxtil e, no caso deste trabalho, submetido ao processo de inserção de MCT- β -CD e síntese de nanopartículas de óxido de cobre e óxido de zinco.

4.3 INSERÇÃO DE MCT- β -CD POR IMPREGNAÇÃO EM TECIDOS PLANOS 100% CO

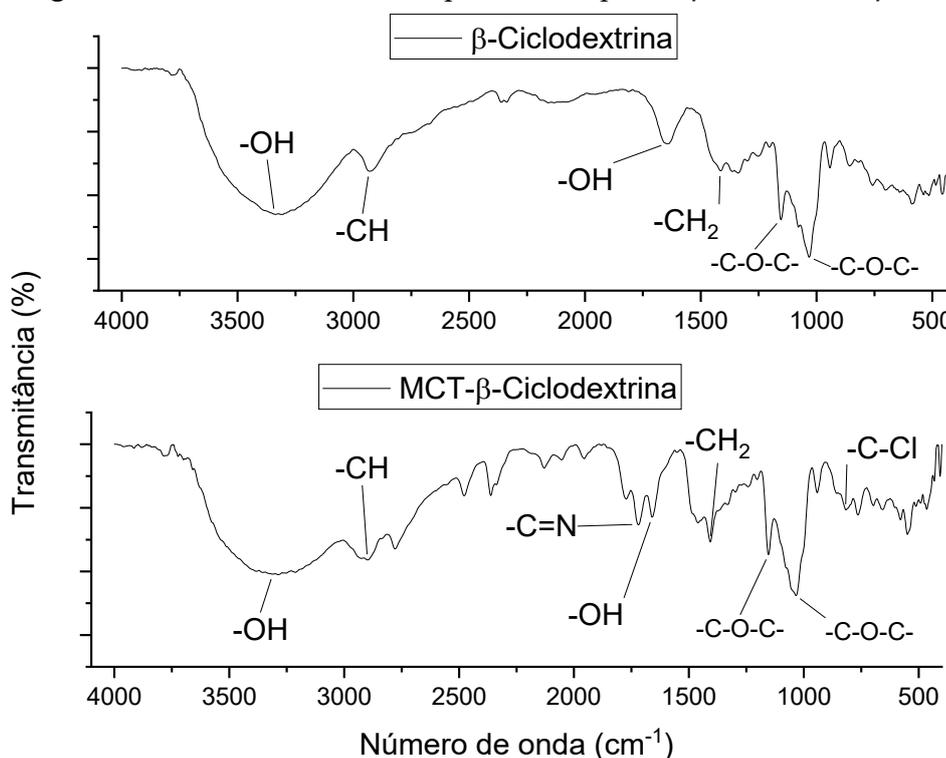
Neste tópico são apresentados os resultados obtidos de FTIR para verificação da síntese de MCT- β -CD, a avaliação do processo de inserção de MCT- β -CD nas fibras de

algodão e a caracterização do material funcionalizado por FTIR, ângulo de contato, MEV e TG.

4.3.1 Avaliação da síntese de MCT- β -CD por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de FTIR estão apresentados na Figura 46, onde se podem observar as bandas características da β -CD e da MCT- β -CD. Para os dois compostos, os picos indicados estão resumidos na Tabela 29. De acordo com Shown e Murthy (2009), as bandas 1080 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} são indicativos de estiramento do tipo COC, característico da CD. Muitos picos coincidem com os obtidos para a celulose, devido a sua composição química similar. A ligação de grupamentos triazina para a formação de MCT- β -CD tem como indicativos a banda em 1722 cm^{-1} resultante de estiramento no grupamento -C=N . Considerando o trabalho de Liu et al. (2012), o pico observado em 818 cm^{-1} seria correspondente a ligação C-Cl indicando também a efetividade da síntese de MCT- β -CD. O rendimento da reação foi calculado em 73%, similar ao encontrado por Sricharussin et al. (2009).

Figura 46 – Resultados de FTIR para os compostos β -CD e MCT- β -CD.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Tabela 29 – Picos obtidos no FTIR para os compostos β -CD e MCT- β -CD.

β -CD	MCT- β -CD	Grupos funcionais
3340	3309	-OH estiramento ^a
2931	2898	-CH estiramento ^a
	1722	-C=N estiramento ^a
1647	1660	-OH flexão ^a
1415	1408	-CH ₂ alifático, flexão ^b
1365		-OH deformação ^a
1252	1244	-OH flexão ^a
1155	1153	-C-O-C- estiramento e -OH flexão ^a
1080		-C-O-C- estiramento ^a
1034	1036	-C-O-C- estiramento ^a
943	943	-C ₁ -O-C ₄ ligação β -glucosídica, estiramento assimétrico ^b
	818	-C-Cl ^c

Legenda: a - Shown e Murthy (2009); b – Hashem et al. (2014); c – Liu et al. (2012).

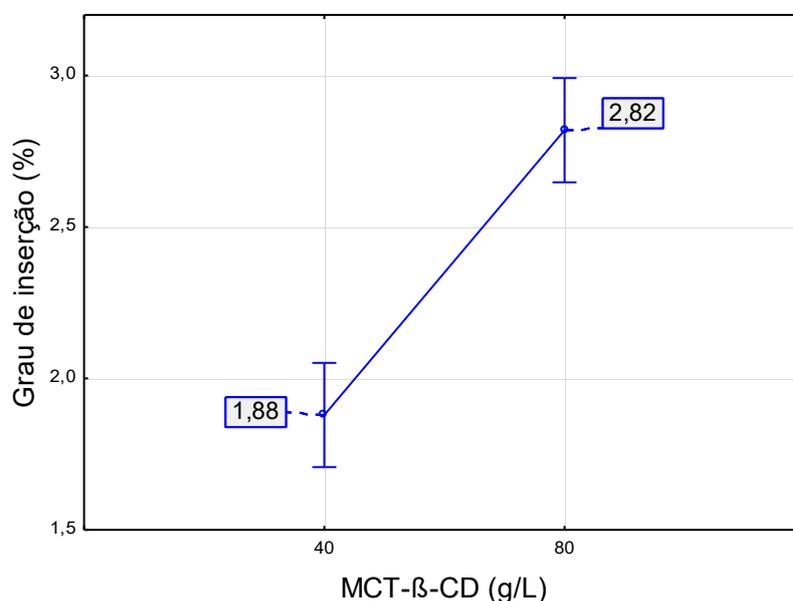
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.3.2 Grau de inserção de MCT- β -CD em amostras 100% CO

Com o condicionamento das amostras e pesagem antes e depois da aplicação de MCT- β -CD nas fibras de algodão, foi possível determinar um acréscimo na sua massa correspondendo à quantidade de material inserido nas cadeias celulósicas. Dessa forma, o grau de inserção foi calculado para formulações contendo 40 g/L e 80 g/L de MCT- β -CD. Os resultados indicaram um grau de inserção de cerca de 1,9% e 2,8% respectivamente, e são apresentados na Figura 47.

Quanto maior a concentração da solução de MCT- β -CD deve-se esperar um maior grau de inserção, afirmação demonstrada pelos resultados obtidos. Nos ensaios realizados também foram utilizadas duas diferentes temperaturas de reação (100 °C e 120 °C) de acordo com as temperaturas de otimização propostas no trabalho realizado por Khanna e Chakraborty (2017). Porém, os resultados sofreram pouca ou nenhuma alteração indicando que dentro deste intervalo e com a metodologia utilizada, a temperatura não teria significância estatística. Os valores observados ficaram de acordo com os percentuais obtidos no trabalho de Abdel-Halim, Al-Deyab e Alfaifi (2014) indicando que a reação da MCT- β -CD foi efetiva e a funcionalização da celulose realizada de acordo com o esperado.

Figura 47 – Grau de inserção médio de MCT- β -CD em tecidos 100% CO, com intervalos de confiança de 95%, de acordo com a concentração de impregnação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

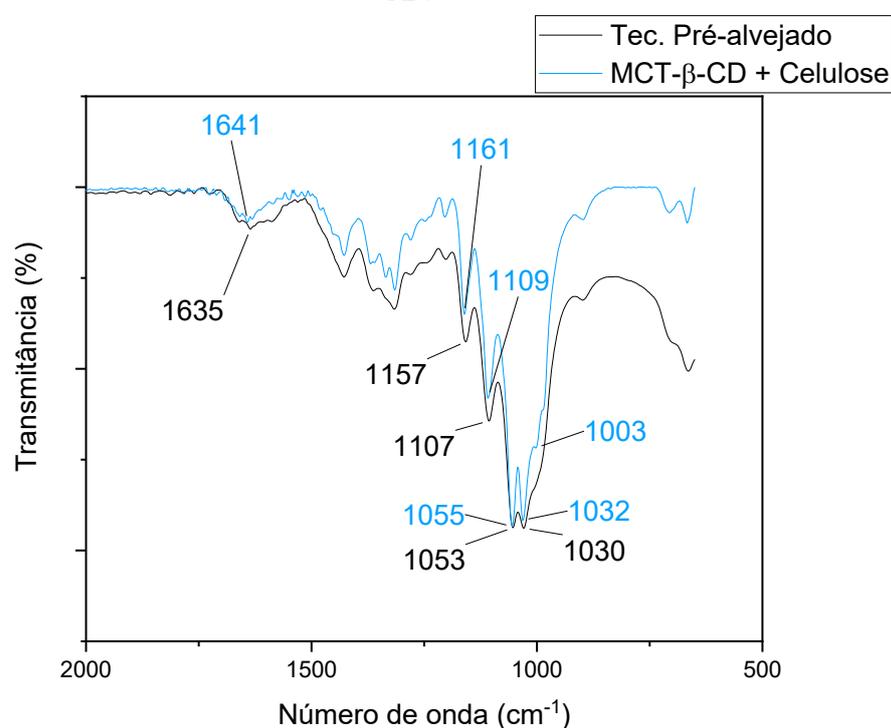
Na literatura existente, o tratamento de fibras de algodão com MCT- β -CD aumenta a resistência dos fios em aplicações de até 3% de concentração. Concentrações maiores mantêm a resistência das fibras constante. Este aumento seria da ordem de 28% para os fios de urdume e 23% para os fios de trama (SETTHAYANOND et al., 2017). Considerando também os tempos reduzidos utilizados no processo de inserção e as condições brandas na lavagem das amostras acredita-se que não houve dano pronunciado às fibras de algodão.

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras funcionalizadas com MCT- β -CD

Os resultados obtidos por FTIR após a inserção de MCT- β -CD nas fibras de algodão (celulose) estão apresentados na Figura 48, na faixa de 2000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} para facilitar a análise, pois os espectros são bastante equivalentes. De maneira geral, como a ciclodextrina e a celulose são compostas de repetições de glicopirranose, os espectros obtidos são bastante semelhantes dificultando a identificação nos espectrogramas. O estiramento de -C=N que ocorre em 1722 cm^{-1} que poderia ser utilizado para identificar a ligação covalente entre os dois compostos ficou oculto e não foi identificado no espectro resultante. Acredita-se que isso ocorreu devido ao seu tamanho reduzido em comparação com a β -CD e a frequência relativa

dos demais grupamentos, pois foi depositado apenas 2,8% da massa de fibras existente. Foi observado um desvio dos picos para a esquerda (menor comprimento de onda), provavelmente pela influência da massa que foi anexada ao polímero de celulose, influenciando a frequência de vibração. Os picos relativos aos anéis de glicopirranose (1030 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} e 1157 cm^{-1}) e -OH (1635 cm^{-1} e 1641 cm^{-1}) apresentaram um formato melhor delineado que seria resultado da maior frequência dos grupamentos correspondentes.

Figura 48 – Resultados de FTIR do tecido pré-alvejado 100% CO e após inserção de MCT- β -CD.



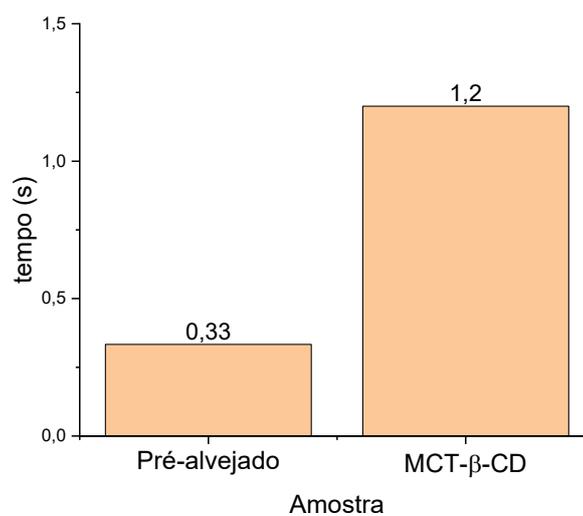
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.3.4 Ângulo de contato

A inserção de MCT- β -CD no tecido 100% CO, alterou suas propriedades de hidrofilidade, a qual foi estimada pela medição do tempo de umectação, utilizando a opção de captura de vídeo do Goniômetro, e aplicando algumas modificações na norma NBR 13.000:1993. Assim foi possível estimar o intervalo de tempo de absorção de água do tecido após o tratamento químico como aproximadamente 0,3 segundos e com a aplicação de MCT- β -CD, este tempo aumentou pra 1,2 segundos (Figura 49), este efeito foi observado de forma similar no trabalho de Abdel-Halim, Al-Deyab e Alfaifi (2014).

Este resultado indica a inserção efetiva de MCT- β -CD no material celulósico, pois provocou alteração de suas propriedades de adsorção de água na superfície e no interior das fibras.

Figura 49 – Tempo de umectação, amostras 100% CO, pré-alvejadas e com aplicação de MCT- β -CD.

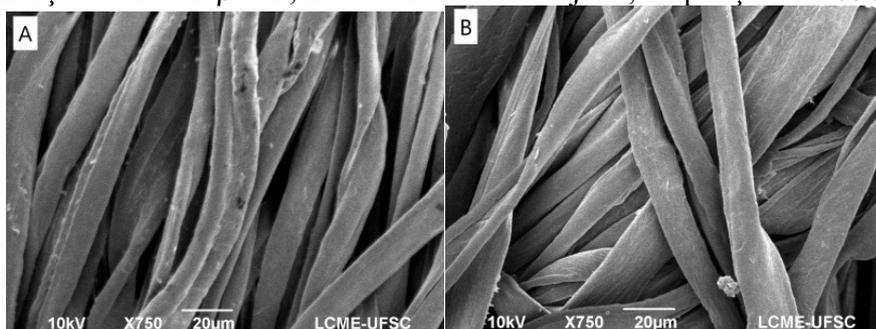


Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Observando as microfotografias da Figura 50, pode se dizer que o tratamento alcalino para inserção de MCT- β -CD nas fibras de algodão, não afetou o material celulósico de forma perceptível, considerando a ampliação que foi utilizada. A observação das microfotografias não apresentou evidência de inchamento ou qualquer alteração nas fibras.

Figura 50 – Microfotografias da vista longitudinal das amostras obtidas por MEV: A – Após inserção de MCT- β -CD, B – Tecido Pré-Alvejado; ampliações de 750x.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

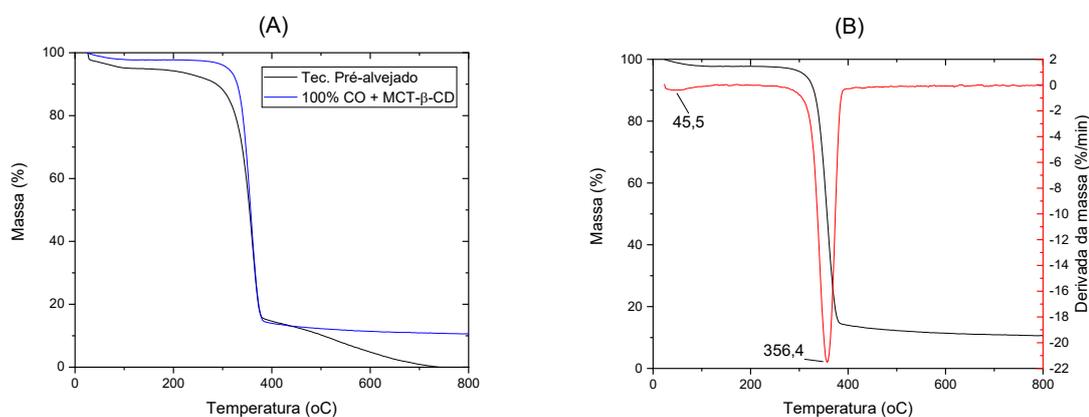
Como durante o processo de inserção, as amostras não sofreram encolhimento nem alteração da cor original, sugere-se que o material não sofreu degradação ou modificação pronunciada das suas propriedades, nas condições de processo utilizadas para a inserção de ciclodextrina.

4.3.6 Análise termogravimétrica (TG e DTG)

Após a inserção de MCT- β -CD, a análise das curvas termogravimétricas em comparação com a obtida para o tecido pré-alvejado (Figura 51A) demonstra alterações no comportamento do material. Pode-se observar uma redução na eliminação de água da amostra na faixa de temperatura anterior à degradação do material celulósico. Como comparação, a perda de massa foi de apenas 2,7% da massa da amostra com MCT- β -CD, enquanto no tecido pré-alvejado chegou-se a 8,7%. Não foi possível elucidar se a redução foi devido ao preenchimento dos espaços vazios no interior das fibras pelos anéis de MCT- β -CD diminuindo a absorção de umidade do material, ou pela dificuldade de remover as moléculas de água que se encontram ligadas ao interior da cavidade das CDs.

A observação da curva de DTG (Figura 51B) permite obter mais informações qualitativas, sendo possível identificar dois eventos distintos: (i) a eliminação de água na faixa de 25 a 125,1 °C com perda de massa de 2,3% e, (ii) a degradação do material celulósico entre aproximadamente 270 °C e 400 °C com perda de massa de 83%. Na Tabela 30 pode ser consultado um resumo dos eventos identificados na análise termogravimétrica.

Figura 51 – Análise termogravimétrica do tecido 100% CO com inserção de MCT- β -CD: A – comparação com amostra de tecido pré-alvejado, B – curvas de TG e DTG. Faixa de ensaio de 25 a 800 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 30 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, amostra de tecido 100% CO após inserção de MCT- β -CD, faixa de ensaio de 25 a 800 °C.

Evento	Faixa de Temp. (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)	Resíduos (%)
1	25,0 – 125,1	45,5	2,297	-
2	269,3 – 398,7	356,4	83,279	13,990
3	400,0 – 800,0	-	3,363	10,579

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Inicialmente a presença da MCT- β -CD torna o material celulósico mais estável, do ponto de vista térmico, até que a temperatura entre na faixa de decomposição da celulose, onde a decomposição é realizada em velocidade semelhante a do tecido pré-alvejado e com a temperatura de maior taxa de perda de massa (356,4 °C) um pouco menor mas similar à do tecido pré-alvejado (MAYER-GALL, 2015). Este resultado indica que o processo de inserção de MCT- β -CD não provocou grandes alterações no polímero de celulose, preservando as propriedades físicas da fibra de algodão. A faixa de degradação das ciclodextrinas é apontada por Cobos Cruz et al. (2008) como sendo entre 200 °C e 450 °C. Quanto à formação de resíduos, inicialmente a quantidade é bem semelhante a do tecido pré-alvejado, mas com diferente composição química pois até 800 °C cerca de 10,6% da massa inicial não sofreu degradação.

Comportamento semelhante nos resultados obtidos foi verificado no trabalho de Medronho et al. (2013), com a presença de CDs inseridos na celulose provocando uma menor temperatura no pico de degradação e aumentando a formação de resíduos no final do ensaio.

4.4 SÍNTESE DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS *IN SITU* EM TECIDOS 100% CO

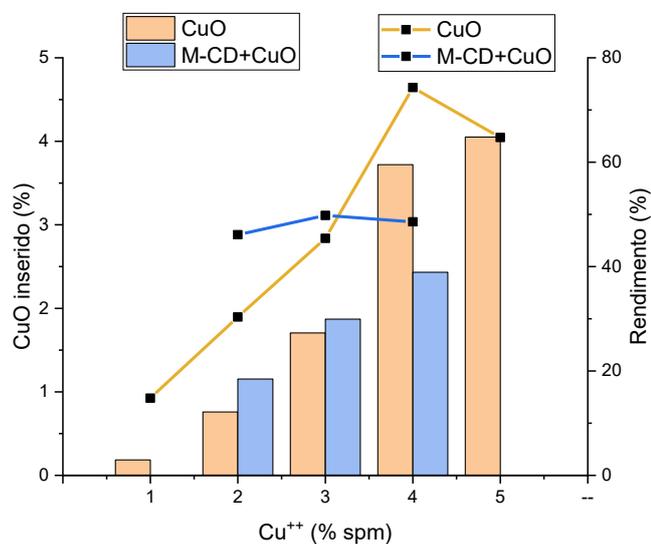
Os resultados obtidos para o processo de inserção de CuO e ZnO nas fibras de algodão são apresentados nesta seção, assim como, a caracterização das amostras realizada por TG, FTIR, MEV, EDX, MET, ângulo de contato e DRX.

4.4.1 Grau de inserção de óxido cobre e óxido de zinco em substrato têxtil

A síntese foi realizada *in situ* com a impregnação de diferentes concentrações de Cu^{++} e Zn^{++} no interior das fibras pelo processo de impregnação em foulard dos precursores. Durante este processo, as amostras preparadas com CuSO_4 apresentaram um tom esverdeado proporcional a concentração de precursor utilizada. Ao realizar o processo de redução por esgotamento, apenas com a imersão na solução de NaOH , o material passou a ter a cor azul instantaneamente, com intensidade proporcional a concentração de precursor, indicando a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nas amostras. Durante o processo de redução, na temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu o desenvolvimento de uma cor marrom nas amostras com 4 % e 5% spm de Cu^{++} , indicando a formação de CuO . Na amostra com 3% spm de Cu^{++} este fenômeno só ocorreu após o meio reacional atingir $70\text{ }^\circ\text{C}$. Para concentrações de Cu^{++} de 2% spm a formação de óxido de cobre foi notada ao se atingir a temperatura de processo de $98\text{ }^\circ\text{C}$. O processo de oxidação foi realizado por mais 60 minutos e a formação de CuO foi observada pela alteração de tonalidade nas amostras com 2% spm ou mais de Cu^{++} . A amostra com 1% spm de íons de cobre apresentou quase nenhuma alteração de cor durante o processo. Na síntese de ZnO a observação visual não foi possível por causa da cor branca ou transparente das NPs de ZnO . No entanto, foi possível observar a alteração do toque das amostras após o processo de síntese.

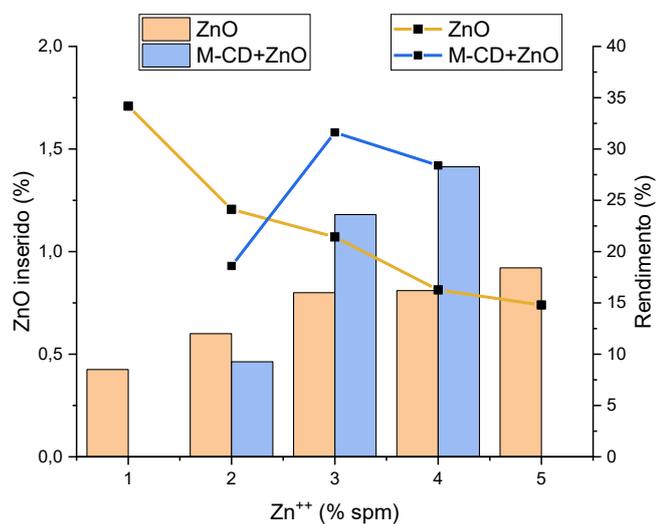
Os resultados do grau de inserção dos óxidos nas fibras de algodão foram obtidos por análise gravimétrica utilizando condicionamento em estufa para retirar a umidade das amostras. Os resultados estão disponíveis nas Figura 52 para a síntese de CuO e na Figura 53 para o ZnO .

Figura 52 – Grau de inserção de CuO nos tecidos 100% CO, e funcionalizados com MCT- β -CD e respectivas curvas de rendimento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Figura 53 – Grau de inserção de ZnO nos tecidos 100% CO, e funcionalizados com MCT- β -CD e respectivas curvas de rendimento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Observa-se que as condições de reação promovem a inserção de CuO de forma proporcional a concentração de precursor no interior das fibras, ocorrendo um grande aumento na concentração de Cu^{++} igual a 4% spm. Ocorre depois a possível saturação dos

sítios disponíveis nas fibras de algodão provocando a queda do rendimento da reação e um apenas um pequeno aumento nos valores absolutos do grau de inserção.

Na síntese de ZnO, o rendimento da reação foi decrescente e a saturação das fibras ocorreu em torno de 3% spm de Zn^{++} . Acredita-se que o aumento da concentração de álcali levaria a um melhor rendimento e aumento da inserção de ZnO nas fibras de algodão, no entanto aumentaria a degradação das fibras, podendo chegar nas condições de mercerização, um processo irreversível no qual ocorre o inchamento pronunciado das fibras e conversão dos cristais de celulose I (forma natural) em celulose II (CHOUDHURY, 2017), ficando fora do escopo deste trabalho.

O processo de síntese CuO nas amostras funcionalizadas com MCT- β -CD se aproximou mais de uma relação linear quanto ao grau de inserção, com a curva de rendimento se mantendo quase constante (próxima a 50%), melhorando o controle do processo. Com isso a inserção de CuO foi reduzida na concentração de 4% spm de Cu^{++} , mas este resultado seria interessante para facilitar o controle da formação de óxido no interior das fibras e sua homogeneização no tecido.

Para a síntese de ZnO, a presença de MCT- β -CD melhorou o grau de inserção, conseguindo um valor absoluto maior e melhores rendimentos, neste caso em torno de 30%. Houve um aumento da ordem de 74% no grau de inserção, nas amostras preparadas com 4% spm de Zn^{++} . Assim, o uso de MCT- β -CD permitiu que os resultados obtidos com os dois tipos de óxido se aproximassem, provavelmente indicando um mecanismo comum de formação dos óxidos metálicos.

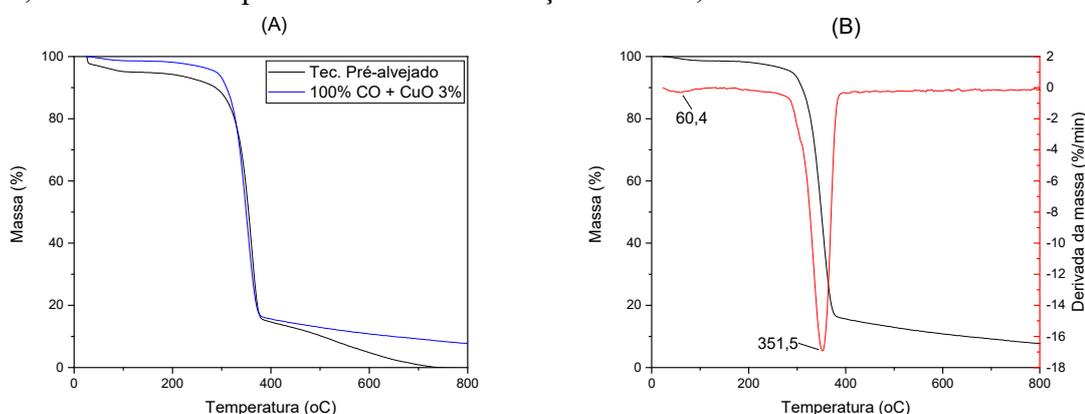
De forma indireta esta análise corrobora com os resultados anteriores, indicando inserção de MCT- β -CD no material, e a formação de ligação covalente com as cadeias celulósicas foram efetivas. A modificação do grau de inserção pode ser explicada pela menor acessibilidade das cadeias celulósicas retardando a difusão de NaOH para o interior das fibras e alterando a velocidade da reação de redução de Cu^{++} em CuO. De forma análoga aos resultados obtidos com corantes reativos no tingimento após a inserção de MCT- β -CD por Sethayanond et al. (2017) que mostraram uma redução na velocidade de tingimento.

4.4.2 Análise térmica (TG e DTG)

Esta análise foi realizada com as amostras após a produção *in situ* das nanopartículas de CuO e ZnO na concentração de 3% spm dos íons precursores. A mudança no

comportamento térmico das fibras de algodão após a inserção de CuO pode ser observado na Figura 54 e seus eventos se encontram resumidos na Tabela 31. Este ensaio revelou uma menor eliminação de água pelo material desenvolvido na faixa de 25 a 110 °C, apenas cerca de 1,4%. A faixa de degradação da celulose é muito semelhante a do tecido 100% CO pré-alvejado, mas a temperatura de máxima degradação (351,5 °C) é inferior em 10 °C, com uma perda de massa maior em quase 5% e com valor absoluto superior a 80%. A quantidade de resíduos obtida foi de 15,6% na temperatura de 400 °C, com redução para 7,7% ao chegar aos 800 °C.

Figura 54 – Comparação entre o tecido pré-alvejado e com inserção de CuO: A – Curvas de TG; B – TG e DTG para o tecido com inserção de CuO; faixa de ensaio de 25 a 800 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 31 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, obtidos para a amostra de tecido 100% CO com inserção de CuO, faixa de ensaio de 25 a 800 °C.

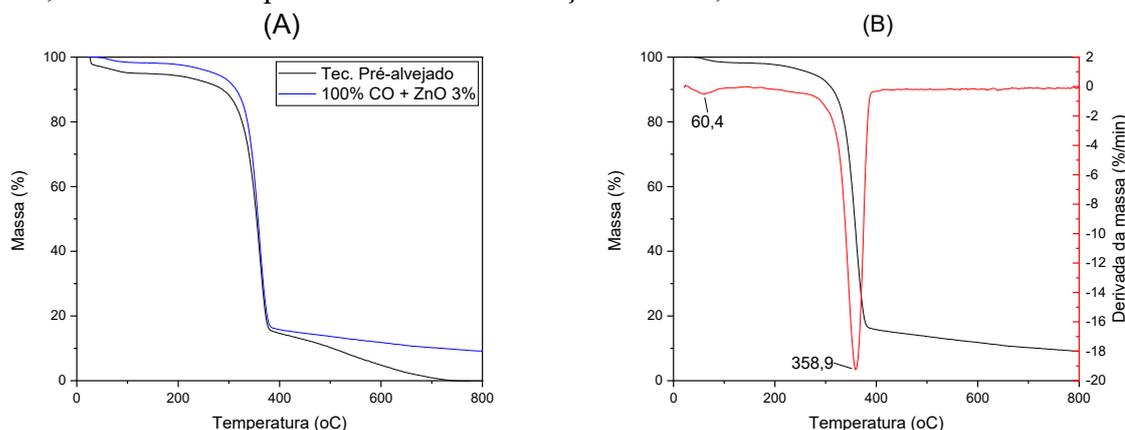
Evento	Faixa de Temp. (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)	Resíduos (%)
1	25,0 – 110,2	60,4	1,381	-
2	254,5 – 396,3	351,5	81,068	15,752
3	400,0 – 800,0	-	7,910	7,710

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Após inserção de ZnO, o comportamento térmico do material foi semelhante ao obtido com a inserção de CuO, ou seja: (i) redução da eliminação de água na faixa de temperaturas de 25 a 108 °C, que neste caso foi de 1,6%; (ii) faixa de degradação de celulose semelhante a das fibras antes da inserção com temperatura de máxima degradação em 358,9 °C; (iii) Na faixa de temperaturas de 400 a 800 °C a quantidade de resíduos obtida foi de

15,8% ocorrendo decomposição dos mesmos até 9,1%. Estes resultados podem ser visualizados na Figura 55 e na Tabela 32.

Figura 55 – Comparação entre o tecido pré-alvejado e com inserção de ZnO: A – Curvas de TG; B – TG e DTG para o tecido com inserção de ZnO; faixa de ensaio de 25 a 800 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 32 – Resultados experimentais de análise termogravimétrica, obtidos para a amostra de tecido 100% CO com inserção de ZnO, faixa de ensaio de 25 à 800 °C.

Evento	Faixa de Temp. (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)	Resíduos (%)
1	25,0 – 107,7	60,4	1,626	
2	269,4 – 398,7	358,9	79,334	15,826
3	400,0 – 800,0	-	6,685	9,075

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

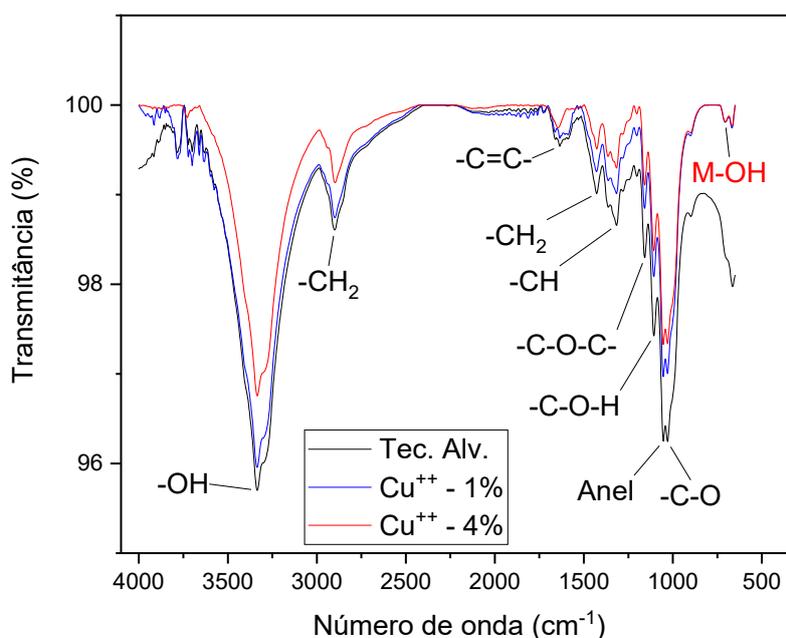
A pequena alteração na temperatura da taxa máxima de degradação da celulose indica que não houve modificações significativas no polímero original (HASHEM et al., 2014). A presença de óxidos com alta resistência térmica seria responsável pelo aumento dos resíduos observados na temperatura de 800 °C.

Estes resultados evidenciam que o processo de síntese utilizado conseguiu inserir tanto óxido de cobre quanto óxido de zinco nas amostras, pois esses compostos possuem elevada resistência térmica e seriam responsáveis pelo aumento na quantidade de resíduos observada.

4.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Considerando que a celulose representa quase 100% da composição química do tecido pré-alvejado, mesmo com a inserção de CuO, os espectros de FTIR apresentaram os mesmos picos característicos das análises referentes ao tecido 100% CO. Os resultados estão dispostos na Figura 56 para a inserção de CuO e na Figura 57 para o ZnO. Um resumo dos picos obtidos para a inserção de CuO se encontra na Tabela 33 e os resultados referentes a inserção de ZnO estão representados na Tabela 34. Os espectros das amostras após inserção de óxidos metálicos apresentam dois efeitos importantes: (i) o aumento da transmitância (redução da absorção) proporcional à concentração de óxido metálico sintetizado, mais efetivo do que o efeito observado na inserção de MCT- β -CD, ou seja, quanto menor a concentração relativa de celulose, maior a transmitância dos raios IR, nas bandas de absorção da celulose; (ii) um pequeno desvio para menores comprimentos de onda em alguns picos indicando uma provável influência da massa dos cristais formados nos resultados (ANANTH et al., 2015).

Figura 56 – Espectros de FTIR do tecido 100% CO e com inserção de 1% e 4% spm de Cu⁺⁺.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

O pico em 706 cm^{-1} é característico da ligação M-OH presente em complexos de metais com a água, e pode representar a vibração de estiramento da ligação M-O ou flexão do grupamento -OH (SOCRATES, 2001). Indicando a presença de ligações covalentes entre o grupamento hidroxila (-OH) e a superfície das NPs de CuO, já que este pico não aparece no material pré-alvejado (ANANTH et al., 2015; EL-TRASS et al., 2012).

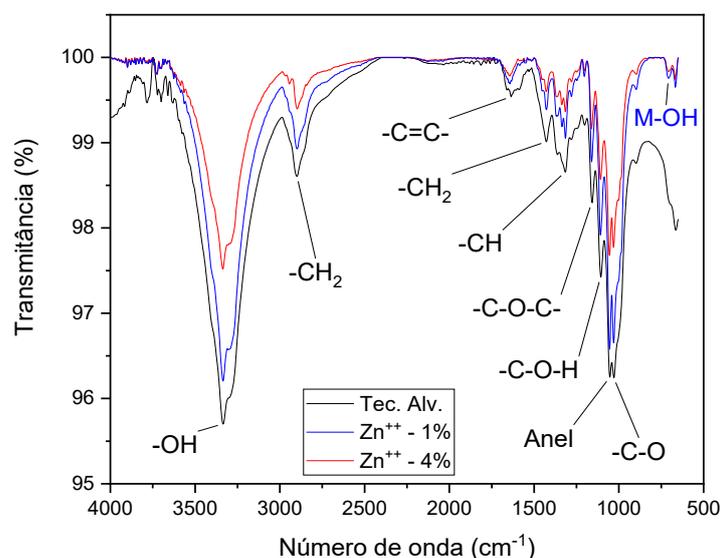
Tabela 33 – Resultados de FTIR para as amostras 100% CO com inserção de CuO (1% e 4% spm de Cu^{++}).

No. de onda	Grupos funcionais
3334	-OH álcool, estiramento ^{a,c}
2900	-CH ₂ alifático, estiramento ^{a,c}
1635	-C=C- estiramento ^b
1427	-CH ₂ alifático, flexão ^{a,c}
1363	-CH, flexão ^a
1317	-CH, flexão simétrica fora do plano ^{a,c}
1157	-C-O-C-, estiramento assimétrico ^{a,c}
1107	-C-O-H, flexão (álcool secundário) ^{a,c}
1053	Estiramento de anel, assimétrico no plano ^{a,c}
1030	-C-O, estiramento ^{a,c}
899	-C ₁ -O-C ₄ ligação β-glucosídica, estiramento assimétrico ^a
706	Ligação M-OH estiramento/flexão

Legenda: a - Hashem et al. (2014); b - Chen et al. (2015); c - Blas-Sevelliano et al. (2018).

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Figura 57 – Espectros de FTIR do tecido 100% CO, com inserção de 1% e 4% spm de Zn^{++} .



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Tabela 34 – Resultados de FTIR para as amostras 100% CO com inserção de ZnO (1% e 4% spm de Zn⁺⁺).

No. de onda	Grupos funcionais
3334	-OH álcool, estiramento ^{a,c}
2898	-CH ₂ alifático, estiramento ^{a,c}
1635	-C=C- estiramento ^b
1427	-CH ₂ alifático, flexão ^{a,c}
1361	-CH, flexão ^a
1317	-CH, flexão simétrica fora do plano ^{a,c}
1159	-C-O-C-, estiramento assimétrico ^{a,c}
1107	-C-O-H, flexão (álcool secundário) ^{a,c}
1053	Estiramento de anel, assimétrico no plano ^{a,c}
1030	-C-O, estiramento ^{a,c}
899	-C ₁ -O-C ₄ ligação β-glucosídica, estiramento assimétrico ^a
708	Ligação M-OH estiramento/flexão

Legenda: a - Hashem et al. (2014); b – Chen et al. (2015); c – Blas-Sevelliano et al. (2018).

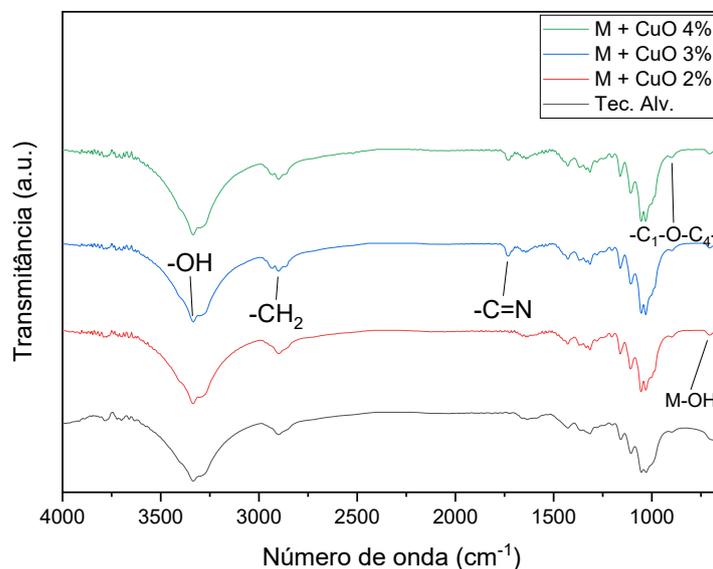
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Considerando os resultados obtidos para a inserção de ZnO (Figura 57), o pico em 708 cm⁻¹, representa de maneira análoga a existência de ligação covalente entre a superfície das partículas de ZnO com o grupamento hidroxila (-OH). O pico presente em 1336 cm⁻¹ nas amostras com ZnO, seria característico da formação de ligação covalente entre partículas de ZnO e o polímero de celulose, visto que, esta banda não está presente na amostra de tecido 100% CO pré-alvejada (GUTUL et al., 2014).

4.4.3.1 Resultados de FTIR para síntese de óxidos metálicos em tecidos funcionalizados com MCT-β-CD

A combinação da inserção de MCT-β-CD com a síntese *in situ* de óxidos metálicos na matriz celulósica das fibras, foi realizada com o intuito de modificar a velocidade de reação e formação dos óxidos metálicos. Para caracterizar o material desenvolvido foram obtidos espectros de FTIR para a síntese de CuO (Figura 58) e de ZnO (Figura 59) sobre o tecido previamente funcionalizado. Para facilitar a visualização, os gráficos são apresentados de número de onda 3600 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹, com um corte onde os resultados são equivalentes. Pode-se consultar um resumo dos picos obtidos para a inserção de CuO na Tabela 35 e, para a inserção de ZnO na amostra funcionalizada na Tabela 36.

Figura 58 – Espectros de FTIR do tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD, após inserção de CuO com concentrações do íon precursor de 2 a 4% spm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Tabela 35 – Resultados de FTIR para amostras de tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD, após inserção de 2 a 4% spm de CuO.

No. de onda	Grupos funcionais
3336	-OH álcool, estiramento ^{a,c,d}
2900	-CH ₂ alifático, estiramento ^{a,c,d}
1731	-C=N estiramento ^d
1657	-OH flexão ^d
1641	-C=C- estiramento ^b
1428	-CH ₂ alifático, flexão ^{a,c,d}
1369	-OH deformação ^d
1315	-CH, flexão simétrica fora do plano ^{a,c}
1203	-C-O-, estiramento ^b
1160	-C-O-C-, estiramento assimétrico ^{a,c,d}
1106	-C-O-H, flexão (álcool secundário) ^{a,c}
1054	Estiramento de anel, assimétrico no plano ^{a,c}
1030	-C-O, estiramento ^{a,c,d}
898	-C ₁ -O-C ₄ ligação β -glucosídica, estiramento assimétrico ^a
707	Ligação M-OH estiramento/flexão

Legenda: a - Hashem et al. (2014); b - Chen et al. (2015); c - Blas-Sevelliano et al. (2018); d - Shown e Murthy (2009).

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

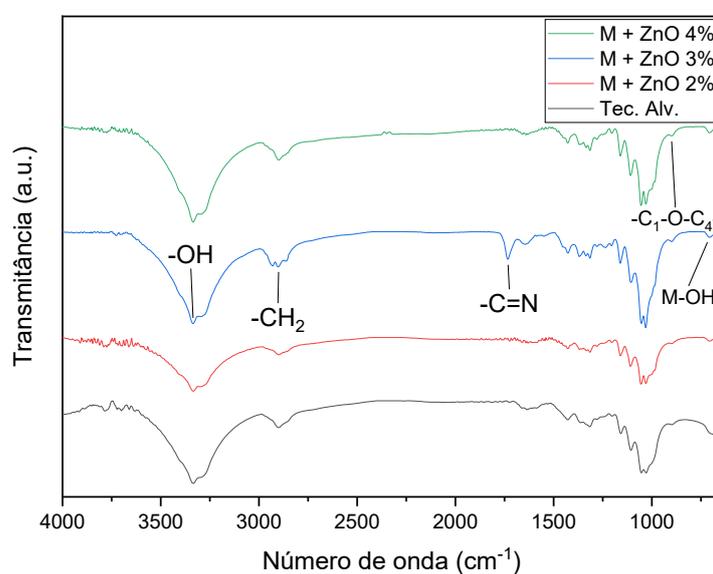
Para a síntese *in situ* de CuO, os picos encontrados estão na sua maioria de acordo com o espectro da celulose, que seria o composto de maior concentração nas amostras. A

ligação covalente de MCT- β -CD com a celulose seria representada pelo pico presente em 1731 cm^{-1} , característico do grupamento MCT em ligação entre a ciclodextrina e a cadeia celulósica. Também foi observado um pico em 707 cm^{-1} característico da ligação covalente M-OH existente na superfície de partículas de CuO (ANANTH et al., 2015; EL-TRASS et al., 2012).

Com estes resultados pode-se afirmar que a inserção de MCT- β -CD teria sido bem-sucedida, assim como, a inserção de CuO no interior das fibras de algodão, pois as amostras sofreram sucessivas lavagens durante o processo de síntese.

Para a síntese de ZnO, a interpretação seria análoga, pois nos resultados (Figura 59 e Tabela 36) se encontra presente um pico em 1733 cm^{-1} , que indica a formação de ligação covalente da MCT- β -CD com a celulose, e um pico em 707 cm^{-1} , indicando a presença de complexos metálicos nas amostras contendo a ligação covalente M-OH (ANANTH et al., 2015; EL-TRASS et al., 2012).

Figura 59 – Espectros de FTIR para o tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD, após inserção de ZnO com concentrações do íon precursor de 2 a 4% spm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Tabela 36 – Resultados de FTIR para amostras de tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD, após inserção de 2 a 4% spm de ZnO.

No. de onda	Grupos funcionais
3334	-OH álcool, estiramento ^{a,c,d}
2898	-CH ₂ alifático, estiramento ^{a,c,d}
1733	-C=N estiramento ^d
1644	-C=C- estiramento ^b
1427	-CH ₂ alifático, flexão ^{a,c,d}
1369	-OH deformação ^d
1315	-CH, flexão simétrica fora do plano ^{a,c}
1205	-C-O-, estiramento ^b
1160	-C-O-C-, estiramento assimétrico ^{a,c,d}
1108	-C-O-H, flexão (álcool secundário) ^{a,c}
1054	Estiramento de anel, assimétrico no plano ^{a,c}
1031	-C-O, estiramento ^{a,c,d}
900	-C ₁ -O-C ₄ ligação β -glucosídica, estiramento assimétrico ^a
707	Ligação M-OH estiramento/flexão

Legenda: a - Hashem et al. (2014); b - Chen et al. (2015); c - Blas-Sevelliano et al. (2018); d - Shown e Murthy (2009).

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Todos os resultados de FTIR apresentam evidências de que os óxidos foram inseridos entre as cadeias celulósicas e indicam a formação de ligação covalente entre a MCT- β -CD e a celulose indicando que a funcionalização das fibras de algodão foi bem-sucedida.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

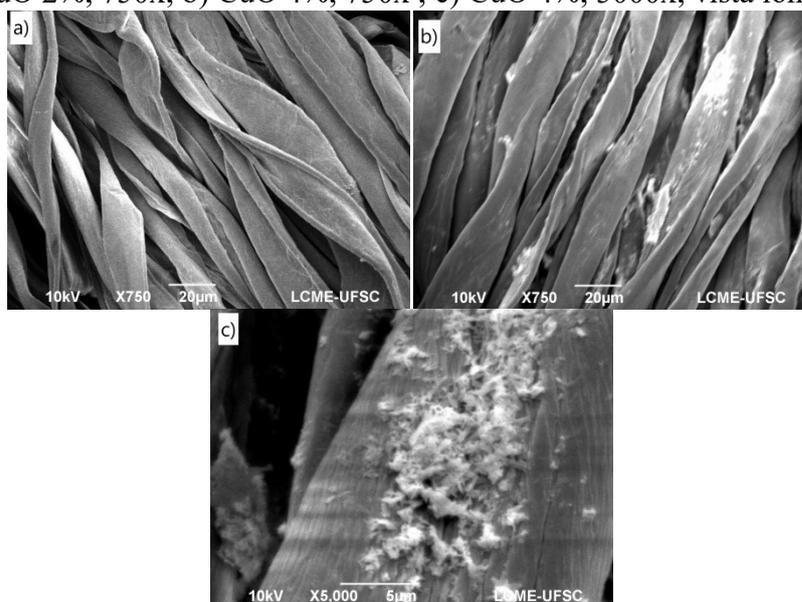
As microfotografias das amostras preparadas com óxidos metálicos sobre o tecido 100% CO pré-alvejado e funcionalizado com MCT- β -CD foram obtidas por MEV, para avaliar sua morfologia e a possível formação de materiais nanoestruturados.

As amostras com adição de CuO (Figura 60) não mostraram alterações na sua morfologia original, como as mesmas foram preparadas com o tecido pré-alvejado é possível observar as microfibrilas da parede primária pois a cutícula já foi retirada no processo de pré-alvejamento (Figura 60c). Na concentração de 4% spm de precursor (Figura 60b) apareceram aglomerados no exterior das fibras, enquanto que com 2% spm não houve registro de formação dos mesmos. Uma maior ampliação da amostra preparada com 4% spm de Cu⁺⁺ (Figura 60c) indica a formação de partículas nanoestruturadas com formato acicular, com sua deposição no canal formado pelas fibras de algodão e entre as microfibrilas.

Como os resultados de gravimetria apontam um aumento da massa das amostras e os resultados obtidos permitem a visualização da parede primária, postula-se que a formação das

NPs tenha ocorrido primeiramente no interior das fibras e depois formado cristais no exterior com o aumento da concentração de precursor. A formação de filmes em volta das fibras não foi observada nas amostras.

Figura 60 – Microfotografias obtidas por MEV do tecido 100% CO pré-alvejado com adição de: a) CuO 2%, 750x; b) CuO 4%, 750x ; c) CuO 4%, 5000x; vista longitudinal.

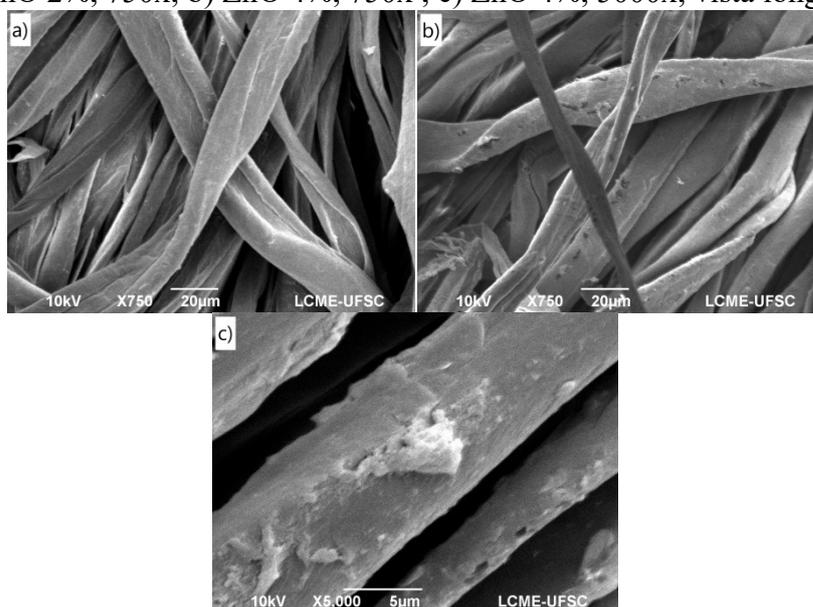


Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Para a aplicação de ZnO, as microfotografias obtidas (Figura 61) apresentaram resultado similar, com formação de aglomerados nas amostras preparadas com 4% spm de Zn^{++} (Figura 61b), sem apresentar alterações significativas (por exemplo, intumescimento) na morfologia das fibras. Com ampliação de 5000x na amostra preparada com concentração de 4% spm de Zn^{++} (Figura 61c), os aglomerados formados podem ser visualizados, sem indicar uma morfologia definida de suas partículas.

Acredita-se que as nanopartículas formadas teriam dimensões menores do que as formadas com CuO, tornando mais fácil sua adsorção e inserção no interior das fibras. A pouca visualização das microfibrilas de celulose na superfície sugere também o acúmulo superficial de ZnO que poderia explicar a rápida saturação no caso deste óxido metálico, de acordo com os resultados de gravimetria .

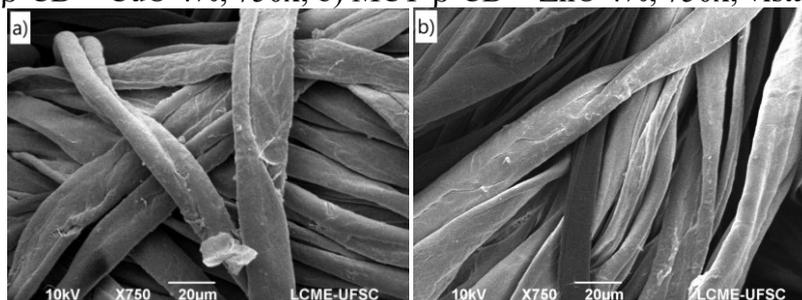
Figura 61 – Microfotografias obtidas por MEV do tecido 100% CO pré-alvejado com adição de: a) ZnO 2%, 750x; b) ZnO 4%, 750x ; c) ZnO 4%, 5000x; vista longitudinal.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A adição de óxidos metálicos nas amostras funcionalizadas com MCT- β -CD, de acordo com as observações visuais, apresentou menor tendência na formação de aglomerados. As microfotografias da Figura 62 correspondem às amostras preparadas com 4% spm de precursor, e também não apresentam alterações pronunciadas na morfologia das fibras. A amostra preparada com CuO (Figura 62a) apresenta maior tendência a formação de aglomerados, mas, alguns pequenos aglomerados podem ser visualizados também na amostra preparada com ZnO (Figura 62b). Estes resultados corroboram a hipótese de que a presença de MCT- β -CD na superfície das fibras influencia a velocidade de reação de redução dos íons Cu^{++} e Zn^{++} e a formação de seus respectivos óxidos, alterando a quantidade formada de CuO ou ZnO, e sua distribuição entre a superfície das fibras e seu interior.

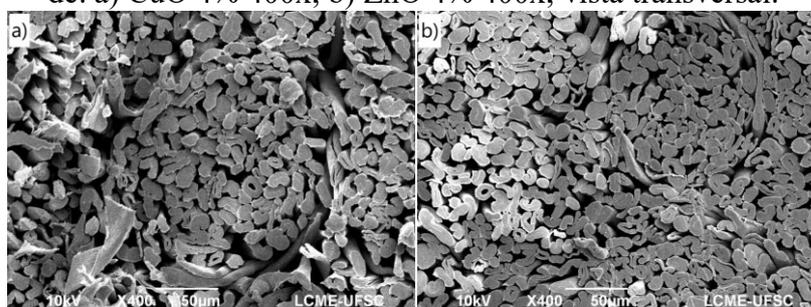
Figura 62 – Microfotografias obtidas por MEV do tecido 100% CO pré-alvejado com adição de: a) MCT- β -CD + CuO 4%, 750x; b) MCT- β -CD + ZnO 4%, 750x; vista longitudinal.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A Figura 63, apresenta a vista transversal das fibras de algodão apenas com inserção de CuO e ZnO, onde se pode confirmar que os tratamentos químicos e a inserção de óxidos metálicos, não alteraram sua morfologia. Não se observa intumescimento das fibras na sua seção transversal, o que provocaria alterações de título e também na gramatura das amostras. A vista transversal permite visualizar o diâmetro dos fios utilizados na construção do tecido, e a morfologia das fibras indica que não houve formação de aglomerados de óxidos no espaço entre as fibras e entre os fios, e sugerindo que o aumento de massa observado nas amostras seria resultado da formação de óxidos metálicos no interior das mesmas.

Figura 63 – Microfotografias obtidas por MEV do tecido 100% CO pré-alvejado com adição de: a) CuO 4% 400x; b) ZnO 4% 400x; vista transversal.

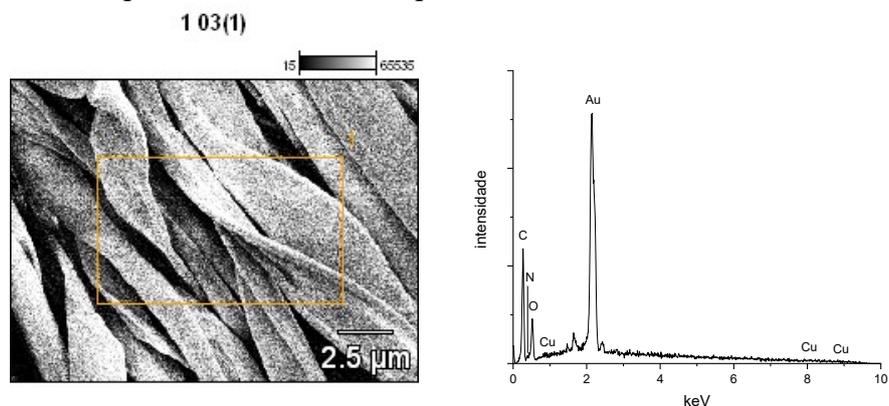


Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.4.5 Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX)

Os espectros de EDX obtidos para os tratamentos com CuO 2% (Figura 64) e CuO 4% (Figura 65), apresentaram cobre na sua composição química superficial, mostrando que a inserção teria acontecido de forma adequada. O perfil do espectro de EDX não apresenta picos elevados, mas resultados semelhantes foram obtidos por Ibrahim et al. (2013) ao depositar filmes de resinas de acrilato contendo nanopartículas de prata, zircônio, zinco e titânio na superfície de fibras de algodão.

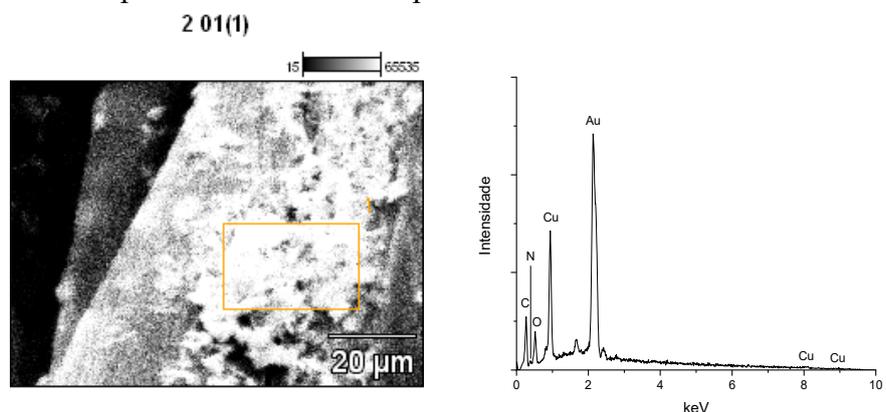
Figura 64 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO tratadas com CuO 2%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Na amostra CuO 4% (Figura 65), foi realizada uma análise de EDX sobre um aglomerado comprovando a presença de cobre e demonstrando o aumento da concentração de cobre naquela região pelo perfil de pico formado.

Figura 65 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO tratadas com CuO 4%.

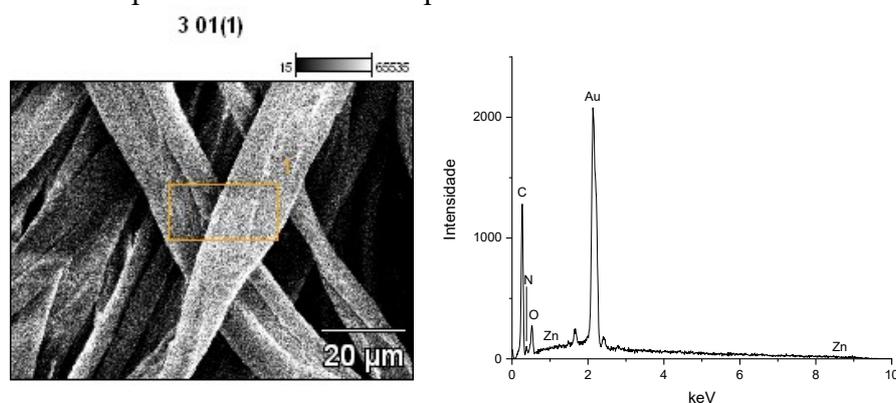


Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Na aplicação de ZnO nas amostras pré-alvejadas com concentração de precursor de 2% spm (Figura 66) e 4% spm (Figura 67), o resultado foi análogo ao caso anterior, com os espectros de EDX indicando a presença de zinco, sem a formação de picos elevados. No caso da concentração de 4% spm (Figura 67), os espectros de EDX obtidos especificamente sobre um aglomerado e também ao lado sobre a superfície das fibras foram praticamente iguais, sugerindo se tratar na verdade de uma fina camada de óxido sobre a fibra.

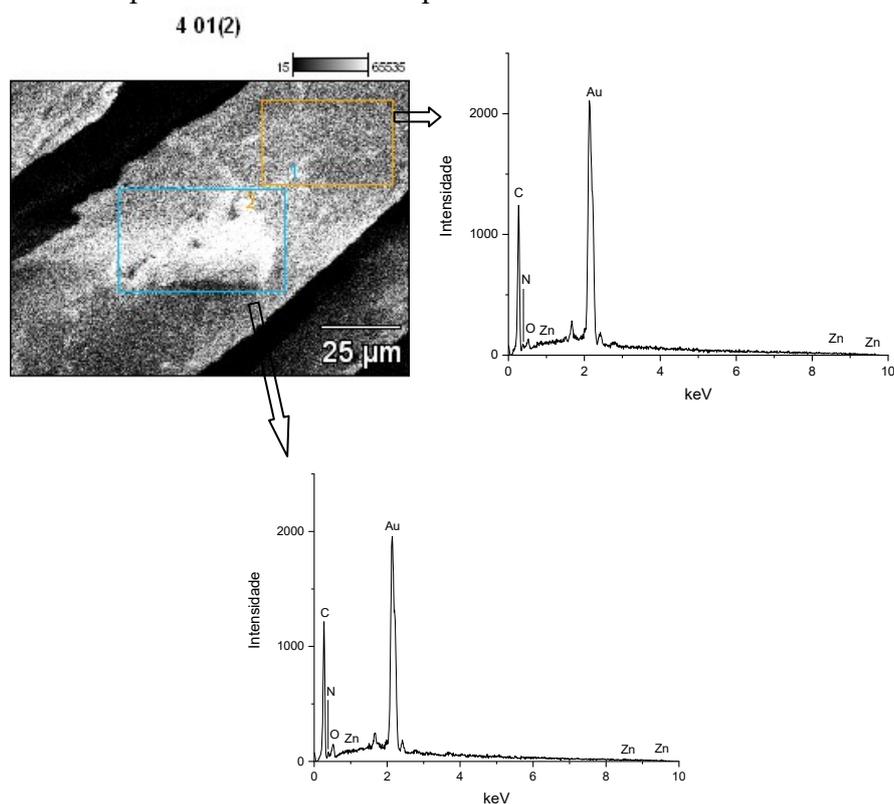
Assim, acredita-se que o CuO tem maior tendência a aglomeração formando cristais no exterior das fibras enquanto com o ZnO ocorreria a formação de um filme delgado sobre o material celulósico.

Figura 66 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO tratadas com ZnO 2%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

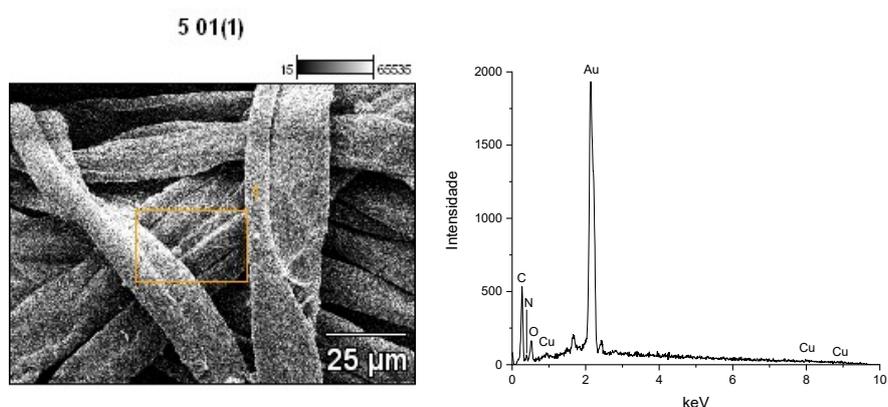
Figura 67 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO tratadas com ZnO 4%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

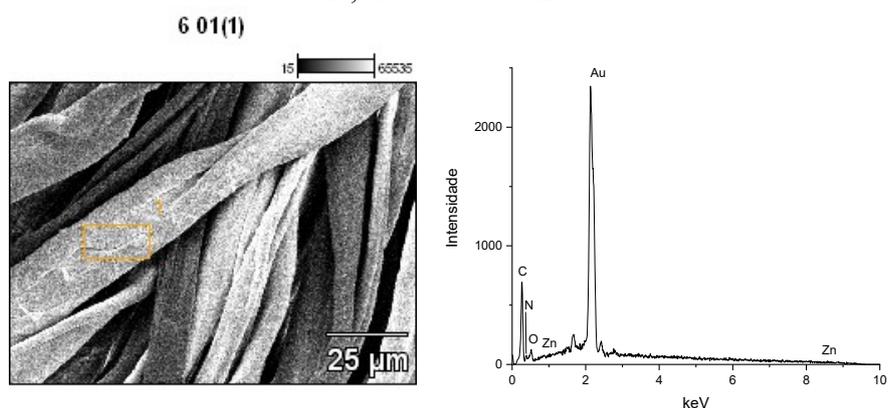
Utilizando tecidos funcionalizados com MCT- β -CD, o resultado obtido na concentração de Cu^{++} de 4% spm é apresentado na Figura 68. Os resultados análogos pra síntese in situ de ZnO se encontram dispostos na Figura 69. Nos dois casos a análise de EDX revelou a presença de cobre ou zinco de acordo com o precursor utilizado, indicando que a inserção dos óxidos metálicos no material têxtil ocorreu de forma adequada.

Figura 68 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO funcionalizadas com MCT- β -CD, tratadas com CuO 4%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

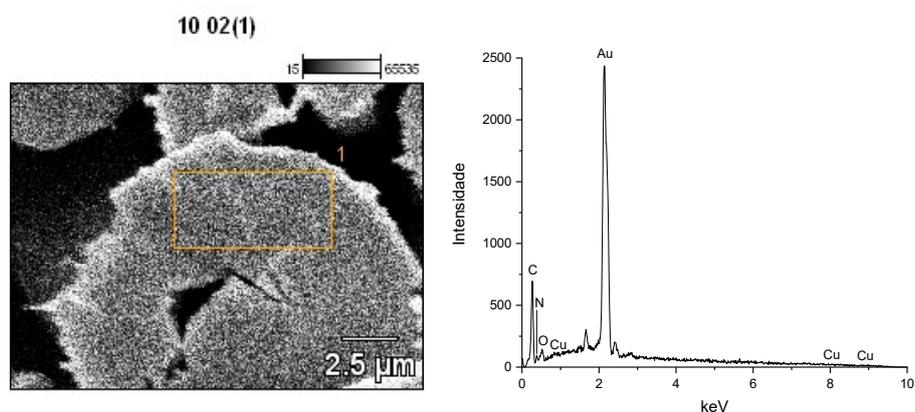
Figura 69 – Espectro de EDX obtido para amostras 100% CO funcionalizadas com MCT- β -CD, tratadas com ZnO 4%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

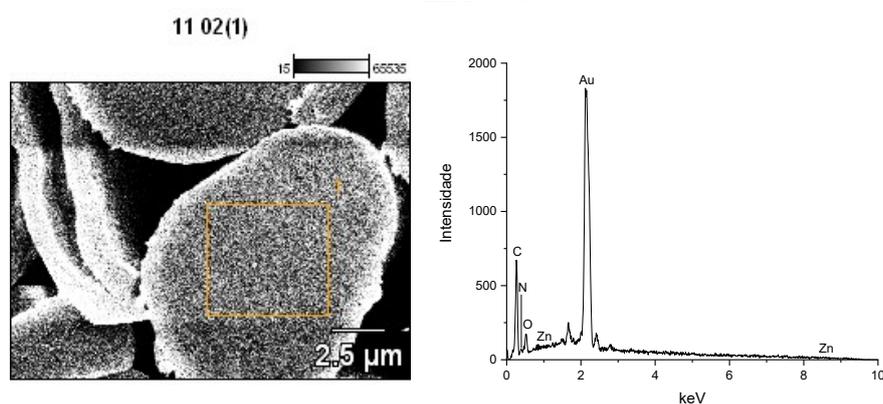
As análises realizadas na seção transversal foram fundamentais para averiguar a hipótese de que a reação de redução dos íons metálicos ocorreria também no interior das fibras. Neste caso, foi obtido o valor médio da concentração de cada metal na região indicada na Figura 70 para a amostra com CuO 4%, e na Figura 71 para a amostra com inserção de ZnO 4%. A presença de cobre e zinco foi constatada pela análise de EDX indicando que além das hipóteses de adsorção e formação de filmes encontrada na literatura (XUE et al., 2010; IBRAHIM; EID; YOUSSEF, 2013), existe síntese dos óxidos também no interior das fibras de algodão.

Figura 70 – Espectro de EDX obtido na seção transversal de fibras de algodão tratadas com CuO 4%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Figura 71 – Espectro de EDX obtido na seção transversal de fibras de algodão tratadas com ZnO 4%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Apesar de limitações na análise quantitativa, a técnica de EDX foi utilizada para estimar a concentração dos óxidos metálicos na superfície e no interior das fibras. Um resumo dos resultados obtidos para inserção de CuO se encontram na Tabela 37.

A utilização de amostras funcionalizadas com MCT- β -CD na aplicação de CuO (Tabela 37) reduziu a quantidade de cobre na superfície, indicando correspondência com os resultados de grau de inserção e MEV. Pode-se inferir que a celulose com sítios ocupados pela MCT- β -CD diminuiria sua capacidade de adsorção/absorção dos óxidos metálicos.

Tabela 37 – Análise elementar obtida por EDX para tecidos 100% CO, tratados com CuO.

Amostras	% massa				% átomos			
	C	N	O	Cu	C	N	O	Cu
CuO 2%	57,91	5,78	13,31	23,00	75,01	6,42	12,94	5,63
CuO 4%	30,35	3,61	7,20	58,85	60,74	6,19	10,81	22,26
MCT-β-CD + CuO 4%	46,65	5,65	5,98	41,71	73,03	7,59	7,03	12,34
CuO 4% transversal	58,82	8,58	5,34	27,26	78,07	9,77	5,32	6,84

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

No entanto, analisando a Tabela 38, observa-se que as amostras funcionalizadas com MCT-β-CD aumentaram a concentração de zinco na superfície das fibras. Apesar de parecer contrariar os resultados obtidos com o CuO, deve-se observar que a análise do grau de inserção indicou um baixo percentual de ZnO absorvido pelas amostras 100% CO pré-alvejadas, e que o tratamento com MCT-β-CD promoveu o aumento nessa capacidade. Assim, os resultados quantitativos obtidos na análise elementar ficaram de acordo com a análise gravimétrica.

Tabela 38 – Análise elementar obtida por EDX para tecidos 100% CO, tratados com ZnO.

Elementos	% massa				% átomos			
	C	N	O	Zn	C	N	O	Zn
ZnO 2%	57,79	5,07	5,29	31,85	80,31	6,04	5,52	8,13
ZnO 4%	43,13	3,02	1,48	52,38	76,40	4,58	1,96	17,05
	43,52	3,14	1,02	52,32	76,91	4,75	1,36	16,98
MCT-β-CD + ZnO 4%	25,69	2,20	0,85	71,25	62,19	4,57	1,55	31,69
ZnO 4% transversal	58,32	7,13	6,07	28,48	78,58	8,23	6,14	7,05

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

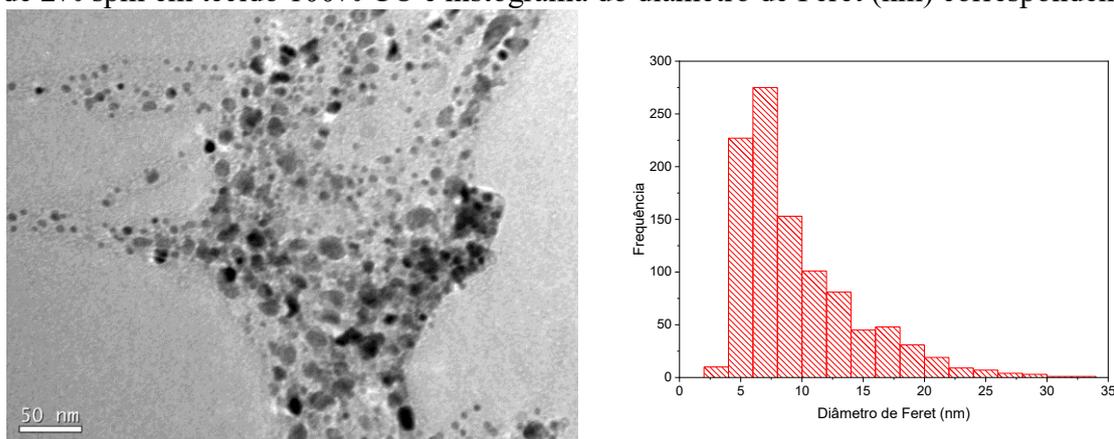
Observa-se que a concentração de cobre ou zinco na superfície é proporcional a concentração de precursor utilizada e menor no interior das fibras sugerindo que existe um gradiente de concentração na direção do centro das fibras. Na seção transversal das fibras foi encontrada uma quantidade de átomos equivalente tanto de Cu quanto de Zn, em torno de 7%. Na proporção em massa, os resultados indicaram cerca de 28% de cobre ou zinco na região analisada no interior das mesmas. Como não seria possível determinar o perfil de concentração por essa técnica, acredita-se que a difusão de NaOH pela fibra tenha sido responsável por efetuar a redução dos íons metálicos e formar os óxidos no seu interior. A formação de nanopartículas no interior da fibra e sua possível agregação, junto com a baixa solubilidade em água dos óxidos formados contribuiriam para sua fixação efetiva.

Os resultados obtidos contribuem para a hipótese de que a ligação covalente esperada entre a MCD- β -CD e as cadeias celulósicas foi efetiva e se manteve durante o processo de redução dos íons metálicos, controlando e homogeneizando o processo de síntese *in situ*. E contribuindo para o desenvolvimento de um novo material têxtil trifuncional, que poderia agrupar propriedades antimicrobianas, proteção UV, e um terceiro grupo de propriedades funcionais, utilizando compostos químicos capazes de formar complexos de inclusão com a CD. Com essa configuração do material, seria possível o carregamento e a liberação de diferentes compostos químicos, desenvolvendo propriedades funcionais nos tecidos com maior flexibilidade do que nos materiais têxteis inteligentes disponíveis no mercado.

4.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As nanopartículas desenvolvidas foram estudadas no MET para determinação de sua morfologia. Na Figura 72, os resultados da inserção de CuO na concentração de 2% spm são apresentados e as partículas obtidas têm morfologia aproximadamente esférica com diâmetro de Feret médio de 9,6 nm. O histograma da Figura 72 nos permite inferir que o diâmetro de partícula mais frequente ficaria entre 6 e 8 nm, sendo possível encontrar partículas na faixa de 3,5 a 32,7 nm nas microfotografias analisadas.

Figura 72 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de CuO na concentração de 2% spm em tecido 100% CO e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.

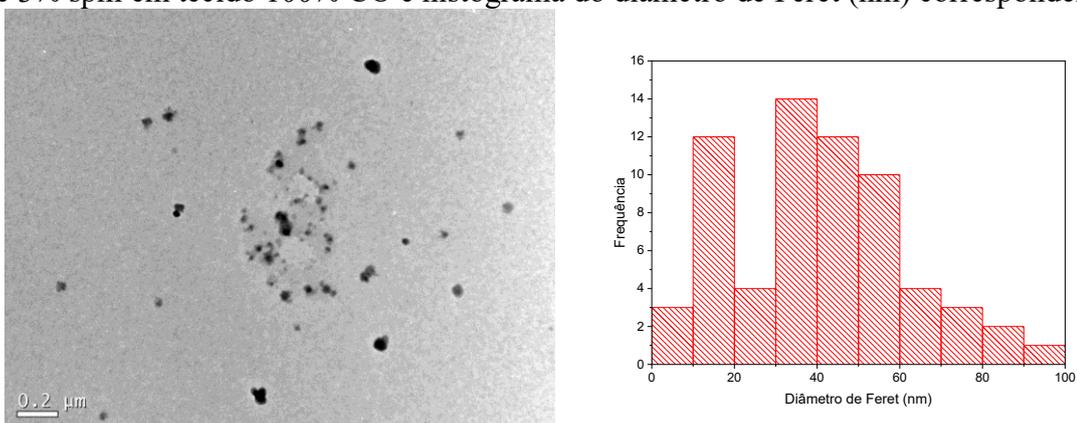


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Como comparação, a Figura 73 mostra resultados análogos para a amostra preparada com concentração de CuO de 3% spm. Apesar do diâmetro médio neste caso ser de 40 nm, podemos observar que a distribuição do diâmetro apresenta dois tamanhos de partículas mais

frequentes: (i) uma faixa com diâmetros menores com média da ordem de 15 nm e, (ii) outra com diâmetros que iniciam em 30 nm e podem ser estender até 95 nm.

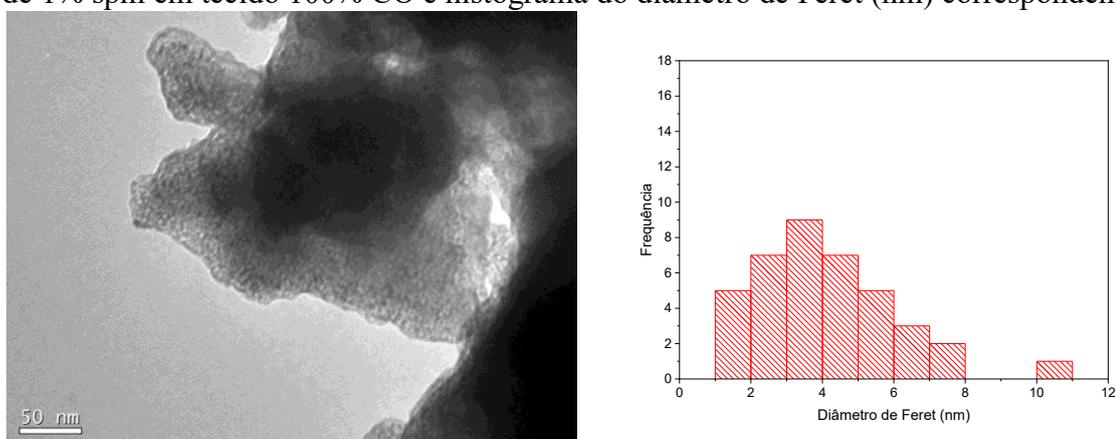
Figura 73 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de CuO na concentração de 3% spm em tecido 100% CO e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

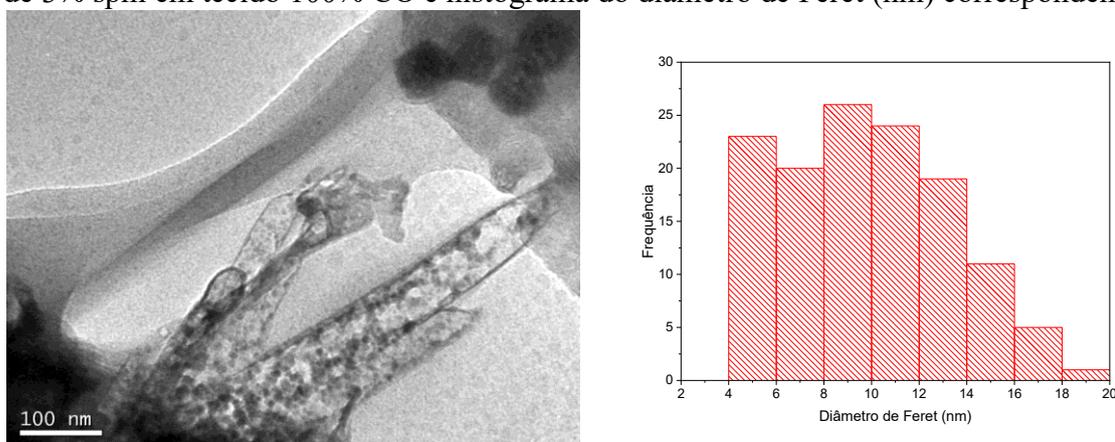
Ao realizar a inserção de ZnO de modo análogo, observamos na Figura 74 que para uma concentração de ZnO de 1% spm o diâmetro médio das partículas é cerca de 4,1 nm mas com maior frequência entre 3 nm e 4 nm. Na análise das imagens obtidas foram observadas partículas de até 10,7 nm. Aumentando a concentração de ZnO para 3% spm (Figura 75) a média do diâmetro aumenta para 9,7 nm e a faixa de diâmetro das partículas encontradas nas imagens inicia em 4,1 nm com um máximo observado de 18,5 nm.

Figura 74 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de ZnO na concentração de 1% spm em tecido 100% CO e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

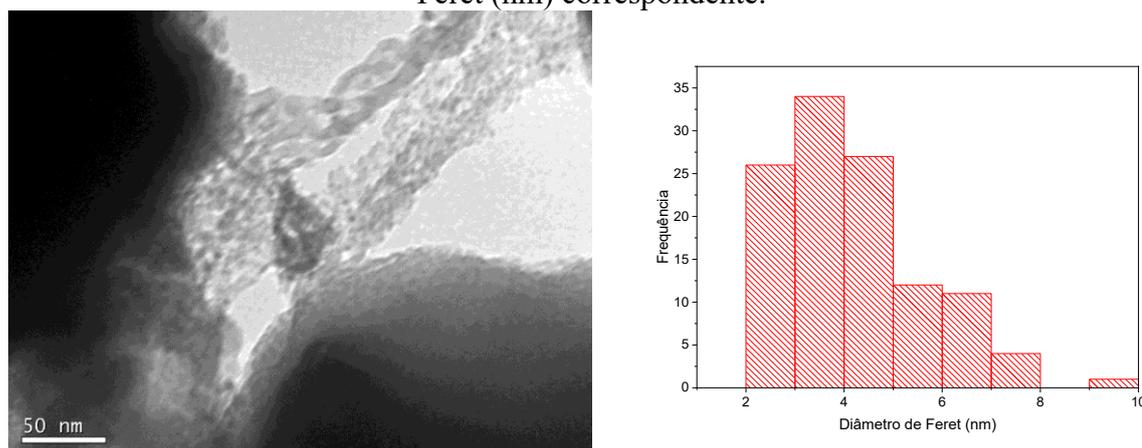
Figura 75 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de ZnO na concentração de 3% spm em tecido 100% CO e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os resultados obtidos para o tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD são apresentados de modo análogo. Na Figura 76, observa-se o resultado encontrado para inserção de CuO na concentração de 3% spm. O diâmetro médio observado é de 4,3 nm e o material apresenta uma distribuição de diâmetros bastante estreita com a maior frequência de NPs entre 3 nm e 4 nm. Neste caso foram observadas NP's com diâmetro entre 2,0 nm e 9,3 nm.

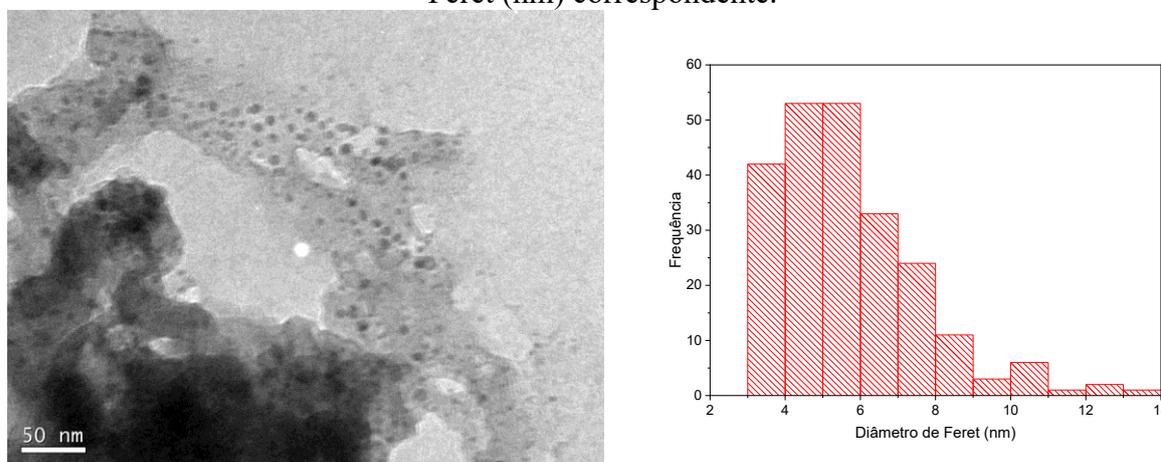
Figura 76 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de CuO na concentração de 3% spm em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Aumentando a concentração de CuO para 4% spm, observamos o aumento do diâmetro médio para 5,7 nm e foram mensuradas NP's na faixa de 3,0 a 13,6 nm. Neste caso pode-se observar na Figura 77 que o diâmetro mais frequente se encontra na faixa entre 4 nm e 6 nm.

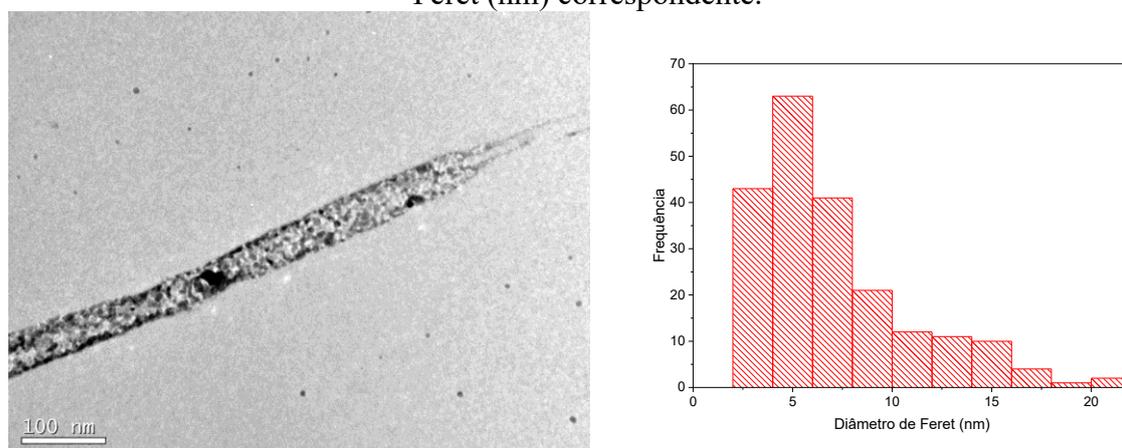
Figura 77 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de CuO na concentração de 4% spm em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para a inserção de ZnO em tecidos funcionalizados com MCT- β -CD, pode-se observar na Figura 78 os resultados obtidos com a concentração de 3% spm. A média do diâmetro de Feret das partículas foi estimado em 7,0 nm, com maior frequência em torno de 5 nm. Na análise das microfotografias foram verificadas partículas presentes com diâmetro de 2,0 a 21,3 nm.

Figura 78 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de ZnO na concentração de 3% spm em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.

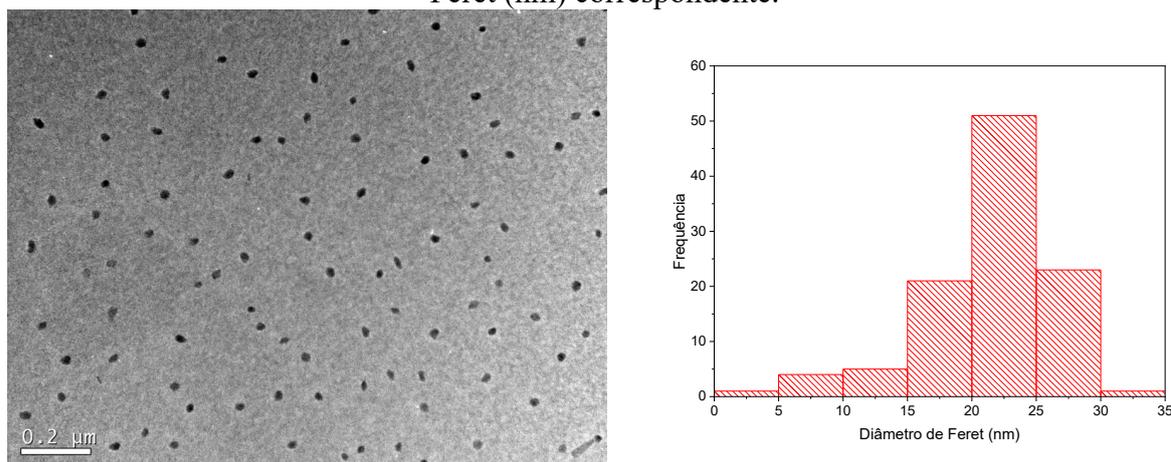


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Com o aumento da concentração para 4% spm (Figura 79), o diâmetro médio passa a ser de 21,2 nm e neste caso as partículas podem ser divididas em dois grupos: (i) um grupo

com tamanhos muito pequenos iniciando em 3,1 nm e, (ii) um grupo de maior frequência com diâmetros acima de 15 nm. No segundo grupo os diâmetros podem chegar até 32,4 nm, mas as partículas têm um tamanho de maior frequência entre 20 nm e 25 nm.

Figura 79 – Microfotografia das nanopartículas obtidas por inserção de ZnO na concentração de 4% spm em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD e histograma do diâmetro de Feret (nm) correspondente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Pode-se afirmar que, de maneira geral, o aumento da concentração do precursor na inserção de óxido de cobre e óxido de zinco aumenta o tamanho médio das partículas obtidas. Sua morfologia é aproximadamente esférica em todas as amostras e com diâmetros na escala nanométrica. As amostras funcionalizadas com MCT- β -CD apresentam uma faixa de diâmetro de partícula mais estreita tornando este processo interessante no desenvolvimento de novos materiais têxteis. A presença das CD's ligadas às cadeias celulósicas das fibras de algodão demonstra participar ativamente do processo de síntese das NP's, provavelmente restringindo seu tamanho por impedimento estérico, e ocupando espaços vazios no interior das fibras. No entanto, não existe evidência de que as NP's de menor diâmetro tenham se formado no interior da cavidade das CD's.

A literatura de processos *in situ* é bastante reduzida, mas no trabalho de Hassabo et al. (2019) são desenvolvidas NP's de prata em substrato 100% CO pelo gotejamento de uma solução de precursor em soluções separadas de polímeros a base de polietilenoimina e de polimetilol. A presença de moléculas de tamanho grande no meio reacional funciona como estabilizador do tamanho das NP's. Assim, no meio reacional foram imersas amostras de tecido 100% CO e as partículas obtidas apresentaram diâmetro médio de 10 nm ou 16 nm, de acordo com o polímero utilizado.

No trabalho de He, Kunitake e Nakao (2003), foi proposta a utilização de fibras de celulose como nanoreator e estabilizador das dimensões de NPs de metais nobres (Ag, Au, Pt e Pd). No entanto, foram utilizados dois tipos de papel de filtro como fonte destas fibras em conjunto com um agente redutor, boro hidreto de sódio (NaBH_4), conseguindo assim dimensões inferiores a 10 nm.

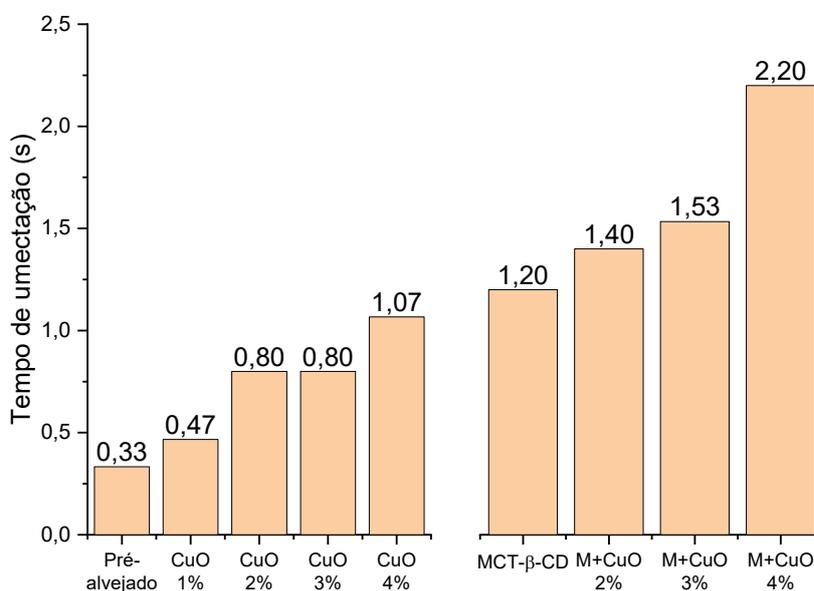
Uma das contribuições desta tese seria a utilização de fibras naturais de algodão funcionalizadas como base para formação de NPs com dimensões em torno de 5 nm, utilizando NaOH e Na_2CO_3 que possuem custo reduzido. A estabilização das NPs ocorreria pela formação de fortes interações químicas entre os átomos da superfície das mesmas e os radicais $-\text{OH}$ e os átomos de oxigênio do grupamento éter, presentes em grande quantidade na celulose, controlando as dimensões e a distribuição de tamanho das NPs.

4.4.7 Ângulo de contato (tempo de umectação)

A hidrofiliidade do tecido 100% CO pré-alvejado e funcionalizado com MCT- β -CD, foi avaliada após a inserção de CuO e ZnO . A medição foi realizada através de pequenas modificações da norma NBR 13000:1993, usando o equipamento de medição de ângulo de contato para captura de vídeo e estimativa do tempo de umectação das amostras.

Os resultados obtidos para as amostras preparadas com CuO estão dispostos na Figura 80, comparando sua aplicação em duas bases diferentes: (i) tecido pré-alvejado; e (ii) tecido funcionalizado com MCT- β -CD. Observa-se que o aumento do grau de inserção de CuO aumenta o tempo de umectação e, conseqüentemente, diminui a hidrofiliidade. Apenas a presença de MCT- β -CD aumentaria o tempo de umectação de 0,33 segundos para 1,2 segundos. Adicionando apenas CuO o tempo ficaria em 1,07 segundos. No caso do tecido com inserção dos dois compostos, o tempo de umectação aumentou para até 2,2 segundos, nas amostras preparadas com 4% de Cu^{++} .

Figura 80 – Tempo de umectação para tecidos 100% CO, funcionalizados com CuO, MCT- β -CD e CuO + MCT- β -CD.

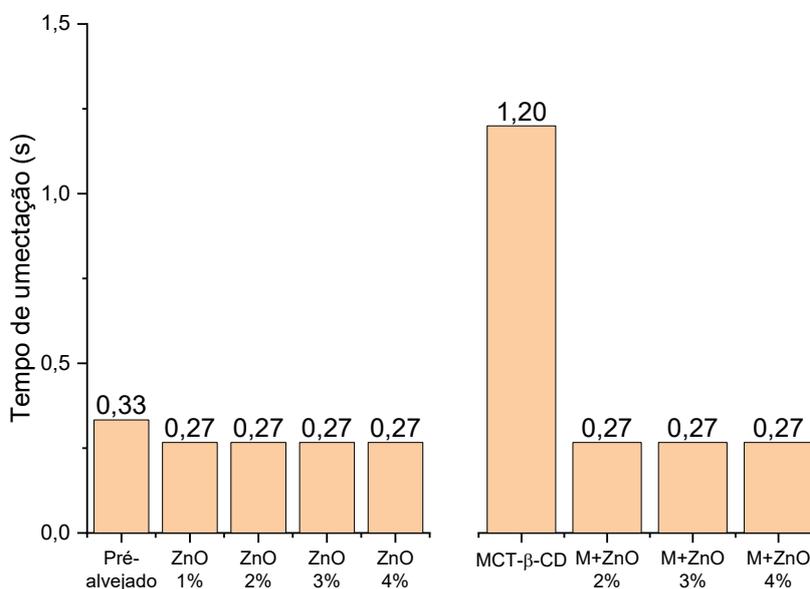


Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Esse aumento apesar de substancial, não seria considerado problema de acordo com os padrões da indústria, onde um tempo de umectação de até 5 segundos poderia ser considerado adequado (JOSHI et al., 2013). A aplicação de MCT- β -CD por impregnação faria com que a sua fixação acontecesse na superfície das fibras provocando uma grande alteração das propriedades de hidrofiliabilidade e, reduzindo a velocidade de difusão de substâncias químicas para o interior da fibra (SETTHAYANOND et al., 2017).

Na funcionalização de tecidos com ZnO (Figura 81), os resultados obtidos foram até melhores do que com o tecido pré-alvejado original. Mesmo utilizando como base, um tecido previamente tratado com MCT- β -CD, o tempo de umectação foi reduzido para 0,27 segundos, um pouco abaixo do valor de 0,33 segundos original. O tempo de umectação dos tecidos contendo ZnO não sofreu variações e se mostrou independente da concentração de precursor nas condições utilizadas neste trabalho.

Figura 81 – Tempo de umectação para tecidos 100% CO, funcionalizados com ZnO, MCT- β -CD e ZnO + MCT- β -CD.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os resultados obtidos nas análises de MEV, EDX e MET demonstraram as diferenças entre os materiais desenvolvidos com CuO e ZnO, e as diferentes modificações provocadas na superfície das fibras. As quais devem ser responsáveis pelo diferente comportamento dos materiais quanto ao tempo de umectação.

4.4.8 Difração de raios X (DRX)

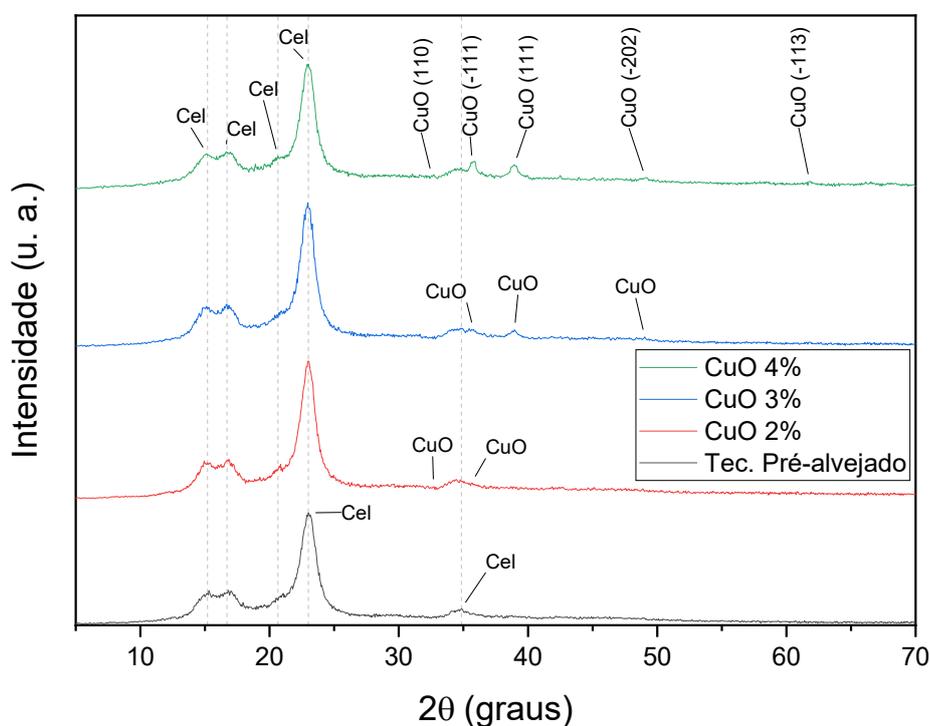
Análises de DRX foram utilizadas para determinar a estrutura cristalina dos compostos preparados *in situ* nos tecidos 100% CO, sendo possível identificar qualitativamente a composição das fases presentes. Depois de verificar a presença de NP's nas análises de MET, pode-se assim identificar a formação do óxido correspondente nas amostras e obter maiores informações no caso de misturas de fases.

Os difratogramas apresentados na Figura 82 apresentam os resultados obtidos para os tecidos 100% CO preparados por inserção de CuO. Um padrão do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) para o óxido de cobre (JCPDS 80-1917) foi utilizado para comparação. Como a quantidade de óxido de cobre é muito menor do que a quantidade de

celulose disponível no tecido, a visualização clara dos picos de difração é possível somente em concentrações mais elevadas do precursor.

Obviamente, os picos característicos da celulose estão presentes em todos os resultados e são reportados em $2\theta = 15,2^\circ$, $2\theta = 16,7^\circ$, $2\theta = 20,65^\circ$, $2\theta = 23,0^\circ$ e $2\theta = 34,9^\circ$; de acordo com os valores existentes na literatura para a Celulose I e representando os planos (101), (10-1), (021), (002) e (040) respectivamente (PARK et al., 2010; BLAS-SEVILLANO et al., 2018). A presença de CuO é mais facilmente observada na amostra preparada com concentração de precursor de 4% spm. São observado picos característicos do CuO com estrutura cristalina monoclinica em $2\theta = 32,6^\circ$, $2\theta = 35,8^\circ$, $2\theta = 39,0^\circ$, $2\theta = 49,1^\circ$ e $2\theta = 61,8^\circ$; que correspondem aos planos cristalográficos (110), (-111), (111), (-202) e (-1,1,3). Estes valores estão de acordo com o trabalho de Anand et al. (2020) que sintetizou NP's de CuO utilizando nitrato de cobre como precursor.

Figura 82 – Difratomogramas das amostras preparadas por inserção de CuO em tecido 100% CO.

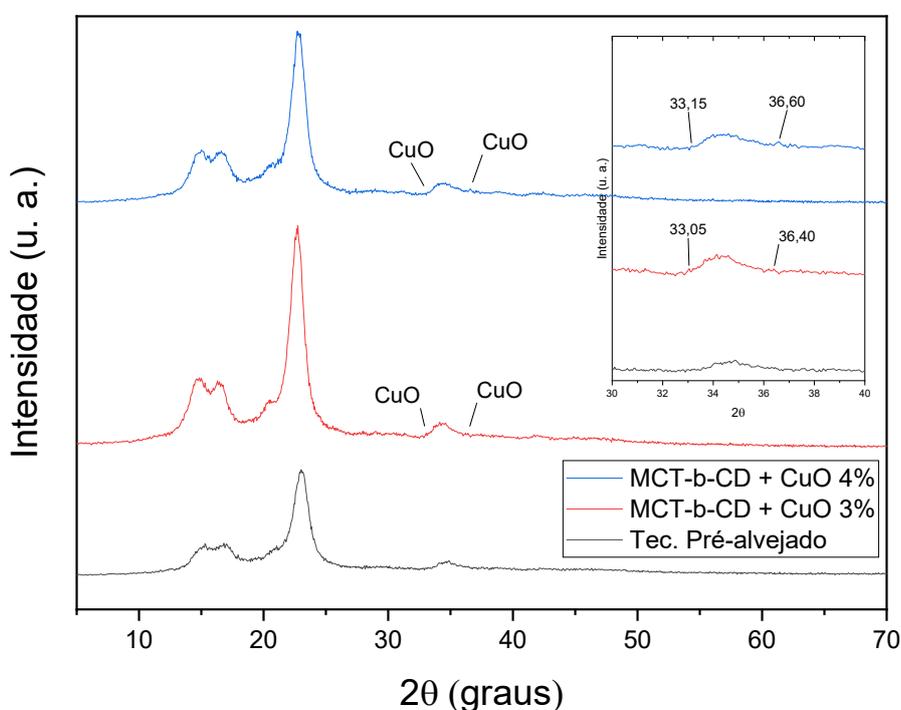


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

No caso das amostras funcionalizadas com MCT- β -CD, a inserção de CuO produz picos de difração análogos, mas com intensidade muito menor em função da menor

quantidade de material depositado. A posição dos picos de CuO pode ser observada no detalhe ampliado da Figura 83, com valores em torno de: $2\theta = 33,1^\circ$ e $2\theta = 36,5^\circ$ correspondendo aos planos (-111) e (111) com desvio para a esquerda de aproximadamente $2,6^\circ$, indicando a presença de deformação da estrutura cristalina característico de NP's (MONTAZER; SHAMEI; ALIMOHAMMADI, 2014). O pequeno diâmetro das partículas mensuradas a partir dos resultados obtidos por MET corroboram esta afirmação.

Figura 83 – Difratomogramas das amostras preparadas por inserção de CuO em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD.

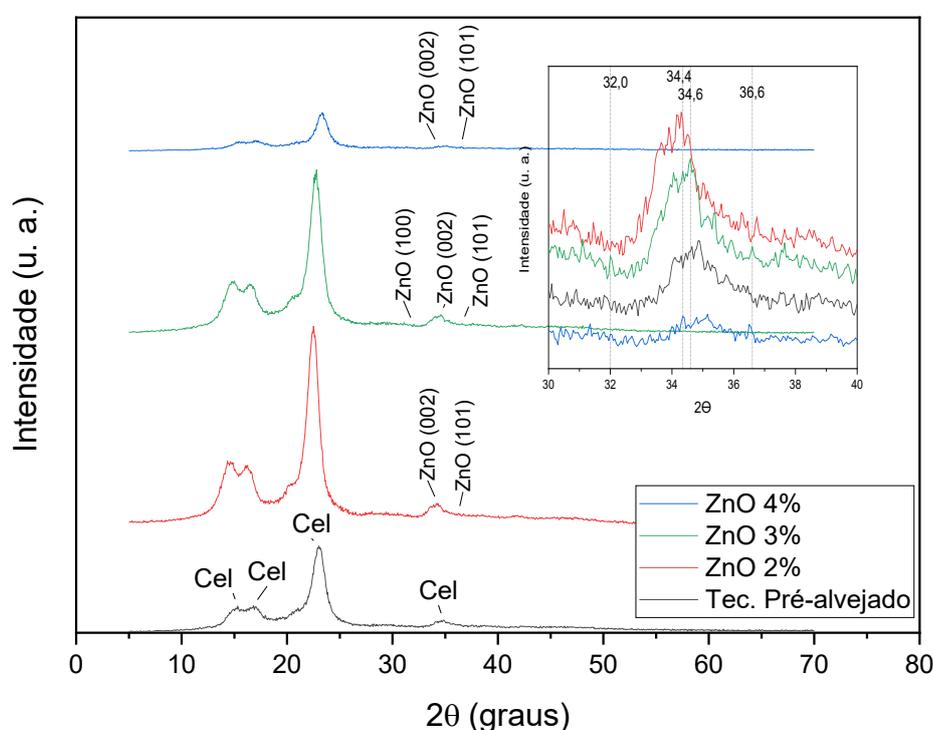


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Avaliando os resultados obtidos nas amostras com inserção de ZnO (Figura 84) observa-se os mesmos picos referentes a celulose I em $2\theta = 15,3^\circ$, $2\theta = 16,8^\circ$, $2\theta = 23,0^\circ$ e $2\theta = 34,9^\circ$; que correspondem aos planos (101), (10-1), (002) e (040) em concordância com a literatura (PARK et al., 2010; BLAS-SEVILLANO et al., 2018). Considerando os resultados obtidos por MET que identificou NP's com diâmetro reduzido, a tendência de alargamento dos picos no DRX quando se trabalha com NP's e o posicionamento do pico correspondente ao plano cristalino (040) da celulose ($2\theta = 34,9^\circ$) muito próximo aos picos de difração de maior intensidade para o ZnO, os picos correspondentes aos planos cristalinos do óxido

possuem intensidade muito pequena mas podem ser observados na ampliação apresentada na Figura 84. O difratograma foi comparado com o padrão JCPDS 36-1451 do ICDD e a presença da fase cristalina com estrutura hexagonal de ZnO foi identificada com os picos de maior intensidade em torno de $2\theta = 32,0^\circ$, $2\theta = 34,5^\circ$ e $2\theta = 36,6^\circ$ referentes aos planos cristalinos (100), (002) e (101). Os resultados da síntese de ZnO nos trabalhos de Gutul et al. (2014) e Xue et al. (2010) utilizando diferentes métodos obtiveram resultados de DRX semelhantes.

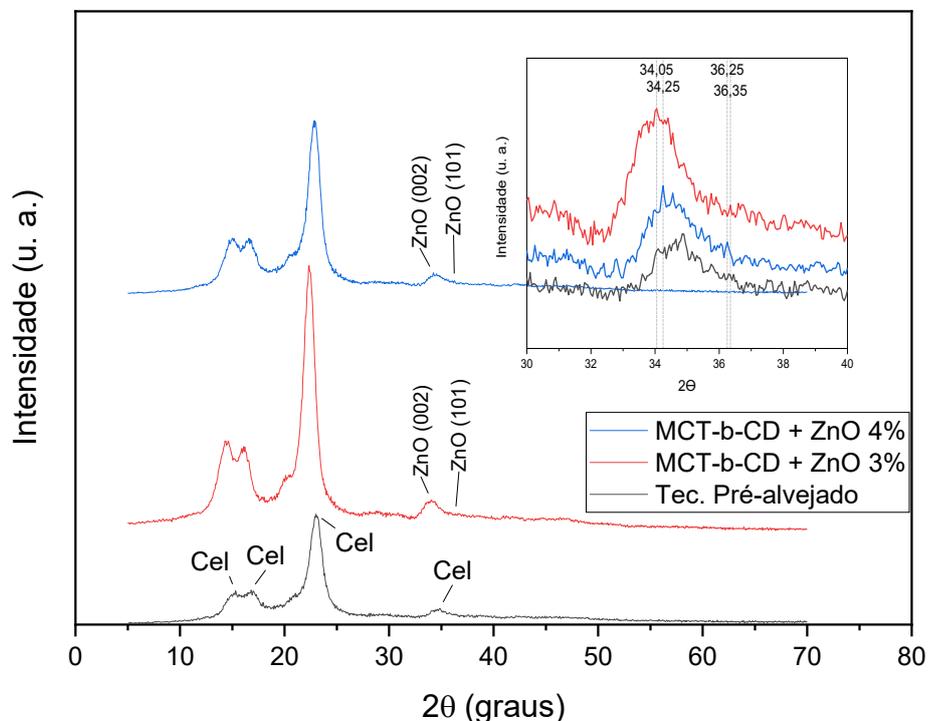
Figura 84 – Difratogramas das amostras preparadas por inserção de ZnO em tecido 100% CO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Com picos em posições semelhantes, nos difratogramas relativos à inserção de ZnO nas amostras de tecido 100% CO funcionalizadas com MCT- β -CD (Figura 85) foram identificadas: (i) uma fase de Celulose I com picos em $2\theta = 15,3^\circ$, $2\theta = 16,8^\circ$, $2\theta = 23,0^\circ$ e $2\theta = 34,9^\circ$ correspondentes aos planos cristalinos (101), (10-1), (002) e (040), e; (ii) uma fase cristalina com picos em torno de $2\theta = 34,2^\circ$ e $2\theta = 36,3^\circ$ correspondendo aos planos (002) e (101) da estrutura hexagonal de ZnO.

Figura 85 – Difratomogramas das amostras preparadas por inserção de ZnO em tecido 100% CO funcionalizado com MCT- β -CD.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

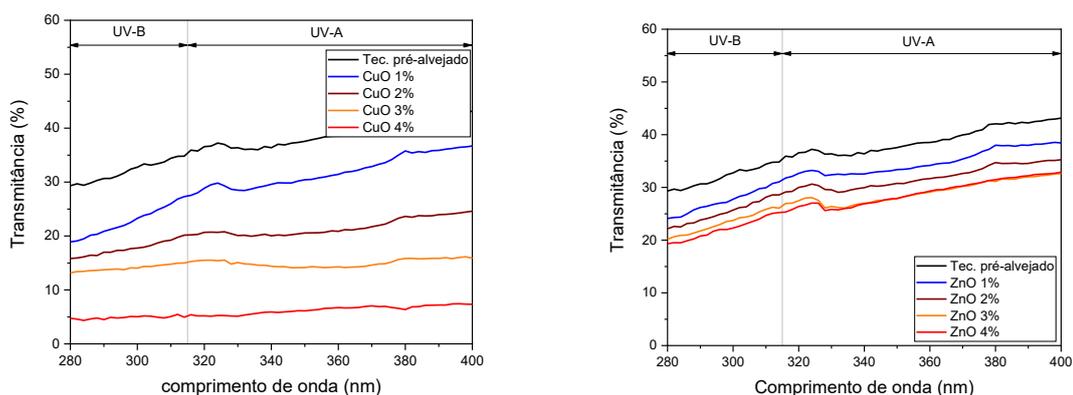
Em resumo, os resultados de DRX identificaram a presença de óxido de cobre e óxido de zinco nas amostras respectivas. O polímero de celulose presente nas fibras de algodão não sofreu alterações substanciais tanto durante os processos de inserção de óxidos metálicos quanto na funcionalização com MCT- β -CD.

4.5 ESPECTROSCOPIA UV/VIS POR TRANSMITÂNCIA DIFUSA

Para avaliar se os efeitos das modificações propostas nas amostras 100% CO foram efetivos no bloqueio da radiação UV, os ensaios de espectroscopia por transmitância difusa foram realizados nas amostras de tecido pré-alvejado antes e depois da inserção dos óxidos metálicos. A comparação dos resultados obtidos para cada um dos óxidos na Figura 86 demonstra que a transmitância diminuiu significativamente com o aumento da concentração de precursor utilizado no processo de síntese das NP's. Apesar da literatura indicar o ZnO como um futuro agente de acabamento têxtil (SHATERI-KHALILABAD e YAZDANSHENAS, 2013; HOLT et al., 2018), melhores resultados foram obtidos com a inserção de CuO.

Conclui-se que a quantidade de material inserido nas fibras tem grande influência nas propriedades de proteção UV, e com os resultados obtidos por gravimetria ficou evidente que o processo utilizado favorece a cristalização e inserção do CuO nas fibras de algodão, levando assim a um melhor desempenho no bloqueio da radiação UV.

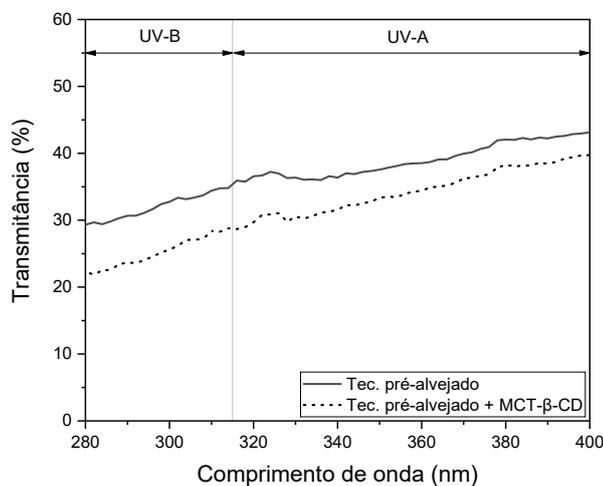
Figura 86 – Espectro UV por transmitância difusa (280 a 400 nm) das amostras com inserção de CuO e ZnO, em comparação com o tecido 100% algodão pré-alvejado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Quanto ao efeito da funcionalização com MCT- β -CD, na Figura 87 pode-se verificar que houve uma pequena redução na transmitância da amostra tanto na faixa de radiação UV-A quanto na região dos raios UV-B.

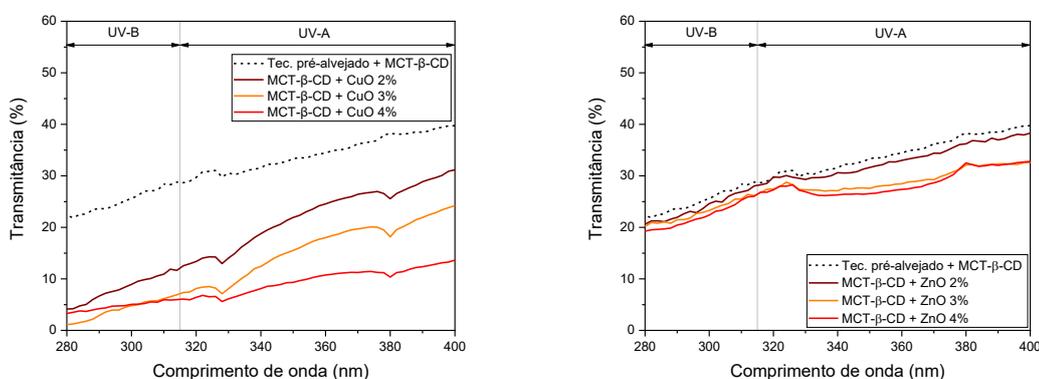
Figura 87 – Espectro UV por transmitância difusa (280 a 400 nm) das amostras de tecido pré-alvejado e funcionalizado com MCT- β -CD.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os resultados obtidos nas amostras preparadas pela inserção dos óxidos no material já funcionalizado com MCT- β -CD (Figura 88) também apresentaram um desempenho superior com a utilização de óxido de cobre. Na inserção de óxido de zinco observa-se pouca diferença no bloqueio da radiação UV pelas amostras, quando comparadas com o tecido pré-alvejado funcionalizado. Deve-se acrescentar que se comparados com o tecido pré-alvejado sem tratamento a diferença na transmitância seria um pouco maior.

Figura 88 – Espectro UV por transmitância difusa (280 a 400 nm) das amostras com inserção de CuO e ZnO, em comparação com o tecido pré-alvejado funcionalizado com MCT- β -CD.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

As diferenças de transmitância obtidas sugerem uma correlação entre a massa de NP's formadas no tecido (influenciada pela concentração de precursor e rendimento do processo de síntese) melhoram os resultados de proteção UV das amostras. Como os tecidos previamente funcionalizados com MCT- β -CD têm menos espaço disponível no interior das fibras e ocupam também sítios na superfície das mesmas, no caso do CuO, ocorre uma menor formação de NP's e assim as amostras preparadas apenas com a inserção de CuO tem desempenho de proteção UV melhor.

No caso do óxido de zinco, a presença de MCT- β -CD nas fibras aumenta a quantidade de NP's sintetizadas, mas com valores ainda inferiores aos obtidos na aplicação de CuO. Com o auxílio dos resultados de gravimetria observa-se que as amostras que possuem quantidade semelhante de ZnO apresentam resultados de proteção UV similares. Dessa forma, o CuO apresenta melhores resultados neste trabalho devido ao processo de síntese favorecer sua reação de cristalização.

5 CONCLUSÕES

A síntese dos resultados obtidos nesta tese é apresentada neste capítulo respondendo aos objetivos inicialmente propostos.

Neste trabalho, os processos de preparação foram realizados em escala laboratorial utilizando máquinas que simulam o resultado obtido em processos produtivos industriais. Foram desenvolvidos processos de desengomagem e pré-alveamento que permitiram obter amostras com características de grau de alvura, hidrofiliidade e perda de massa de acordo com os obtidos pelos processos industriais atuais. A avaliação do processo de pré-alveamento indicou a receita utilizada no experimento B_{II}, com 0,5 g/L de detergente, 2% spm de H₂O₂ e 15 minutos de processo, como suficiente para se obter as características desejadas em um artigo têxtil.

De maneira geral, quase todas as receitas obtiveram grau de branco acima de 55,0; hidrofiliidade por capilaridade acima de 8,0 cm; tempo de umectação abaixo de 1,0 segundo e perda de massa média de 10% durante o pré-tratamento. Este conjunto permitiria a utilização das amostras em qualquer processo industrial subsequente na indústria têxtil. Os resultados da caracterização das amostras não apresentaram dados que indicassem a existência de danos pronunciados às fibras de algodão e tornou possível visualizar a estrutura superficial das mesmas.

A síntese e inserção de MCT- β -CD foram consideradas efetivas, com um grau de inserção de 2,8% de acordo com os resultados existentes na literatura para uma concentração de 80 g/L na aplicação, e influenciou fortemente os resultados de tempo de umectação das amostras, que mesmo assim se mantiveram dentro da faixa ótima dos artigos têxteis produzidos industrialmente. A ligação covalente entre a celulose e a MCT- β -CD foi comprovada nos experimentos indicando que a funcionalização teria uma vida útil similar à do substrato têxtil, da mesma forma que os corantes reativos com grupamento MCT que fazem o mesmo tipo de ligação.

O processo de inclusão *in situ* dos óxidos metálicos desenvolvido nesta tese, utilizando um estágio inicial de impregnação do precursor em foulard com posterior processo de redução por esgotamento se mostrou adequado para preparar NPs de dimensões diminutas. De acordo com a concentração de precursor utilizada foi possível inserir NPs nas fibras celulósicas até quase 4% da massa das amostras (no caso de aplicação de CuO). Na aplicação de ZnO o grau de inserção chegou até aproximadamente 1,5%. A presença de MCT- β -CD nas

amostras funcionalizadas influenciou de forma determinante o grau de inserção obtido, demonstrando participar ativamente do processo de síntese das NPs.

As evidências indicam que a síntese das NPs ocorre também no interior das fibras, possivelmente com um gradiente de concentração. Indicando que a estratégia de utilizar o material celulósico após o pré-tratamento como nanoreator e estabilizador das dimensões das NPs foi efetiva, diferente de outros trabalhos com síntese *in situ* que reportam a formação de filmes finos ou partículas apenas na superfície das fibras.

Uma vez que a concentração dos álcalis foi mantida constante neste trabalho, a variação da concentração de precursor mostrou uma forte relação com as dimensões das NPs obtidas. Em resumo, na inserção de CuO e ZnO foram obtidas NPs com diâmetro de Feret abaixo de 10 nm, com valores médios menores no caso do ZnO. O efeito da presença de MCT- β -CD nas fibras de algodão atuou reduzindo o diâmetro de Feret médio das NPs e estreitando sua distribuição de tamanho, possibilitando o desenvolvimento de NPs com diâmetro médio da ordem de 5 nm.

A concentração de precursor e sua influência na massa de NPs sintetizadas mostra relação com os resultados de proteção UV obtidos. Resumindo, quanto maior for o grau de inserção de óxido melhores são os resultados de proteção UV. Os resultados obtidos para inserção de CuO foram melhores e certamente derivados do maior grau de inserção verificado nos experimentos. Deve-se observar que apenas a funcionalização com MCT- β -CD já produz algum resultado de proteção UV e seu uso combinado com os óxidos metálicos produz bons resultados com concentrações menores de óxidos principalmente na região do UV-B que seria responsável pela incidência de melanoma.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões são apontadas para trabalhos futuros de acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento desta tese:

- otimizar o processo de síntese para obter um melhor rendimento na preparação das NPs;
- estudar a solidez a lavagem;
- verificar as propriedades antimicrobianas e desenvolver complexos de inclusão no material funcionalizado com MCT- β -CD;
- utilizar outras fibras celulósicas como suporte para as NPs;
- desenvolver os processos em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-HALIM, E. S.; AL-DEYAB, S. S.; ALFAIFI, A. Y. A. Cotton fabric finished with β -cyclodextrin: Inclusion ability toward antimicrobial agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 550–556, 2014.
- ABDOLMALEKI, A.; MALLAKPOUR, S.; BORANDEH, S. Tailored functionalization of ZnO nanoparticle via reactive cyclodextrin and its bionanocomposite synthesis. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 32–37, 2014.
- AHVENAINEN, P.; KONTRO, I.; SVEDSTRÖM, K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1073–1086, 2016.
- ALY, A. S.; MOUSTAFA, A. B.; HEBEISH, A. Bio-technological treatment of cellulosic textiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 7, p. 697–705, 2004.
- ALY, S.; SAYED, S. M.; ZAHRAN, M. K. One-step process for enzymatic desizing and bioscouring of cotton fabrics. **Journal of Natural Fibers**, v. 7, n. 2, p. 71–92, 2010.
- AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. **AATCC 183-2004**: Transmittance or blocking of erythemally weighted ultraviolet radiation through fabrics. Research Triangle Park, 2009.
- AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. **AATCC Evaluation Procedure 6-2008**: Instrumental color measurement. Research Triangle Park, 2009.
- ANAND, G. T. et al. Microwave assisted green synthesis of CuO nanoparticles for environmental applications. **Materials Today: Proceedings**, 2020.
- ANANTH, A. et al. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 179-188, out. 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.320**: Materiais têxteis – Determinação das alterações dimensionais de tecidos planos e malhas – Lavagem em máquina doméstica automática. Rio de Janeiro, 1988.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.588**: Tecidos planos – Determinação da densidade de fios. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.591**: Materiais têxteis – Determinação da gramatura de superfícies têxteis. Rio de Janeiro, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.000**: Material têxtil – Determinação da hidrofiliabilidade de tecidos. Rio de Janeiro, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.216**: Materiais têxteis – Determinação do título de fios em amostras de comprimento reduzido. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.350**: Artigos têxteis hospitalares – Determinação da presença de amido. Rio de Janeiro, 2007.

BENZ, K.-W.; NEUMANN, W. **Introduction to crystal growth and characterization**. Berlin: Wiley-VCH, 2014.

BLACKBURN, R. S. (Org.). **Sustainable textiles: Life cycle and environment impact**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.

BLAS-SEVILLANO, R. H. et al. Physicochemical characterization of several types of naturally colored cotton fibers from Peru. **Carbohydrate Polymers**, v. 197, p. 246–252, 2018.

BLECHER, K.; NASIR, A.; FRIEDMAN, A. The growing role of nanotechnology in combating infectious disease. **Virulence**, v. 2, n. 5, p. 395–401, 2011.

BLOTNY, G. Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis. **Tetrahedron**, v. 62, n. 41, p. 9507–9522, 2006.

BORKOW, G. Using Copper to Improve the Well-Being of the Skin. **Current Chemical Biology**, v. 8, n. 2, p. 89–102, 2015.

BUNSELL, A.R. **Handbook of tensile properties of textile and technical fibres**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.

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

CALDERA, F. et al. Evolution of Cyclodextrin Nanosponges. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 531, n. 2, p. 470–479, 2017.

CHADHA, R.; KASHID, N.; SAINI, A. Account of analytical techniques employed for the determination of thermodynamics of inclusion complexation of drugs with cyclodextrins. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 63, n. 3, p. 211–229, 2004.

CHALASANI, R.; VASUDEVAN, S. Cyclodextrin functionalized magnetic iron oxide nanocrystals: a host-carrier for magnetic separation of non-polar molecules and arsenic from aqueous media. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 30, p. 14925, 2012.

CHEN, M. et al. Inclusion complex of monochlorotriazine-beta-cyclodextrin and wormwood oil: preparation, characterization, and finishing on cotton fabric. **Journal of the Textile Institute**, v. 106, n. 1, p. 31–38, 2015.

CHOUDHURY, A. K. R. **Principles of textile finishing**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing**, v. 1: Principles, processes and types of dyes. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.

COBOS CRUZ, L. A. et al. Synthesis of magnetite nanoparticles- β -cyclodextrin complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1–2, p. 330–334, 2008.

COOK, J. G. **Handbook of Textile Fibres**, v. 1: Natural Fibres. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001.

CORRIU, R.; ANH, N. T. **Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials**. Great Britain: John Wiley and Sons, 2009.

DAREZERESHKI, E.; BAKHTIARI, F. A novel technique to synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from low concentration CuSO₄ solution. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 47, n. 1, p. 73-78, 2011.

DAS, B. et al. Effect of Fibre Diameter and Cross-sectional Shape on Moisture Transmission through Fabrics. **Fibers and Polymers**, v. 9, n. 2, p. 225–231, 2008.

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**, v. 79, n. 1, p. 5–18, 2010.

DEKKER, A. et al. The ChEBI reference database and ontology for biologically relevant chemistry: enhancements for 2013. **Nucleic Acids Research**, v. 41, n. D1, p. D456–D463, 2012.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DESCHLER, O.; SCHMIDT, G. The violet scale, a criterion for assessing the desizing degree of starch-sized fabrics. **Textil Praxis International**, n. 12, p. 9-11, 1981.

DOUHAL, A. **Cyclodextrin Materials Photochemistry, Photophysics and Photobiology**. Amsterdam: Elsevier, 2006.

DUARTE, A. F. et al. Skin cancer healthcare impact: A nation-wide assessment of an administrative database. **Cancer Epidemiology**, v. 56, n. April, p. 154–160, 2018.

DUCHÊNE, D.; BOCHOT, A. Thirty years with cyclodextrins. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 514, n. 1, p. 58–72, 2016.

EICHHORN, S. J. et al. **Handbook of Textile Fibre Structure**, v. 2: natural, regenerated, inorganic and specialist fibres. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.

EL-NAGGAR, M. E. et al. Antibacterial Activities and UV Protection of the in Situ Synthesized Titanium Oxide Nanoparticles on Cotton Fabrics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 10, p. 2661–2668, 2016.

- EL-NAHHAL, I. M. et al. Nanostructured copper oxide-cotton fibers: synthesis, characterization, and applications. **International Nano Letters**, v. 2, n. 1, p. 14, 2012.
- EL-NAHHAL, I. M. et al. The efficacy of surfactants in stabilizing coating of nano-structured CuO particles onto the surface of cotton fibers and their antimicrobial activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 215, p. 221–228, 2018.
- EL-TRASS, A. et al. CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7, p. 2997–3001, jan. 2012.
- FERLAY, J. et al. Cancer incidence and mortality patterns in Europe: Estimates for 40 countries and 25 major cancers in 2018. **European Journal of Cancer**, v. 103, p. 356–387, 2018.
- FILLAT, U. et al. Flax fibers as a raw material: How to bleach efficiently a non-woody plant to obtain high-quality pulp. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 12, p. 1896–1905, 2010.
- FU, Y. Q. et al. Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications. **Progress in Materials Science**, v. 89, n. June, p. 31–91, 2017.
- GATTINONI, C.; MICHAELIDES, A. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides. **Surface Science Reports**, v. 70, n. 3, p. 424–447, 2015.
- GIGLI, G. et al. A brief review of surface functionalized cotton fabrics. **Surface Innovations**, v. 1, p. 1–43, 2013.
- GORDON, S.; HSIEH, Y-L. **Cotton: Science and Technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007.
- GOUDA, M.; HEBEISH, A. Preparation and Evaluation of CuO/Chitosan Nanocomposite for Antibacterial Finishing Cotton Fabric. **Journal of Industrial Textiles**, v. 39, n. 3, p. 203–214, 2009.
- GRIES, T.; VEIT, D.; WULFHORST, B. **Textile Technology: An introduction, 2nd ed.** Munique: Hanser Publications, 2015.
- GUAN, H. et al. A novel method for making CuO superfine fibres via an electrospinning technique. **Inorganic Chemistry Communications**, 2003.
- GUTUL, T. et al. Preparation of poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized zno colloid nanoparticles. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 402–406, 2014.
- HALIM, A. F. M. F.; ZHOU, W. Study on the Comparison of the Effects of pH Buffer in Single Stage Preparatory Process with that of Conventional for CVC Woven Fabric. **Journal of Textile Science & Engineering**, v. 08, n. 02, p. 1–8, 2018.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

- HASHEM, M. et al. New prospects in pretreatment of cotton fabrics using microwave heating. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 385–391, 2014.
- HASSABO, A. G. et al. Development of multifunctional modified cotton fabric with tri-component nanoparticles of silver, copper and zinc oxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 210, n. January, p. 144–156, 2019.
- HE, J.; KUNITAKE, T.; NAKAO, A. Facile In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Porous Cellulose Fibers. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 23, p. 4401–4406, 2003.
- HEBEISH, A. et al. In situ formation of silver nanoparticles for multifunctional cotton containing cyclodextrin. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 442–447, 2014a.
- HEBEISH, A. et al. Development of improved nanosilver-based antibacterial textiles via synthesis of versatile chemically modified cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 455–462, 2014b.
- HOEFNAGELS, H. F. et al. Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles. **Langmuir**, v. 23, n. 26, p. 13158–13163, 2007.
- HOLT, B. A. et al. Aqueous Zinc Compounds as Residual Antimicrobial Agents for Textiles. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 9, p. 7709–7716, 2018.
- HOSSAIN, S.; UDDIN, M. K. Comparative Analysis Between Conventional Pre-treatment and Bio-Preparation. **International Journal of Engineering & Technology**, v. 11, n. 3, p. 14–19, 2011.
- HOUK, M. M. **Identification of textile fibers**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.
- IBRAHIM, N. A.; E-ZAIRY, W. R.; EID, B. M. Novel approach for improving disperse dyeing and UV-protective function of cotton-containing fabrics using MCT- β -CD. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 839–846, 2010.
- IBRAHIM, N. A. et al. Multifunctional finishing of cellulosic/polyester blended fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 783–793, 2013.
- IBRAHIM, N. A. et al. Nano-structured metal oxides: synthesis, characterization and application for multifunctional cotton fabric. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 3, p. 035014, 2018.
- IMRAN, M. A. et al. Sustainable and economical one-step desizing, scouring and bleaching method for industrial scale pretreatment of woven fabrics. **Journal of Cleaner Production**, v. 108, p. 494–502, 2015.
- JAMBHEKAR, S. S.; BREEN, P. Cyclodextrins in pharmaceutical formulations I: Structure and physicochemical properties, formation of complexes, and types of complex. **Drug Discovery Today**, v. 21, n. 2, p. 356–362, 2016a.

- JAMBHEKAR, S. S.; BREEN, P. Cyclodextrins in pharmaceutical formulations II: Solubilization, binding constant, and complexation efficiency. **Drug Discovery Today**, v. 21, n. 2, p. 363–368, 2016b.
- JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. **JIS L 1907**: Testing methods for water absorbency of textile. Tokyo, 2004.
- JOLIVET, J. et al. **Metal oxide chemistry and synthesis**: from solution to solid state. Chichester: John Wiley and Sons, 2000.
- JOSHI, M. et al. Scouring of cotton using marine pectinase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 98, p. 106–113, 2013.
- KAMEYAMA, N.; SENNA, M. Effects of aging temperature on the size and morphology of Cu(OH)₂ and CuO nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 9, p. 2584, 2014.
- KARMAKAR, S. R. **Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles**. Amsterdam: Elsevier, 1999.
- KHANNA, S.; CHAKRABORTY, J. N. Optimization of monochlorotriazine β -cyclodextrin grafting on cotton and assessment of release behavior of essential oils from functionalized fabric. **Fashion and Textiles**, v. 4, n. 1, 2017.
- KHODADOUST, S.; HADJMOHAMMADI, M. Determination of N-methylcarbamate insecticides in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction and HPLC with the aid of experimental design and desirability function. **Analytica Chimica Acta**, v. 699, n. 1, p. 113–119, 2011.
- KUMAR, R. S. **Textiles for Industrial Applications**. New York, CRC Press, 2014.
- KURKOV, S. V.; LOFTSSON, T. Cyclodextrins. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 453, n. 1, p. 167–180, 2013.
- LALENA, J. N.; CLEARY, D. A. **Principles of Inorganic Materials Design**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010.
- LEMIRE, J. A.; HARRISON, J. J.; TURNER, R. J. Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications. **Nature Reviews Microbiology**, v. 11, n. 6, p. 371–384, 2013.
- LENG, B. et al. Superoleophobic cotton textiles. **Langmuir**, v. 25, n. 4, p. 2456–2460, 2009.
- LEVENE, R.; PROZAN, R. Preparation procedures for woven cotton and polyester / cotton fabric . Part 2 - oxidative desizing with hydrogen peroxide. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 108, n. September, p. 375–382, 1992.
- LEWIN, M. (Ed.). **Handbook of Fiber Chemistry**, 3th edition. Boca Raton: CRC Press, 2007.

- LI, J. et al. Synthesis of water-dispersible Fe₃O₄- β -cyclodextrin by plasma-induced grafting technique for pollutant treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 296–303, 2013.
- LIMA, D. C. et al. Application of factorial design and desirability function to develop a single analytical procedure for the determination of metals in different tissues of blue crab (*Callinectes danae*). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 9, p. 1885–1893, 2018.
- LIU, J. et al. Synthesis of monochlorotriazinyl- β -cyclodextrin as a novel textile auxiliary. **Advanced Materials Research**, v. 441, p. 431–435, 2012.
- MATHER, R.; WARDMAN, R. **The Chemistry of Textile Fibres**, 2nd edition. Cambridge: RSC Publishing, 2015.
- MAVRIC, Z.; TOMSIC, B.; SIMONCIC, B. Recent advances in the ultraviolet protection finishing of textiles. **Tekstilec**, v. 61, n. 3, p. 201–220, 2018.
- MAYER-GALL, T. et al. Permanent flame retardant finishing of textiles by allyl-functionalized polyphosphazenes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 18, p. 9349–9363, 2015.
- MEDRONHO, B. et al. Cyclodextrin-grafted cellulose: Physico-chemical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 324–330, 2013.
- MIAH, M. R. et al. A Study on the Effects of Pre-treatment in Dyeing Properties of Cotton Fabric and Impact on the Environment. **Journal of Textile Science & Engineering**, v. 06, n. 05, 2016.
- MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185–186, p. 1–22, 2012.
- MONTAZER, M. et al. *In situ* synthesis of nano silver on cotton using Tollens' reagent. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1706–1712, 2012a.
- MONTAZER, M. et al. Durable antibacterial and cross-linking cotton with colloidal silver nanoparticles and butane tetracarboxylic acid without yellowing. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 89, n. 1, p. 196–202, 2012b.
- MONTAZER, M.; AMIRI, M. M. ZnO nano reactor on textiles and polymers: *Ex situ* and *in situ* synthesis, application, and characterization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 6, p. 1453–1470, 2014.
- MONTAZER, M.; SHAMEI, A.; ALIMOHAMMADI, F. Synthesis of nanosilver on polyamide fabric using silver/ammonia complex. **Materials Science and Engineering C**, v. 38, n. 1, p. 170–176, 2014.

MORITZ, M.; GESZKE-MORITZ, M. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 596-613, jul. 2013.

NALWA, H. S. (Org.). **Nanostructured materials and nanotechnology**. San Diego: Academic Press, 2002.

NUR, M. G.; HOSSAIN, M. F.; RAHMAN, M. Feasibility Study of Integrated Desizing, Scouring and Bleaching of Cotton Woven Fabric with H₂O₂ and Investigation of Various Physical Properties with Traditionally Treated Fabric. **European Scientific Journal**, v. 12, n. 33, p. 26–39, 2016.

PADIYARA, P.; INOUE, H.; SPRENGER, M. Global Governance Mechanisms to Address Antimicrobial Resistance. **Infectious Diseases: Research and Treatment**, v. 11, p. 1-4, 2018.

PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 10, 2010.

PASCARIU, P.; HOMOCIANU, M. ZnO-based ceramic nanofibers: Preparation, properties and applications. **Ceramics International**, n. February, p. 0–1, 2019.

PAUL, R. **Functional finishes for textiles: improving comfort, performance and protection**. Oxford: Woodhead Publishing, 2015.

PEETS, P. et al. Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 175–181, 2017.

PEREIRA, C. S. et al. Revisiting the internal conformational dynamics and solvation properties of cyclodextrins. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 951–961, 2007.

PERELSHTEIN, I. et al. CuO – cotton nanocomposite : Formation , morphology , and antibacterial activity. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, n. 1–2, p. 54–57, 2009.

PHIWDANG, K. et al. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. **Energy Procedia**, v. 34, p. 740-745, jan. 2013.

PICCOLI, H. H. **Processo de alvejamento de tecido de malha de algodão utilizando ozônio com baixo consumo de água**. Florianópolis, 2014. 139p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química de Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

POINERN, G. E. **A laboratory course in nanoscience and nanotechnology**. New York: CRC Press, 2015.

POPESCU, V.; MURESAN, E. I.; GRIGORIU, A. M. Monochlorotriazinyl- β -cyclodextrin grafting onto polyester fabrics and films. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 600–611, 2011.

RADU, C. D.; PARTENI, O.; OCHIUZ, L. Applications of cyclodextrins in medical textiles — review. **Journal of Controlled Release**, v. 224, p. 146–157, 2016.

REHMAN, A. et al. Multi-response optimization in enzymatic desizing of cotton fabric under various chemo-physical conditions using a Taguchi approach. **Cellulose**, v. 22, n. 3, p. 2107–2116, 2015.

RIVERO, P. J. et al. Nanomaterials for Functional Textiles and Fibers. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 1–22, 2015.

RODRIGUEZ, J. A.; FERNANDEZ-GARCIA, M. (Org). **Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.

SANKAR, R. et al. Anticancer activity of Ficus religiosa engineered copper oxide nanoparticles. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 44, p. 234-239, nov. 2014.

SCHREYER, M. et al. Simultaneous determination of several crystal structures from powder mixtures: The combination of powder X-ray diffraction, band-target entropy minimization and Rietveld methods. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. 2, p. 659–667, 2014.

SERGEEV, G. B.; KLABUNDE, K. J. **Nanochemistry**, 2 ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.

SETTHAYANOND, J. et al. Influence of MCT- β -cyclodextrin treatment on strength, reactive dyeing and third-hand cigarette smoke odor release properties of cotton fabric. **Cellulose**, v. 24, n. 11, p. 5233–5250, 2017.

SHAHID, M. et al. Enzymatic processing of natural fibres: white biotechnology for sustainable development. **Green Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 2256–2281, 2016.

SHATERI-KHALILABAD, M.; YAZDANSHENAS, M. E. Bifunctionalization of cotton textiles by ZnO nanostructures: Antimicrobial activity and ultraviolet protection. **Textile Research Journal**, v. 83, n. 10, p. 993–1004, 2013.

SHERJE, A. P. et al. Cyclodextrin-based nanosponges: A critical review. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, n. 1, p. 37–49, 2017.

SHOWN, I.; MURTHY, C. N. Grafting of Cotton Fiber by Water-Soluble Cyclodextrin-Based Polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 111, p. 2056–2061, 2009.

SINGER, S.; KARRER, S.; BERNEBURG, M. Modern sun protection. **Current Opinion in Pharmacology**, v. 46, p. 24–28, 2019.

SINGH, P. et al. Antimicrobial effects of bionanoparticles. **Research Journal of Pharmacy and Technology**, v. 7, n. 3, p. 343–345, 2018.

- SINNIAH, S.; MOHAMAD, S.; MANAN, N. Magnetite nanoparticles coated with β -cyclodextrin functionalized-ionic liquid: Synthesis and its preliminary investigation as a new sensing material. **Applied Surface Science****2**, v. 357, n. Part A, p. 543–550, 2015.
- SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts**. 3rd Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2001.
- SRICHARUSSIN, W. et al. Modification of cotton fabrics with β -cyclodextrin derivative for aroma finishing. **Journal of the Textile Institute**, v. 100, n. 8, p. 682–687, 2009.
- SU, D. et al. CuO single crystal with exposed {001} facets-A highly efficient material for gas sensing and Li-ion battery applications. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–9, 2014.
- SUNAGAWA, I. **Crystals: growth, morphology and perfection**. Cambridge: Cambridge University, 2005.
- SZEJTLI, J. Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 575–587, 1997.
- SZEJTLI, J. Cyclodextrins in the textile industry. **Starch/Staerke**, v. 55, n. 5, p. 191–196, 2003.
- TANASA, D. et al. Zinc oxide-linen fibrous composites: morphological, structural, chemical and humidity adsorptive attributes. **Textile Research Journal**, v. 82, n. 8, p. 832–844, 2012.
- ULLATTIL, S. G. et al. Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, n. January, p. 708–736, 2018.
- VELUSAMY, P.; LAKSHMI, G. Improved photocatalytic performance of (ZnO / TiO₂) - β -CD on decolorization of brilliant green dye under UV light irradiation. **Indian Journal of Chemistry**, Section A: Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical, v. 56, n. January, p. 43–49, 2017.
- VIGNESHWARAN, N. et al. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide–soluble starch nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 17, n. 20, p. 5087–5095, 2006.
- VOGEL, U. et al. (Org.). **Handbook of nanosafety: measurement, exposure and toxicology**. London: Elsevier, 2014.
- WANG, J.; CAI, Z. Incorporation of the antibacterial agent, miconazole nitrate into a cellulosic fabric grafted with β -cyclodextrin. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 4, p. 695–700, 2008.
- WANG, H. et al. ZnO films grown on cotton fibers surface at low temperature by a simple two-step process. **Materials Letters**, v. 65, p. 1316–1318, 2011.

WANG, S. Q. et al. Comparison of ultraviolet A light protection standards in the United States and European Union through in vitro measurements of commercially available sunscreens. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 77, n. 1, p. 42–47, 2017.

WANI, A. et al. Zinc: An element of extensive medical importance. **Current Medicine Research and Practice**, v. 7, n. 3, p. 90–98, 2017.

WATSON, M.; HOLMAN, D. M.; MAGUIRE-EISEN, M. Ultraviolet Radiation Exposure and Its Impact on Skin Cancer Risk. **Seminars in Oncology Nursing**, v. 32, n. 3, p. 241–254, 2016.

WOLD, A.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides**. [s.l.]: Springer, 1993.

XUE, C. et al. Growth of ZnO nanorod forests and characterization of ZnO-coated nylon fibers. **Materials Letters**, v. 64, n. 3, p. 327–330, 2010.

YAN, Z. et al. Kinetics of Cyanuric Chloride Hydrolysis in Aqueous Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 15, p. 5318–5322, 2008.

YETISEN, A. K. et al. Nanotechnology in Textiles. **ACS Nano**, v. 10, n. 3, p. 3042–3068, 2016.

ZAIDI, S.; MISBA, L.; KHAN, A. U. Nano-therapeutics: A revolution in infection control in post antibiotic era. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 13, n. 7, p. 2281–2301, 2017.

ZHU, G. et al. Study on the wicking property of cotton fabric. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 23, n. 2, p. 137–140, 2015.