



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS BLUMENAU

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL– PGETEX

JAIR NUNES

**FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATO TÊXTIL DE ALGODÃO  
COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO e  $\beta$ -CICLODEXTRINAS**

BLUMENAU

2022

JAIR NUNES

**FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATO TÊXTIL DE ALGODÃO  
COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO e  $\beta$ -CICLODEXTRINAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Têxtil.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup> Andrea Cristiane Krause Bierhalz.  
Coorientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup> Catia Rosana Lange de Aguiar.  
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Ribeiro Oliveira (*in memoriam*).

BLUMENAU

2022

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

Nunes, Jair

Funcionalização de Substrato Têxtil de Algodão com Nanopartículas de ZnO e  $\beta$ -ciclodextrinas / Jair Nunes ; orientador, Andrea Cristiane Krause Bierhalz, coorientador, Catia Rosana Lange de Aguiar, coorientador, Fernando Ribeiro Oliveira (in memoriam), 2022.

86 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em , Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. . 2. Sustentabilidade têxtil. 3. Engenharia Têxtil. 4. Ciclodextrinas. 5. Algodão. I. Krause Bierhalz, Andrea Cristiane . II. Lange de Aguiar, Catia Rosana . III. Ribeiro Oliveira (in memoriam), Fernando IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em . V. Título.

Jair Nunes

**Funcionalização de Substrato Têxtil de Algodão com Nanopartículas de ZnO e  $\beta$ -ciclodextrinas**

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

---

Prof.<sup>a</sup> Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Cristiane da Costa, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina  
(Membro Externo)

Certificamos que esta é a **versão original** e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Têxtil, na área de Têxteis técnicos, inteligentes e funcionais no setor têxtil.

---

Prof.<sup>a</sup> Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dra.  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof.<sup>a</sup> Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dra.  
Orientadora

Blumenau, 2022.

Este trabalho é dedicado aos meus pais José D. Nunes e Eva A.

Nunes (*in memoriam*)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por trilhar meu caminho e entregar meu destino nas mãos de pessoas tão especiais, à minha família, e em especial à minha esposa Simoní M. Nunes e meus dois Filhos, Lucas e Nicole, por todo carinho, paciência, suporte e incentivar a concluir um trabalho do qual tenho muito orgulho.

À minha orientadora professora Dra Andrea Cristiane Krause Bierhalz, pela disponibilidade em orientar em todos os momentos que precisei durante esta trajetória sempre transmitindo muito conhecimento os quais foram fundamentais para execução desse trabalho.

À minha coorientadora professora Dra Catia Rosana Lange de Aguiar que contribuiu com seu imenso conhecimento e prática na indústria têxtil sendo de grande valia para a composição deste trabalho.

Ao professor Dr. Fernando Ribeiro Oliveira (in memoriam) por compartilhar todo seu conhecimento na área têxtil mesmo que fosse no início dos trabalhos; uma pessoa tão maravilhosa e acessível para se trabalhar.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, que com muita paciência e dedicação, ensinaram-me não somente o conteúdo programático, mas também o sentido da amizade e do respeito.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). À CAPES, pela bolsa e pela disponibilização de ferramentas de pesquisa.

Agradeço à Direção do Instituto Federal de Santa Catarina – Campus Jaraguá do Sul pela oportunidade de acesso aos laboratórios Têxteis para execução de etapas dessa pesquisa.

Aos meus amigos alunos do Curso de Pós Graduação em Engenharia Têxtil e ao Ederson também amigo de turma pelas caronas de Jaraguá do Sul/Blumenau e, principalmente, pela sua companhia e auxílio durante todo o período em que trabalhamos juntos. Agradeço ao meu irmão Salvelino A. Nunes por ser uma pessoa parceira e incentivador em todos os momentos da minha vida.

Aos laboratórios multiusuários da UFSC, LCME e Linden, pelas análises de microscopia e TGA.

Ao Sérgio Vieira do Laboratório de Fibras – FBET de Blumenau e à analista Jessica pelos ensaios de FPU realizados nas amostras de tecido funcionalizados.

Ao Professor Fabio Scacchetti da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR pela colaboração com os ensaios antimicrobianos.

## RESUMO

A cadeia produtiva têxtil vem buscando constantemente inovação de seus produtos para atender a demanda de consumidores por têxteis com características e funcionalidades específicas, o que pode trazer um aumento na competitividade e inserção no mercado global. Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) representam uma boa alternativa para a obtenção de têxteis multifuncionais, uma vez que possuem propriedades antimicrobianas e de proteção UV, podendo ser utilizadas em baixas quantidades e sem comprometer as propriedades dos tecidos. Além disso, são biocompatíveis e disponíveis a um custo relativamente baixo. Este estudo, portanto, visa investigar a obtenção de um substrato têxtil de composição 100% algodão, com funcionalidade antimicrobiana e anti-UV pela incorporação de nanopartículas de óxido de zinco. Com o objetivo de aumentar a durabilidade ou potencializar os efeitos, foi investigada a formação de complexos de inclusão com  $\beta$ -Ciclodextrinas ( $\beta$ -CD) previamente fixadas no substrato de algodão, utilizando ácido cítrico como agente reticulante e fosfato de sódio dibásico anidro como catalisador. O enxerto foi realizado pelo método de imersão-secagem-fixação (*pad-dry-cure*) utilizando diferentes concentrações de  $\beta$ -CD (5 a 15 g/L) e de agente reticulante (2,5 a 5 g/L). A funcionalização com as nanopartículas de ZnO foi realizada em três diferentes concentrações (1%, 2,5% e 5% m/v), na ausência e na presença de  $\beta$ -CD, utilizando Foulard horizontal na pressão de 1,5 bar e velocidade de 2m/min. A quantificação da  $\beta$ -CD impregnada ao tecido foi feita pelo método colorimétrico da fenolftaleína e indicou um aumento da quantidade enxertada com o aumento da concentração de  $\beta$ -CD utilizada na reação. O reticulante ácido cítrico e o catalisador não contribuíram para o aumento da quantidade enxertada. A análise da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou uma microestrutura mais lisa e uniforme quando as nanopartículas de ZnO foram utilizadas em conjunto com  $\beta$ -CD. Em relação à cor, crescentes concentrações de ZnO promovem o aumento da diferença total de cor, principalmente pela alteração dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , e redução do grau de branco. No entanto, essas alterações foram menores na presença da  $\beta$ -CD. O percentual de refletância em uma pequena região do ultravioleta, entre 360 e 400 nm foi reduzido para as amostras com ZnO, o que pode ser correlacionado ao aumento da absorção desta radiação pelo tecido. O comportamento térmico das amostras foi avaliado por termogravimetria (TGA) e foi observada uma redução do percentual de perda de massa no principal evento de decomposição (entre 250 °C e 400°C) na presença das nanopartículas de ZnO. Além disso, as nanopartículas promoveram um aumento no resíduo carbonáceo gerado, de 0,13% para as amostras sem tratamento para 25% para as amostras com ZnO, indicando um importante potencial retardante de chama. Em relação à atividade quantitativa antimicrobiana *in vitro*, foi observada uma redução em torno de 80% do número de colônias para bactérias Gram-positivas e inferior a 50% para bactérias Gram-negativas, sem uma tendência definida para as diferentes concentrações de ZnO. Com os ensaios para determinação do Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) foi demonstrado que a  $\beta$ -CD é capaz de intensificar a capacidade de proteção, sendo que amostras controle apresentaram FPU 5, as amostras contendo ZnO apresentaram FPU de 10, enquanto as amostras contendo  $\beta$ -CD e ZnO obtiveram classificação FPU 35-40, antes e após 5 ciclos de lavagem a 40°C. Esse resultado indica excelente proteção UV e potencial para estudos subsequentes envolvendo a avaliação da durabilidade dos tratamentos.

**Palavras-chave:** Complexo de Inclusão. Funcionalização. Nanopartículas de ZnO. Proteção Ultravioleta. Substrato celulósico. Têxtil.

## ABSTRACT

The textile production chain has been constantly seeking innovation in its products to meet consumer demand for textiles with specific characteristics and functionalities, which contributes to increase competitiveness and to the insertion in the global market. Zinc oxide (ZnO) nanoparticles represent a good alternative for obtaining multifunctional textiles, since they have antimicrobial and UV protection properties, being able to be used in low quantities and without compromising the properties of the fabrics. In addition, they are biocompatible and available by a relatively low cost. This study, therefore, aims to investigate the obtaining of a textile substrate of 100% cotton composition, with antimicrobial and anti-UV functionality by the incorporation of zinc oxide nanoparticles. In order to increase the durability or the effects, the formation of inclusion complexes with  $\beta$ -Cyclodextrins ( $\beta$ -CD) previously fixed on the cotton substrate will be investigated, using citric acid as a crosslinking agent and dibasic sodium phosphate as a catalyst. The graft will be performed using the pad-drying-cure method with different concentrations of  $\beta$ -CD (5 to 15 g/L) and cross-linking agent (2.5 to 5 g/L). The fabric was functionalized with the ZnO nanoparticles in three different concentrations (1%, 2.5% and 5% spm), in the absence and presence of  $\beta$ -CD, using horizontal Foulard at the pressure of 1.5 bar and speed of 2 m/min. The quantification of  $\beta$ -CD impregnated into the fabric was performed by the phenolphthalein colorimetric method and indicated an increase in the amount grafted with the increase in the concentration of  $\beta$ -CD used in the reaction. The crosslinker citric acid and the catalyst did not contribute to the amount of  $\beta$ -CD grafted. Analysis of morphology by Scanning electron microscopy (SEM) revealed a smoother and more uniform microstructure when ZnO nanoparticles were used together with  $\beta$ -CD. Regarding color, increasing concentrations of ZnO promote an increase in the total difference in color, mainly by altering the parameters  $a^*$  and  $b^*$ , and reducing the whiteness. However, these changes were smaller in the presence of  $\beta$ -CD. The percentage of reflectance in a small ultraviolet region, between 360 and 400 nm, was reduced for the samples with ZnO, which can be correlated to the increase in the absorption of this radiation by the fabric. The thermal behavior of the samples was evaluated by thermogravimetry (TGA) and a reduction in the percentage of mass loss was observed in the main decomposition event (between 250 °C and 400 °C) in the presence of ZnO nanoparticles. In addition, the nanoparticles promoted an increase in the carbonaceous residue generated, from 0.13% for the untreated samples to 25% for the samples with ZnO, indicating an important flame retardant potential. Regarding the quantitative *in vitro* antimicrobial activity, a reduction around 80% in the colonies counting was observed for Gram-positive bacteria and less than 50% for Gram-negative bacteria, without a defined trend for the different concentrations of ZnO. Tests to determine the Ultraviolet Protection Factor (UPF) demonstrated that  $\beta$ -CD is capable of intensifying the protection capacity, as control samples presented FPU 5, samples containing ZnO presented an FPU of 10 while the samples containing  $\beta$ -CD and ZnO obtained FPU classification 35-40, before and after 5 washing cycles at 40°C. This result indicates excellent UV protection and potential for subsequent studies involving the evaluation of the durability of treatments.

**Keywords:** Cellulosic substrate. Functionalization. Inclusion Complex. Textile. Ultraviolet Protection. ZnO nanoparticles.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Morfologia da fibra de algodão madura em camadas sobrepostas. ....	19
Figura 2 – Cadeia molecular da celulose: (a) Com a parte central celobiose e (b) Com grupo final redutor e não redutor da molécula. ....	21
Figura 3 – Representação esquemática do processo de revestimento de têxteis. ....	25
Figura 4 – Representação estrutural A) D-glicopirranose B) $\alpha$ -, $\beta$ - e $\gamma$ -CD ciclodextrinas naturais C) Dimensões geométricas aproximadas e volumes aproximados das cavidades de $\alpha$ -, $\beta$ - e $\gamma$ -CD. ....	35
Figura 5 - Diferentes tipos de complexação: a) 1: 1 CD / complexo convidado do lado secundário, b) 1: 1 CD / complexo hospede do lado primário, c) 1: 2 CD / complexo de hospedes, d) 2: 1 CD / complexo de hospede, e) pseudo-rotaxano, f) rotaxano e g) catenano	38
Figura 6 – Reação de enxerto de ciclodextrina em celulose pelo intermediário de um ácido policarboxílico com mais de três funções carboxílicas para revestimento de têxteis. ....	40
Figura 7 – Esquema para as reações de esterificação entre o ácido cítrico, a celulose e a ciclodextrina. ....	41
Figura 8 - Teste de hidrofiliidade do tecido 100 % algodão antes da lavagem (A) e após a lavagem (B). ....	43
Figura 9 – Amostra de tecido 100 % algodão. ....	44
Figura 10 – Disposição das amostras em tela (A) e rama secadora de laboratório utilizada para a fixação do tratamento (B). ....	46
Figura 11 – Curva de calibração para $\beta$ -ciclodextrina. ....	52
Figura 12 – Imagens da microestrutura do (a-c) tecido controle e (d-f) tecido com CD. ....	57
Figura 13 – Imagens da microestrutura do (a-c) tecido com ZnO 1%, (d-f) tecido com ZnO 2,5% e (g-h) tecido com ZnO 5%. ....	58
Figura 14 – Imagens da microestrutura do (a-c) tecido com $\beta$ -CD + ZnO 1%, (d-f) tecido com $\beta$ -CD + ZnO 2,5% e (g-h) tecido com $\beta$ -CD + ZnO 5%. ....	59
Figura 15 – Grau de branco das diferentes amostras de tecido de algodão. ....	62
Figura 16 – Percentual de refletância das amostras tratadas com ZnO (A) e $\beta$ -CD com ZnO (B) em diferentes comprimentos de onda. ....	63
Figura 17 – Indicativo da presença de branco óptico nas amostras de diferentes tratamentos. ....	65
Figura 18 – Espectros na região do infravermelho (FTIR) para as diferentes amostras de tecido de algodão. ....	66

Figura 19 – Curvas termogravimétricas para tecido de algodão controle, tecido com CD, tecido com ZnO e tecido de algodão enxertada com $\beta$ -ciclodextrina funcionalizado com ZnO. ....	67
Figura 20 – Transmitância (%) para faixa de UVA (400 a 315 nm) e UVB (315 a 290 nm) das diferentes amostras. ....	70
Figura 21 – Valores de Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) para as diferentes amostras. ....	71

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Faixa do Ultravioleta em UVC, UVB e UVA e características de efeitos. ....	27
---	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da fibra de algodão.....	19
Tabela 2 – Produção anual de algodão em mil toneladas (ton x 1.000).....	21
Tabela 3 – Relação entre os níveis do Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) e a proteção aos raios UV.....	28
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas da ( $\alpha$ -, $\beta$ - e $\gamma$ -CD) ciclodextrinas.....	36
Tabela 5 – Interações viáveis entre $\beta$ -CD e algumas fibras têxteis. ....	40
Tabela 6 – Parâmetros de reticulação da $\beta$ -ciclodextrina no tecido 100% algodão (CO) com ácido cítrico e fosfato de sódio dibásico anidro. ....	44
Tabela 7 – Denominação das amostras de acordo com o tratamento.....	48
Tabela 8 – Pick-up e ganho de massa após a aplicação de $\beta$ -CD em tecidos 100% algodão...	53
Tabela 9 – Quantificação da $\beta$ -ciclodextrina impregnada (após o processo em Foulard) e enxertada (após a lavagem) na fibra de algodão.....	55
Tabela 10 – Parâmetros de cor CIELAB e diferença total de cor ( $\Delta E$ ) das diferentes amostras .....	60
Tabela 11 – Resultados de FTIR para as amostras de algodão com e sem inserção de ZnO e $\beta$ -CD .....	66
Tabela 12 – Dados termogravimétricos de perda de massa (PM), temperaturas de decomposição e resíduo para as diferentes amostras de tecido de algodão. ....	68
Tabela 13 – Efeito antimicrobiano para tecidos de algodão funcionalizados com ZnO e $\beta$ -CD para <i>E. coli</i> . ....	73
Tabela 14 – Efeito antimicrobiano para tecidos de algodão funcionalizados com ZnO e CD para <i>S. aureus</i> . ....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CD - Ciclodextrina
- $\alpha$ -CD - alfa ciclodextrina
- $\beta$ -CD - beta ciclodextrina
- $\gamma$ -CD - gama ciclodextrina
- $\Delta E$  - Diferença total de cor
- $\Delta L$  - Diferença de coordenadas de luminosidade
- $\Delta a$  - Diferença de coordenadas no eixo a
- $\Delta b$  - Diferença de coordenadas no eixo b
- 100% CO - 100% algodão
- FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- Ne – (*Number English*) Número inglês para algodão que define a espessura do fio
- FPU - Fator de Proteção Ultravioleta
- FPS - Fator de proteção solar
- ABRAPA- Associação Brasileira dos Produtores de Algodão
- NPs ZnO - Nanopartículas de óxido de zinco
- CIELab - Coordenadas colorimétricas L\* a\* e b\*
- CIE - Comissão Internacional de Iluminação
- D65 - Iluminante padrão da luz do dia
- TiO<sub>2</sub> - Dióxido de titânio
- TG – Termogravimétrica
- UV - Ultravioleta
- UV-Vis - Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível
- UV-A - Radiação ultravioleta entre 100 e 280 nm
- UV-B - Radiação ultravioleta entre 280 e 320 nm
- ZnO- Óxido de zinco

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1 OBJETIVOS.....	17
1.1.1 Objetivo Geral .....	17
1.1.2 Objetivos Específicos.....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
2.1 FIBRAS TÊXTEIS.....	18
2.1.1 Fibras de algodão.....	18
2.2 TÊXTEIS FUNCIONAIS.....	22
2.2.1 Têxteis antimicrobianos .....	23
2.2.2 Têxteis com proteção contra radiação ultravioleta (UV).....	26
2.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATOS TÊXTEIS COM NANOPARTÍCULAS ....	29
2.3.1 Nanopartículas de Óxido de Zinco (NPs ZnO) .....	30
2.3.1.1 Substratos têxteis com proteção UV com nanopartículas de ZnO.....	32
2.3.1.2 Substratos têxteis antimicrobianos com nanopartículas de ZnO.....	33
2.4 CICLODEXTRINAS.....	34
2.4.1 Complexo de inclusão de ciclodextrinas .....	37
2.4.2 Aplicação de ciclodextrinas em substratos têxteis.....	39
2.4.3 Fixação da ciclodextrina em substratos têxteis.....	39
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
3.1 MATERIAIS .....	42
3.2 PREPARO DO TECIDO.....	42
3.3 RETICULAÇÃO DA $\beta$ -CICLODEXTRINA NO TECIDO 100% ALGODÃO.....	44
3.3.1 Remoção do excesso de $\beta$ -ciclodextrina .....	46
3.3.2 Quantificação da quantidade de $\beta$ -ciclodextrina enxertada.....	46
3.4 FUNCIONALIZAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE ZNO .....	47
3.5 CARACTERIZAÇÕES.....	48
3.5.1 Cor e refletância.....	48
3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	49
3.5.3 Espectrofotometria na região do infravermelho por Transformada de Fourier...	49
3.5.4 Análise termogravimétrica - TGA .....	49
3.5.5 Ensaio antimicrobianos .....	50
3.5.6 Ensaio para a determinação do fator de proteção ultravioleta (FPU) .....	50

<b>3.5.7 Resistência à lavagem.....</b>	<b>51</b>
<b>3.5.8 Análise estatística.....</b>	<b>51</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA B-CICLODEXTRINA.....	52
4.2 ENXERTO DA CICLODEXTRINA NO TECIDO DE ALGODÃO.....	53
4.3 FUNCIONALIZAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO .....	56
<b>4.3.1 Morfologia das fibras do substrato têxtil .....</b>	<b>57</b>
<b>4.3.2 Cor e refletância.....</b>	<b>60</b>
4.4 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	65
4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	67
4.6 PROTEÇÃO ULTRAVIOLETA .....	69
4.7 ANÁLISE ANTIMICROBIANA.....	72
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>76</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia, área que atua na síntese, caracterização e exploração de materiais na região nanométrica (1-100 nm), tem sido amplamente explorada em diversas áreas, visando a obtenção de estruturas inovadoras e de alto valor agregado. Na escala nanométrica os materiais exibem novas e aprimoradas propriedades físico-químicas e biológicas, bem como fenômenos e funcionalidades distintas em função do tamanho (SIRELKHATIM et al., 2015).

No setor têxtil tem se observado uma evolução no uso da nanotecnologia para o desenvolvimento de fibras têxteis nanocompósitas, nanofibras e tecidos com acabamentos com nanomateriais. Estes artigos têxteis podem ser projetados para suportarem altas solicitações mecânicas e/ou para fornecerem diferentes funcionalidades, tais como retardância de chama, repelência a líquidos, ação antimicrobiana e anti-UV. Da mesma forma, também ocorre um aumento da demanda dos consumidores por inovação e por produtos que oferecem propriedades diferenciadas em termos de conforto, proteção, segurança e durabilidade dos efeitos funcionais (BERGLIN, 2013; SOUZA; PACHECO, 2016; TANG; STYLIOS, 2006).

Diversos tipos de nanomateriais podem ser utilizados para atribuir funcionalidades aos substratos têxteis, como as nanopartículas metálicas de prata ou de óxidos metálicos, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além de nanotubos de carbono e nanoargila. Dentre estes, as nanopartículas de  $\text{ZnO}$  apresentam grande potencial de uso em artigos têxteis devido à sua forte atividade antimicrobiana, de proteção anti-UV e propriedades fotocatalíticas. Além disso, essas nanopartículas não são tóxicas e apresentam custo relativamente baixo (BALTA et al., 2012; ZAPATA GIRALDO et al., 2019). Um dos métodos mais simples e mais citados na literatura acadêmica para a incorporação de nanopartículas para funcionalização de substratos têxteis é o *pad-dry-cure* (imersão-secagem-fixação). Este processo consiste basicamente em impregnar o substrato têxtil com uma solução do composto antimicrobiano e/ou anti-UV com posterior secagem e fixação em temperaturas e tempos estabelecidos. A impregnação desta forma pode ser realizada em equipamento tipo foulard, tradicionalmente utilizado para aplicações de acabamento com resina ou amaciantes (GAO; CRANSTON, 2008; MAGALHÃES, 2015; PATEL; DESAI, 2014).

Um dos grandes desafios no desenvolvimento de têxteis funcionais com nanopartículas reside na durabilidade do efeito frente a processos de sucessivas lavagens, por exemplo. Como estratégia para promover uma ligação efetiva da nanopartícula ao substrato têxtil e, conseqüentemente, aumentar a durabilidade do efeito, neste estudo foi avaliado o uso de  $\beta$ -Ciclodextrinas ( $\beta$ -CD).



As ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos, sintetizados pela enzima glicosiltransferase (CGTase) da família amilase (JIN, 2013a). Seu formato de cone possui uma cavidade central hidrofóbica e uma concha externa hidrofílica que possibilita a formação de complexos de inclusão com moléculas orgânicas e inorgânicas, acomodando uma variedade de fármacos e outras substâncias lipofílicas (LARIZA et al., 2012; ZAFAR; FESSI; ELAISSARI, 2014). Estes complexos de inclusão melhoram a estabilidade de substâncias sensíveis, impedem a evaporação de compostos voláteis e permitem a liberação controlada ou prolongada de agentes ativos. As ciclodextrinas têm sido aplicadas a setores da indústria como alimentos, química, cromatografia, catálise, biotecnologia, agricultura, cosméticos, produtos de higiene, medicina, têxteis, e meio ambiente (CRINI, 2014).

Na literatura, diversos estudos indicam o potencial de nanopartículas de ZnO para a obtenção de substratos de algodão com funcionalidade antimicrobiana e anti-UV (BALTA et al., 2012; SIRELKHATIM et al., 2015). Também, há estudos que comprovam que é possível obter a fixação permanente da  $\beta$ -Ciclodextrina no substrato de algodão utilizando ácidos policarboxílicos como reticulantes (ANDREAUS et al., 2010; ZORNIO, 2013). O ácido policarboxílico mais utilizado como agente reticulante é o BTCA (ácido butano 1,2,3,4-tetracarboxílico), mas compostos menos tóxicos e de custo mais acessível, como o ácido cítrico, também apresentam potencial para a fixação da  $\beta$ -ciclodextrina no algodão. No entanto, estudos utilizando ácido cítrico como reticulante e, também, estudos envolvendo a formação de complexos de inclusão da ciclodextrina com nanopartículas de óxidos metálicos são ainda muito escassos.

Em um dos únicos estudos disponíveis na literatura, Selvam e colaboradores (2012) avaliaram a combinação da  $\beta$ -ciclodextrina sulfatada com nanopartículas de Ag, ZnO e TiO<sub>2</sub> para a obtenção de efeito antimicrobiano em substrato de algodão utilizando EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) como reticulante. Os autores observaram um aumento significativo da atividade antimicrobiana nos substratos tratados com ciclodextrina em comparação aos não tratados.

Nesta pesquisa foi investigado, primeiramente, o efeito de diferentes concentrações  $\beta$ -ciclodextrina, de reticulante ácido cítrico e do uso de catalisador na quantidade de  $\beta$ -ciclodextrina fixada em substrato de algodão. Diferentes concentrações de nanopartículas de ZnO foram então impregnadas e as propriedades do substrato de algodão com e sem o pré-tratamento com a ciclodextrina foram avaliadas. Buscou-se, com esta pesquisa, avaliar o potencial do ácido cítrico no grau de reticulação da  $\beta$ -ciclodextrina no algodão e obter um substrato têxtil de algodão com efeitos antimicrobiano e anti-UV prolongados e/ou

intensificados devido à formação de complexos de inclusão das nanopartículas de ZnO e  $\beta$ -ciclodextrinas.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Obter um substrato têxtil de algodão com funcionalidade antimicrobiana e anti-UV pela incorporação de nanopartículas de ZnO e  $\beta$ -Ciclodextrinas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a impregnação da  $\beta$ -ciclodextrina no tecido de algodão utilizando ácido cítrico como agente reticulante e fosfato de sódio dibásico anidro como catalisador pelo método *pad-dry-cure*;
- b) Avaliar a influência das concentrações da  $\beta$ -ciclodextrina, ácido cítrico e fosfato de sódio dibásico anidro (catalisador) na quantidade de  $\beta$ -ciclodextrina enxertada;
- c) Realizar a funcionalização do substrato de algodão com nanopartículas de ZnO com e sem o auxílio da  $\beta$ -ciclodextrina;
- d) Caracterizar as amostras de tecidos de algodão funcionalizadas com ZnO com e sem  $\beta$ -ciclodextrina em termos de potencial proteção ultravioleta (FPU), cor, morfologia (MEV), composição química (FTIR) e comportamento térmico (TGA);
- e) Realizar ensaios antimicrobianos *in vitro*;
- f) Avaliar o efeito da lavagem na proteção ultravioleta das amostras tratadas.
- g) Avaliar o efeito da lavagem no efeito de proteção ultravioleta das amostras tratadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 FIBRAS TÊXTEIS

As fibras têxteis têm sido estudadas há muitos anos objetivando expandir aplicações e desenvolver ou melhorar propriedades de conforto, mecânicas ou físico-químicas. Na indústria têxtil, uma fibra pode ser definida como um substrato natural ou manufaturado que é retorcido para formar fios, os quais serão utilizados na produção de tecidos (MURTHY, 2016).

As características das fibras podem variar de acordo com a morfologia ou propriedades químicas, físicas ou mecânicas, sendo subdivididas em fibras naturais ou manufaturadas. As fibras naturais subdividem-se em celulósicas e proteicas. As fibras naturais celulósicas podem ser obtidas a partir do caule, fruto, folhas ou sementes de plantas e incluem, por exemplo, o algodão, rami, cânhamo, linho, abacá, coco e pina. As fibras naturais proteicas são de origem animal, destacando-se a seda e a lã de ovelha. Também são obtidas lãs de outros animais como cabra, lhama, angorá e camelo, porém em volumes menores (ABRAPA, 2020).

As fibras manufaturadas são subdivididas em fibras de celulose regenerada e fibras manufaturadas sintéticas. As fibras celulósicas regeneradas, também denominadas de fibras artificiais ou semi-sintéticas, são compostas de celulose de origem natural modificada e parcialmente degradada por processos químicos. As principais fibras desta classe são: Rayon, acetato e lyocell. As fibras manufaturadas sintéticas são obtidas via reações de polimerização e incluem como exemplos poliamida, poliéster, polipropileno, polietileno de alto desempenho, acrílico, modacrílico, spandex, borracha, aramida e politetrafluoretileno (GUPTA, 2008).

#### 2.1.1 Fibras de algodão

As fibras de algodão se desenvolvem a partir de sementes de plantas do algodoeiro da ordem Malvales, pertencentes à família das Malváceas e ao gênero *Gossypium*. Atualmente existem mais de 50 espécies do gênero *Gossypium*, mas apenas quatro são cultivadas: *Gossypium hirsutum*, *G. barbadense*, *G. herbaceum* e *G. arboreum*, sendo que a primeira é a mais cultivada e responde por mais de 90% da produção mundial de algodão (WAKELYN et al., 2006).

Durante o desenvolvimento na planta do algodão, as fibras podem sofrer um alongamento de 1000 a 3000 vezes maior do que seu diâmetro. O algodoeiro produz uma das

formas mais puras de celulose vegetal conhecidas até o momento, sendo que sua utilização data de 7.000 ou 8.000 anos enquanto os tecidos de algodão são conhecidos de 900 a 200 AC (BASRA; MALIK, 1984). O algodão é a fibra natural mais importante para a obtenção de artigos têxteis para vestuário, decoração e produtos industriais, representando a maior parte da fibra têxtil consumida no mundo.

A fibra do algodão natural ou cru é composta majoritariamente por celulose, seguida de proteínas, substâncias pécticas, ceras e outros constituintes, conforme Tabela 1.

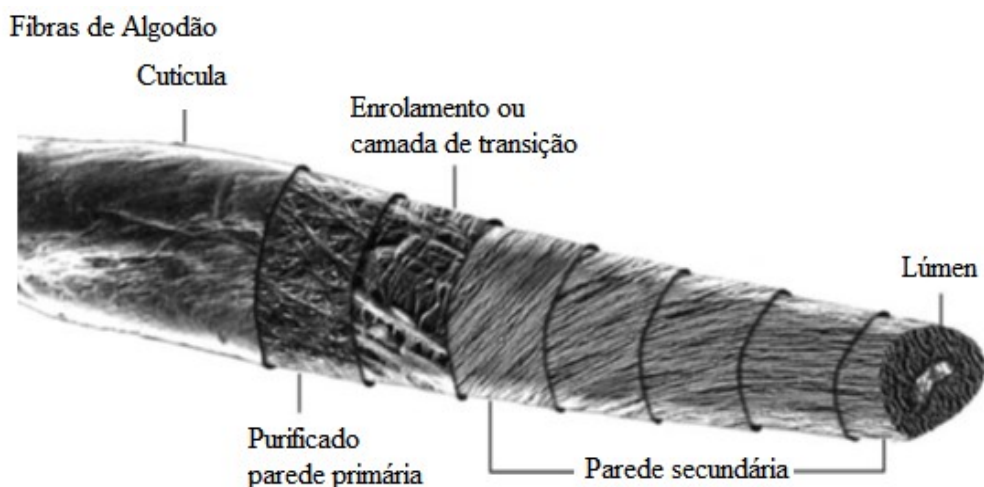
Tabela 1 – Composição da fibra de algodão.

<b>Tipo de Constituinte</b>	<b>Faixa de Concentração %</b>	<b>Composição Típica %</b>
Celulose	88,0 - 96,0	95
Proteína	1,1 - 1,9	1,3
Substâncias pécticas	0,7 - 1,2	0,9
Cinza	0,7 - 1,2	1,2
Cera	0,4 - 1,0	0,6
Açúcares totais	0,1 - 1,0	0,3
Ácidos orgânicos	0,5 - 1,0	0,8
Pigmentos	-	traço
Outras substâncias	-	1,4

Fonte: WAKELYN et al. (2006).

A morfologia da fibra do algodão consiste em uma sequência de camadas, sendo elas, a cutícula, a parede primária, a parede secundária e o lúmen, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Morfologia da fibra de algodão madura em camadas sobrepostas.



Fonte: LEWIN (2006).

O lúmen se apresenta na forma de um canal central no interior da fibra que permite absorção de água por ação capilar (FERREIRA, 2004; MURTHY, 2016). Os constituintes não celulósicos da fibra responsáveis pela hidrofobicidade, como óleos, ceras, pectinas e proteínas, estão localizados na cutícula, na parede celular primária ou dentro dos lúmens. No algodão, as ceras servem como lubrificantes para fiação da fibra em fio, no entanto a cera reduz a resistência a tração do fio e impede o tingimento e acabamento da fibra (GORDON; HSIEH, 2007).

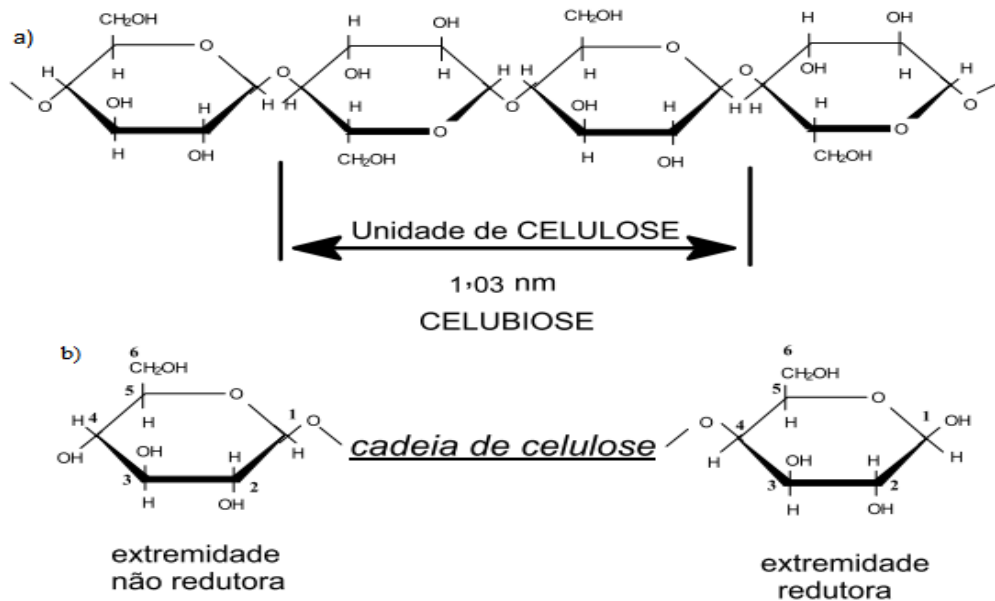
A cutícula corresponde à parte externa da fibra, recobrendo toda a estrutura. Esta representa de 0,4 a 1,0 % do peso seco da fibra.

A parede celular secundária possui mais de 96% de celulose e corresponde à camada mais espessa da fibra, formada por camadas sobrepostas com alto grau de cristalinidade e com peso molecular maior do que a celulose da parede primária. Propriedades de resistência à tração e abrasão são dependentes do peso molecular médio da fibra de algodão e da organização das microfibrilas de celulose na célula secundária (LIYANAGE; ABIDI, 2019). Enquanto a parede primária delimita o comprimento e a finura da fibra, a parede secundária constituída puramente por celulose é responsável por mais de 90% do peso da fibra e determina a maturidade e a resistência da fibra (FERREIRA, 2004). Após o tratamento para remover os constituintes não celulósicos naturais, o teor de celulose da fibra passa a ser superior a 99% (WAKELYN et al., 2006).

Quimicamente, a celulose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  é um polissacarídeo semicristalino formado por longas cadeias de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$  (1-4) (GORDON; HSIEH, 2007; LEWIN, 2006). Estas ligações e as fortes interações de hidrogênio entre as cadeias de glicose fazem com que a celulose não seja solúvel em água.

As unidades de repetição da celulose são consideradas um resíduo de celobiose, que consistem em duas unidades de D-glicose conectadas por ligações  $\beta$ -1,4-D-glicosídicas (Figura 2). A cadeia de celulose possui uma extremidade redutora com um grupo OH no carbono 1, e outra não redutora com hidroxila no carbono 4, esta reatividade está presente em pequenas quantidades na celulose sendo assim frequentemente ignorada (LEWIN, 2006).

Figura 2 – Cadeia molecular da celulose: (a) Com a parte central celobiose e (b) Com grupo final redutor e não redutor da molécula.



Fonte: FENGEL, WEGENER (1989); KLOCK et al. (2005).

Em termos de produção, em 2016, cerca de 106,5 milhões de fardos (218 kg ou 480 libras por fardo) de fibra de algodão foram produzidos por mais de 50 países no mundo. Cerca de 75 % dessa produção provém dos países como Índia, China, Estados Unidos, Brasil e Paquistão, sendo os Estados Unidos o maior exportador e o Vietnã o maior importador (FANG, 2018; MURTHY, 2016).

Na Tabela 2 pode ser verificado que o Brasil está entre os maiores produtores mundiais de algodão em pluma.

Tabela 2 – Produção anual de algodão em mil toneladas (ton x 1.000).

Posição	País	Produção 2019/20
1	Índia	6.200,00
2	China	5.800,00
3	Estados Unidos	4.336,00
4	Brasil	2.879,00
5	Paquistão	1.320,00
6	Turquia	815
7	Uzbequistão	641
8	México	369
9	Grécia	350
10	Argentina	335

Fonte: ABRAPA (2020).

O Brasil também está entre os maiores exportadores mundiais de algodão em pluma (ABRAPA, 2020).

É de senso comum que os artigos de algodão providenciam propriedades desejadas de absorção, respirabilidade e suavidade (XUE et al., 2016). No entanto algumas propriedades como a baixa resistência, durabilidade, resistência a vincos e baixa resistência a chamas pode ser melhoradas e outras funcionalidades podem ser atribuídas aos substratos de algodão por meio de tratamentos químicos e/ou físicos (SINGH, 2006).

O algodão também apresenta algumas propriedades indesejáveis, tais como fáceis sujidades, baixa proteção UV e grande propensão ao crescimento de microrganismos, tais como vírus, fungos, esporos e bactérias que podem causar danos aos substratos têxteis. Microrganismos como *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus epidermis* e *Candida albicans* multiplicam-se rapidamente no substrato têxtil quando encontram calor, umidade e nutrientes favoráveis ao seu crescimento, daí surge a importância do tratamento com materiais antimicrobianos, como o óxido de zinco ZnO (SOUZA, 2015).

## 2.2 TÊXTEIS FUNCIONAIS

Artigos têxteis estão presentes em quase todas as atividades do cotidiano, tanto em peças de vestuário, artigos para o lar (cama, mesa, banho, cortinas) e até mesmo em aplicações técnicas em áreas como automobilística, aeroespacial, construção civil, médica, entre outras. Nos últimos anos, visando obter competitividade e aumentar o valor agregado dos têxteis convencionais, o setor têxtil vem investindo intensamente em pesquisa e desenvolvimento de materiais funcionalizados, os quais podem proporcionar propriedades específicas como proteção, conforto e facilidade nos cuidados de limpeza de forma potencializada (BERGLIN, 2013; TANG; STYLIOS, 2006).

Exemplos de têxteis funcionais incluem os têxteis antimicrobianos, antivirais, repelentes a insetos, têxteis com proteção UV, resistentes à chama e ao calor, super hidrofóbicos, antiestáticos, dentre outros. Neste trabalho, foi explorada a funcionalização de um substrato de algodão para a obtenção de multifuncionalidade antimicrobiana e anti-UV. Estas, portanto, serão abordadas de forma mais aprofundada nos próximos subitens.

### 2.2.1 Têxteis antimicrobianos

Artigos têxteis do vestuário protegem o corpo humano contra fatores externos, porém não possuem atividade antimicrobiana intrínseca. Pelo contrário, devido à grande área superficial e à capacidade de reter umidade, as estruturas têxteis favorecem o crescimento de microrganismos, os quais podem se multiplicar rapidamente, dependendo da temperatura, umidade e nutrientes encontrados (CALLEWAERT, et al., 2014; MORAIS et al., 2016).

O tratamento dos materiais têxteis com agentes antimicrobianos pode evitar ou diminuir a sua contaminação por bactérias, fungos, ácaros e vírus, cujos efeitos podem ser indesejáveis não só para o usuário como para o artigo têxtil. A atividade antimicrobiana pode diminuir a probabilidade de infecções e de transmissão de doenças, reduzir a formação de odores desagradáveis gerados pelo suor; e pode melhorar a proteção dos produtos têxteis em relação a descoloração, amarelamento e redução da resistência mecânica do tecido (FEITOR, 2013).

As aplicações dos tratamentos antimicrobianos se estendem aos têxteis para o lar, como cortinas, tapetes, toalhas de mesa, tecidos para limpeza de pias e bancadas e, também, em uniformes industriais, roupas para bebês, vestuário de praia e esportivo. Essa funcionalidade, além de proporcionar conforto, higiene, segurança e durabilidade ao material têxtil, acarreta produtos de alto valor agregado e contribui para a expansão do mercado (RAVINDRA et al., 2010). Portanto, à medida que os consumidores estão cada vez mais conscientes das implicações na higiene pessoal e dos riscos para a saúde associados a alguns microrganismos, a demanda por têxteis antimicrobianos tem apresentado um grande aumento nos últimos anos.

Em relação a infecções e transmissão de doenças, um dos ambientes mais suscetíveis à contaminação de agentes patogênicos é o ambiente médico e hospitalar. Desta forma, o desenvolvimento de têxteis antimicrobianos tem sido voltado a este meio em diversos produtos, como jalecos, máscaras e batas cirúrgicas. Aplicações em curativos, ataduras, gazes e fios de sutura também são promissoras, pois podem prevenir infecções em lesões (CZAJKA, 2005).

Artigos têxteis podem estar expostos a ação de microrganismos como bactérias e fungos durante a etapa de produção, uso, armazenamento ou em ambientes hospitalares, onde estima-se que 5% de todos os pacientes internados são contaminados durante o internamento por bactérias *Escherichia coli* (*E. coli*), *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*), *S. aureus* e *P. aeruginosa*. (MAGALHÃES, 2015).

A importância dos têxteis médicos ficou evidenciada diante da pandemia de Coronavírus, provocada pela COVID-19, a qual causou o colapso dos sistemas globais de saúde. Nesse contexto, no qual os profissionais de saúde e a população em geral devem se



proteger, o desenvolvimento de têxteis antimicrobianos para confecção de uniformes médicos e máscaras faciais foi impulsionado visando contribuir para a redução do risco de transmissão do vírus (PALMIERI; PAPI, 2020).

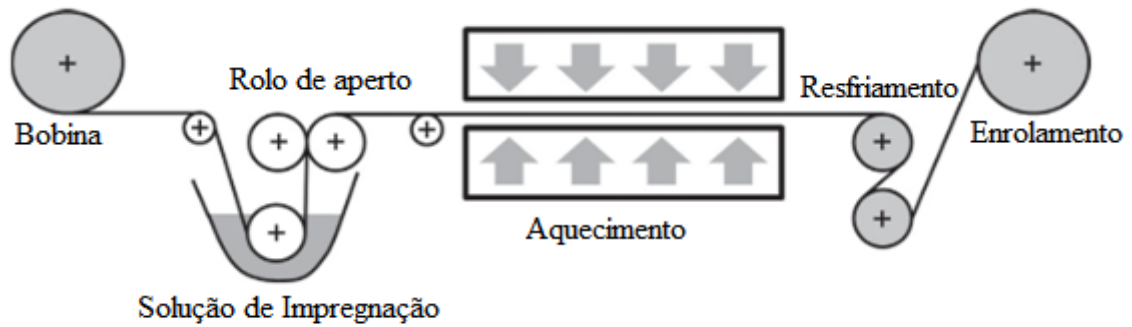
Diante desta demanda, as indústrias têxteis vêm desenvolvendo diversos métodos para produção de artigos com funcionalidade antimicrobiana, seja na fase de acabamento ou incorporados em fibras sintéticas antes da fiação ou da extrusão por via úmida (MORAIS; GUEDES; LOPES, 2016). Para fibras têxteis sintéticas, a incorporação do antimicrobiano durante a formação da fibra permite que este seja liberado lentamente durante o período de utilização do material (MAGALHÃES, 2015; GAO; CRANSTON, 2008). Muitas inovações relacionadas a tratamentos químicos e físicos também vêm surgindo com o intuito de aumentar a compatibilidade entre o agente antimicrobiano e o substrato têxtil e, conseqüentemente, aumentar a durabilidade do efeito. A escolha do método depende principalmente das características do agente antimicrobiano e do tipo de fibra.

O efeito antimicrobiano em têxteis, dependendo da abordagem utilizada, pode atuar de duas maneiras diferentes, por contato ou difusão. Por contato, os agentes são colocados na fibra e não se dispersam, agem apenas se o microrganismo tocar a superfície têxtil. Já por difusão, o agente está na superfície da fibra ou na matriz polimérica e migrará do tecido para o meio externo para agir contra os microrganismos (MORAIS; GUEDES; LOPES, 2016).

Um dos métodos mais simples de aplicação de agentes antimicrobianos e mais citados na literatura acadêmica é o *pad-dry-cure* (imersão-secagem-fixação). Este processo consiste basicamente em impregnar o substrato têxtil com uma solução do composto antimicrobiano com posterior secagem e fixação em temperaturas e tempos estabelecidos em equipamento tipo foulard, utilizado para tingimento e aplicações de acabamento com resina ou amaciantes (MAGALHÃES, 2015; RISTIÉ et al., 2011). Neste método, apresentado na Figura 3, o tecido é transportado por cilindros através de uma solução do aditivo a ser aplicado e, na etapa seguinte, passa entre cilindros emborrachados com controle de pressão. O par de rolos remove o excesso da solução e define a quantidade desejada do revestimento no material têxtil (GAO; CRANSTON, 2008; GRIES et al., 2016; PATEL; DESAI, 2014). Em seguida o substrato poderá passar por secagem e cura em estufa.

Uma das vantagens deste método é ser aplicável em substratos têxteis naturais ou sintéticos. Sua desvantagem é a duração da atividade antimicrobiana, a qual será dependente da afinidade do composto com a fibra (GAO; CRANSTON, 2008; PATEL; DESAI, 2014).

Figura 3 – Representação esquemática do processo de revestimento de têxteis.



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

Os têxteis antimicrobianos podem ser desenvolvidos usando uma variedade de agente ativos, como triclosan, metais (prata, cobre, e sais metálicos), fenóis, compostos de amônio quaternário, cloroamina, peróxido de hidrogênio, iodeto, ozônio e organometálicos (SUN; WORLEY, 2005). Embora os agentes antimicrobianos sintéticos inibam o crescimento de microrganismos nos substratos têxteis, a maioria deles pode ser tóxico causando efeitos indesejáveis a saúde e ao meio ambiente. Sendo assim, é recomendado que, durante o estudo de desenvolvimento de um material têxtil com atividade antimicrobiana, leve-se em consideração a segurança do produto a saúde humana, a não toxicidade e biodegradabilidade para atender metas de conformidade ambiental.

De acordo com suas funções, os agentes antimicrobianos podem ser classificados em dois grupos: materiais biocidas e biostáticos. As funções biostáticas ou bacteriostáticas inibem o crescimento de microrganismos e previnem a biodegradação dos materiais têxteis. Agentes biostáticos podem ser utilizados para a preservação de materiais têxteis e o para o controle de odores, mas estes agentes não impedem a transmissão de doenças devido à suas limitações de atuação. Materiais biocidas ou bactericidas são frequentemente denominados materiais antibacterianos. Estes são capazes de matar os microrganismos, eliminando seu crescimento, protegendo o usuário contra agentes biológicos (SUN; WORLEY, 2005)

Uma série de requisitos devem ser atendidos para que o tratamento final antimicrobiano de um material têxtil seja considerado ideal. Primeiro, o tratamento deve apresentar a atividade seletiva para organismos indesejáveis sem provocar irritações, alergias ou riscos ao consumidor. Segundo o tratamento deve permanecer no substrato por mais tempo possível, tendo boa solidez a lavagem doméstica para longa durabilidade do efeito. Terceiro, o tratamento não deve comprometer as propriedades ou aparência do substrato e, por fim, não deve ser prejudicial ao usuário e ao meio ambiente (MURUGESH BABU; RAVINDRA, 2015).

A ação dos agentes antimicrobianos aplicados em têxteis podem até reduzir a densidade da microbiota que reside na pele, mas não devem eliminá-las completamente, já que estas bactérias não patogênicas são importantes para saúde da pele do usuário. Até o momento, não há evidências de que o uso de artigos têxteis antimicrobianos altere a microbiota natural da pele favorecendo o crescimento de bactérias patogênicas (GAO; CRANSTON, 2008).

Os tecidos de origem vegetal tornam-se mais suscetíveis ao ataque de microrganismos do que os tecidos sintéticos devido à sua estrutura porosa hidrofílica reter água, oxigênio e nutrientes, proporcionando um ambiente ideal para a proliferação de microrganismos. Os nutrientes podem ser oriundos de produtos utilizados no acabamento têxtil, como derivados de amido, proteína, gorduras, óleos e resíduos adquiridos durante o uso (BORYO, 2013; GUTAROWSKA; MICHALSKI, 2012; LIU; REN; LIANG, 2015). As fibras artificiais celulósicas têm um baixo grau de cristalinidade e uma elevada capacidade de retenção de água, por isso, assim como o algodão, são mais favoráveis à degradação por bactérias e fungos (GUTAROWSKA; MICHALSKI, 2012). Desta forma, os acabamentos antimicrobianos nestes tipos de substratos, além de promoverem um efeito de proteção, possibilitam a obtenção de produtos diferenciados que protejam o corpo humano contra a ação da radiação UV e, também como agente antimicrobiano.

### **2.2.2 Têxteis com proteção contra radiação ultravioleta (UV)**

O sol apresenta um espectro contínuo de radiação eletromagnética com diferentes comprimentos de onda ( $\lambda$ ), onde a radiação ultravioleta (RUV) está entre 100 - 400 nm, enquanto o intervalo de luz visível fica entre 400 - 780 nm e a radiação infravermelha está localizada a partir de 780 nm. Do total da radiação emitida pelo sol, aproximadamente 56% corresponde à radiação infravermelha, 39% corresponde à luz visível enquanto os 5% restantes são atribuídos à radiação ultravioleta. Embora corresponda à menor fração da radiação solar, a incidência da radiação UV sobre a pele humana, a depender do comprimento de onda e da intensidade da radiação, pode provocar danos irreversíveis às células e DNA, ocasionando desde o envelhecimento precoce até o câncer de pele (BALOGH et al., 2011) De acordo com o comprimento de onda, a radiação UV apresenta subdivisões nomeadas UVC (100 - 290 nm), UVB (290 - 320 nm) e UVA (320 - 400 nm), cujas características estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Faixa do Ultravioleta em UVC, UVB e UVA e características de efeitos.

<b>Radiação</b>	<b>Comprimentos de onda (<math>\lambda</math>) (nm)</b>	<b>Características das Radiações</b>
UVC	100 - 290 nm	A camada de ozônio absorve 100% da radiação UVC, entretanto, o uso do gás clorofluorcarbono (CFC) danifica a camada de ozônio, oferecendo risco de formação de câncer de pele (HOSSAIN; RAHMAN, 2015a)
UVB	290 - 320 nm	Pode causar queimaduras na pele. Cerca de 1% a 10% da radiação UVB chega à superfície terrestre, sendo o restante filtrado pela camada de ozônio. Em atividades ao ar livre recomenda-se o uso do protetor solar ou cobrir-se com roupas revestidas com agente de proteção ultravioleta (HOSSAIN; RAHMAN, 2015a).  Pode causar o fotoenvelhecimento, desenvolvimento de catarata, alterações celulares que podem levar ao câncer de pele. Em pessoas em idade avançada e pele clara pode ocorrer vermelhidão e queimadura com mais intensidade. A radiação UVB interage diretamente com o DNA, produzindo mutações nos dímeros de pirimidina que estão associadas ao câncer de pele (carcinoma de células basais e carcinoma de células escamosas (BALOGH et al., 2011; LOPES; CRUZ; BATISTA, 2012)
UVA	320 – 400 nm	Os raios UVA têm menos energia entre os raios UV e são constantes o ano todo, com maior intensidade entre 10:00 h e 16:00 h. Esses raios podem causar danos a longo prazo, pois penetram profundamente na pele. Exposições prolongadas podem causar queimaduras, câncer de pele e envelhecimento precoce e pigmentação da pele, através do escurecimento da melanina pela foto-oxidação presente nas células das camadas externas da epiderme (LOPES; CRUZ; BATISTA, 2012) (HOSSAIN; RAHMAN, 2015).

Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

Um meio de proteção contra os efeitos nocivos da radiação ultravioleta são os foto protetores, também chamados de protetores solares, os quais podem ser compostos filtros orgânicos e inorgânicos, sendo que os orgânicos são bloqueadores químicos e os inorgânicos são bloqueadores físicos. A proteção contra a radiação UV pode ser indicada pelo fator de proteção solar (FPS), utilizado para produtos cosméticos, como os protetores solares. Este índice pode ser determinado por métodos *in vitro* e *in vivo* e relaciona o tempo de exposição segura ao sol com a proteção com o tempo de exposição sem proteção (HAN; YU, 2006).

A crescente preocupação dos consumidores com os efeitos nocivos da exposição à radiação tem feito com que estes busquem itens adicionais que vão além dos protetores solares.

Este comportamento vem impulsionando o desenvolvimento de vestimentas e acessórios com proteção UV.

O índice de proteção contra a radiação ultravioleta dos artigos têxteis é medido pelo Fator de Proteção Ultravioleta (FPU). Diferentemente do FPS que está relacionado ao tempo que a pele protegida pode ficar exposta ao sol sem apresentar danos, o fator de proteção ultravioleta está relacionado ao percentual de raios UVA e UVB que atravessam o substrato têxtil. Fatores como o tipo de fibra, cor, padronagem, textura, espessura, rigidez e umidade dos tecidos, além dos métodos envolvidos na confecção de vestimentas e acessórios influenciam o fator de proteção dos artigos têxteis (HAN; YU, 2006).

Em geral, os tecidos fabricados com fibras firmemente tecidas, com tramas fechadas e fios com espessura elevada oferecem mais proteção contra a radiação comparados com aqueles fabricados com tramas mais abertas e fios menos espessos. Os tecidos sintéticos como a poliamida (PA) possuem grande capacidade de proteção a radiação eletromagnética UV, diferentemente de fibras naturais como algodão (CO) (BALOGH et al., 2011).

Devido aos altos índices de problemas dermatológicos devido à radiação, a Austrália foi o primeiro país a regulamentar o nível de proteção contra a radiação UV dos artigos têxteis. A norma AS/NZS 4399:1996 (*Australian/New Zealand Standard: Sun protective clothing evaluation and classification*), elaborada pela Agência Australiana de Proteção à Radiação e Segurança Nuclear (ARPANSA) é universalmente adotada para classificação do FPU dos produtos (BRITTO FILHO; XAVIER, 2014). Esse órgão tem como parâmetros os níveis de fator de proteção (FPU) relacionados na Tabela 3.

Tabela 3 – Relação entre os níveis do Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) e a proteção aos raios UV.

FPU	Bloqueios de raios UV	Proteção
15, 20	93,3 % - 95,9 %	Boa
25, 30, 35	96% - 97,4 %	Muito boa
40, 45, 50, 50+	97,5% e acima	Excelente

Fonte: BRITTO FILHO; XAVIER (2014).

O grau de proteção dos artigos têxteis em relação à incidência dos raios solares UV pode ser medido pela capacidade de reflexão de determinados comprimentos de onda por meio de um espectrofotômetro. Para um FPU 15, por exemplo, entende-se que 1/15 da radiação UV que incide sobre o tecido chega até a pele humana. Para um artigo com FPU 50, somente 1/50 da radiação atinge a pele. Assim, quanto maior o FPU, maior o grau de proteção do material têxtil.

De acordo com a classificação da ARPANSA, apresentada na Tabela 3, artigos com FPU 15 são considerados de boa proteção, de 25 a 35 são classificados como muito boa, já a partir de FPU 40 a proteção é considerada excelente. Quando acima de 50, recebe o índice 50+, que corresponde em bloqueio de até 98% dos raios UVA e UVB. Artigos de vestuário com proteção UV disponíveis comercialmente costumam oferecer FPU 50. Fibras de Poliamida (PA) apresentam bons resultados à proteção UV por possuírem flexibilidade, estabilidade dimensional, resistência à abrasão, durabilidade e receptividade à incorporação de filtros solares inorgânicos como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (BRITTO FILHO; XAVIER, 2014).

Além dos graves riscos à saúde, a radiação UV também é uma das principais causas de degradação dos materiais têxteis, podendo provocar perda de elasticidade, resistência à tração e redução da cristalinidade. Os maiores danos são provocados na poliamida, seguido da lã, algodão e poliéster (SARAVANAN, 2007).

### 2.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATOS TÊXTEIS COM NANOPARTÍCULAS

A nanotecnologia, que trata da manipulação da matéria em escala atômica e molecular, vem chamando crescente atenção para o desenvolvimento de têxteis funcionais. Assim, substratos têxteis podem ser nanoestruturados ou receber nano acabamentos com materiais de dimensões de 1 a 100 nm, como nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos. Desta forma, diversas funcionalidades podem ser obtidas, como atividade antimicrobiana, repelência à água, resistência ao suor, comportamento antiestático e antichama, propriedades de proteção ultravioleta, liberação de fragrâncias e compostos terapêuticos. Além destas funcionalidades, o uso da nanotecnologia pode melhorar os atributos e o desempenho de têxteis convencionais como resistência, maciez, durabilidade, conforto e respirabilidade em fibras, fios e tecidos (JOSHI; BHATTACHARYYA, 2011).

Devido à alta relação área/volume e à alta energia superficial, o uso da nanotecnologia para funcionalização têxtil permite que pequenas quantidades de nanomateriais sejam necessárias para obter o efeito desejado. Além do aspecto econômico, as características dos têxteis como durabilidade, maciez e flexibilidade podem ser preservadas. O tamanho da partícula desempenha um importante papel na funcionalização têxtil e na adesão às fibras têxteis. Partículas em nanoescala tem maior adesão às fibras e penetram mais profundamente no tecido, enquanto as maiores tendem a formar aglomerados, os quais podem ser removidos da superfície da fibra com maior facilidade (PATRA; GOUDA, 2013).

Estas potencialidades impulsionaram vários estudos voltados ao uso da nanotecnologia para produção de têxteis funcionais e, atualmente, o mercado já dispõe desta tecnologia em têxteis esportivos, médicos, de proteção e cuidados com a pele e de proteção para ambientes externos. A nanotecnologia também tem potencial para a produção de têxteis multifuncionais, ou seja, que apresentam simultaneamente diferentes propriedades, como antibacteriana, anti-UV, repelência à água e a manchas e antiodor (JOSHI; BHATTACHARYYA, 2011; MATSUO, 2008; PATRA; GOUDA, 2013).

Nanopartículas metálicas, como a prata e o ouro, de óxidos metálicos, como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além de nanotubos de carbono e nanoargila têm sido extensivamente investigadas para obtenção de funcionalidades em substratos têxteis. Dentre estes, o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) demonstra alto potencial para obtenção de multifuncionalidades, uma vez que apresenta atividade antimicrobiana, fotocatalítica e proteção anti-UV, além de ser biocompatível, não-tóxico e de custo relativamente baixo (BALTA et al., 2012).

### **2.3.1 Nanopartículas de Óxido de Zinco (NPs ZnO)**

O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) é um composto químico inorgânico que geralmente se apresenta na forma sólida como um pó branco, praticamente insolúvel em água. Nanopartículas de  $\text{ZnO}$  possuem propriedades fotocatalíticas, elétricas, eletrônicas, ópticas, anti-UV e antibacterianas e têm sido objeto de diversas pesquisas com aplicações biomédicas, farmacêuticas, têxteis, em sensores, captação de energia e dispositivos eletrônicos. As nanopartículas podem ser sintetizadas a partir de diversos métodos e com propriedades diferenciadas para uma aplicação específica (CODE, 2007). Suas propriedades podem variar de acordo com o tamanho, formato, morfologia e orientação da partícula (GAO; LI, 2009; GAO; CRANSTON, 2008; NASCIMENTO, 2016; SIRELKHATIM et al., 2015).

O potencial de biocompatibilidade e não-toxicidade das nanopartículas de  $\text{ZnO}$  frente a outros óxidos metálicos e a solubilidade em meio alcalino possibilita sua aplicação nas áreas biomédicas e antiviral, sendo considerado um dos nanomateriais mais importantes em pesquisas nestas áreas. O  $\text{ZnO}$  também é um dos mais importantes semicondutores com dimensões nanométricas, atraindo interesses em diversas áreas, como química, física, ciência de materiais, biotecnologia, tecnologia de informações e meio ambiente (BALTA et al., 2012). Apresenta, ainda, propriedade piezolétrica, importante para sensores eletromecânicos e transdutores eletrônicos (KATHIRVELU; D'SOUZA; DHURAI, 2009). Sua atividade fotocatalítica

associada ao baixo custo e alta reatividade também têm impulsionado o ZnO para aplicações envolvendo a degradação de poluentes ambientais.

Quando utilizado como partículas em nano escala (1–100 nm), as propriedades são acentuadas comparadas às partículas macro, devido ao aumento da relação da área de superfície por volume, podendo ocorrer também modificações em suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, estruturais, morfológicas e ópticas (SEIL; WEBSTER, 2012; SIRELKHATIM et al., 2015). A atividade antimicrobiana, por exemplo, se torna mais pronunciada, uma vez que a partícula neste tamanho pode interagir com a superfície da bactéria ou com o núcleo bacteriano entrando no interior da célula, desenvolvendo atividade antibacteriana.

O mecanismo mais aceito para a ação antimicrobiana do ZnO envolve a dissolução do óxido associado a um estresse oxidativo nas células bacterianas e a geração de espécies reativas de oxigênio (ERO). Estas causam inibição de enzimas celulares e danos lisossômicos e mitocondriais, causando a morte das células (PETKOVA et al., 2014).

Estudos realizados utilizando óxido de zinco nanoparticulado (NPs ZnO) e o TiO<sub>2</sub> em nanofase, em implantes ortopédicos, relatam a não toxicidade e a boa compatibilidade para células humanas diminuindo a ação bacteriana (LI et al., 2006). Por ser considerado um material seguro para os seres humanos e animais, o óxido de zinco tem sido amplamente utilizado na formulação de produtos para cuidados pessoais.

As nanopartículas de ZnO podem ser sintetizadas utilizando diversos métodos, dependendo da aplicação e a morfologia desejada, levando em consideração parâmetros químicos e físicos, como o tipo de solvente, precursores, pH e temperatura. Assim, certas propriedades da superfície das nanopartículas em alguns casos podem estar relacionadas com a morfologia estrutural do ZnO. Os principais métodos de síntese incluem o sol-gel, síntese hidrotérmica, método mecânico-químico e método da fase de vapor através do ajuste de parâmetros como temperatura, pressão, taxa de hidrólise e precursores (SHI et al., 2014).

A funcionalização de substratos têxteis com nanopartículas de ZnO vem crescendo rapidamente e demonstra resultados promissores para aplicações autolimpantes, antimicrobianas, proteção anti-UV, retardante de chamas, termo isolantes, eletricamente condutoras e de controle de umidade. Em têxteis médicos, o tratamento com ZnO pode ser utilizado em curativos que contribuem para cicatrização de feridas e outras aplicações hospitalares em que bactérias apresentam risco de contaminação (PERELSHTEIN et al., 2009).

Diversos estudos têm indicado o potencial das nanopartículas de ZnO para obtenção de funcionalidade antimicrobiana e anti-UV em substratos têxteis. Além destas funcionalidades



específicas, tem se verificado que os tratamentos com ZnO contribuem para o aumento da resistência mecânica e ao desgaste do substrato têxtil.

Nos últimos anos foram desenvolvidos vários métodos de acabamento com proteção ultravioleta e antibacteriana em substratos têxteis (HOSSAIN; RAHMAN, 2015a). Um dos métodos mais simples e citados na literatura acadêmica é o *pad-dry-cure* (imersão-secagem-fixação). As temperaturas de cura mais utilizadas nos estudos envolvendo algodão variam entre 130 e 140°C (SIVAKUMAR et al., 2013). Este processo consiste basicamente em impregnar o substrato têxtil com uma suspensão de nanopartículas de ZnO com concentrações que variam de 0,1 a 10%, sendo que a maior parte dos estudos utiliza concentrações abaixo de 5% (HOSSAIN; RAHMAN, 2015). Outros métodos estão relacionados a geração *in situ* das nanopartículas de ZnO sob irradiação por ultrassom e a deposição nos tecidos em uma única etapa de reação (NOMAN; PETRU, 2020; PERELSHTEIN et al., 2009; RAN et al., 2018; SALAT et al., 2018).

#### 2.3.1.1 Substratos têxteis com proteção UV com nanopartículas de ZnO

Diversas pesquisas têm indicado que nanopartículas de ZnO tem a capacidade de melhorar a capacidade de absorção de raios UV, aumentando o fator de proteção ultravioleta (FPU). As nanopartículas de ZnO agem absorvendo a radiação UV transformando-a em radiação infravermelha, que é inofensiva e dissipada na forma de calor. As propriedades de bloqueio UV são influenciadas pelo tamanho e morfologia das nanopartículas. Além de agente de proteção em materiais têxteis, as nanopartículas de ZnO são utilizadas como material de bloqueio e absorção da radiação UV em cosméticos, embalagens e revestimentos de proteção em têxteis (Ghamsari et al., 2017).

Vihodceva e Kukle (2013) realizaram o tratamento de um tecido de algodão com nanopartículas de óxido de zinco e verificaram que a proteção UV das amostras tratadas aumentou 2,9 vezes em comparação à amostra não tratada. Para as melhores condições de tratamento, o FPU foi classificado como 50+, esta classificação foi mantida mesmo após 50 ciclos de lavagem.

Thi e Lee (2017) obtiveram resultados de FPU de até 222,5, correspondendo ao máximo nível da classificação (50+) ao realizar o tratamento de um tecido de algodão com nanopartículas de ZnO com o auxílio de micro-ondas. Cabe ressaltar que a amostra sem tratamento apresentou FPU abaixo de 1,0.

Mousa e Khairy (2020) avaliaram o tratamento de tecido de algodão, algodão/poliéster e poliéster com nanopartículas de ZnO. Estas amostras sem tratamento apresentaram, respectivamente, FPU de 8,9, 22,2 e 32. Após o tratamento, todas apresentaram classificação máxima de proteção (50+), sendo que o tratamento foi mais eficiente para o algodão, seguido do tecido misto e do poliéster. A classificação foi mantida após 4 ciclos de lavagem.

Mao e colaboradores (2009) realizaram o tratamento de algodão com nanopartículas de ZnO e verificaram que o tratamento hidrotérmico pode transformar a morfologia do ZnO na superfície do algodão pelo processo de recristalização. O FPU do tecido com ZnO sem o tratamento hidrotérmico foi de 10 e, após o tratamento por 1,5 h com água a 100°C, o FPU observado foi de 57 (50+). Os resultados foram mantidos após 20 ciclos de lavagem.

Kathirvelu e colaboradores (2009) avaliaram a deposição de nanopartículas de ZnO em malhas e tecidos de algodão e da mistura poliéster/algodão. A estrutura em tecido plano apresentou maior FPU do que em malha e as composições mistas apresentaram maior FPU do que o 100% algodão, devido à maior característica de absorção do poliéster. No entanto, os valores máximos de FPU foram classificados em torno de 15, o que é considerado bom de acordo com a Tabela 3. Valor semelhante de FPU (12,3) foi observado para tecido de algodão cationizado tratado com múltiplas camadas de nanopartículas de ZnO (AKTAS; ERDEN, 2010).

Em um estudo realizado para comparar a influência do tamanho nano no efeito de absorção UV, foi observado em tecido plano de algodão revestido com 2% de nanopartículas de ZnO com 40 nm que a absorção foi 75% maior do que no tecido revestido com ZnO de tamanho convencional. O tecido também apresentou maior resistência à tração, permeabilidade ao ar e resistência à ruptura (YADAV et al., 2006).

Farouk e colaboradores (2010) utilizando tecido de algodão/poliéster tratado com 10% de nanopartículas de ZnO em tamanho de 30 - 60 nm em polímeros, constatou aumento da proteção UV, e das propriedades de resistência à tração, alongamento, permeabilidade ao ar, grau de brancura, resistência ao desgaste, rigidez e durabilidade. Em 5 ciclos de lavagem não houve variação no valor FPU.

Em geral, os tratamentos com nanopartículas de ZnO têm se mostrado muito eficientes para a obtenção de têxteis com proteção UV, sobretudo o algodão. Modificações nos processos de síntese e de deposição destas partículas nas fibras buscam aumentar não somente o FPU, como a durabilidade dos efeitos e a resistência aos processos de lavagem.

#### *2.3.1.2 Substratos têxteis antimicrobianos com nanopartículas de ZnO*

Diversos estudos indicam a atividade das nanopartículas de ZnO aplicadas em substratos têxteis contra as bactérias de ocorrência comum, como *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* sendo, em geral, a atividade contra a *S. aureus* maior do que para *E. coli*. (RAJENDRA et al., 2010) tiveram esta constatação e, além disso, verificaram que a resistência às lavagens era maior para a *S. aureus* e maior para tecidos tratados com nanopartículas de ZnO em comparação com partículas de tamanho macro. Momotaz e colaboradores (2020) compararam a atividade antimicrobiana de estruturas de algodão em malha e tecido contra estes microrganismos. Os autores verificaram que a atividade para a estrutura em malha foi maior.

Alguns estudos evidenciam a necessidade de tratamentos complementares para melhorar a estabilidade do efeito antimicrobiano e sua durabilidade. PETKOVA et al. (2014), por exemplo, avaliaram tecidos de algodão com revestimentos antimicrobianos gerados por meio de deposição sonoquímica simultânea de nanopartículas de ZnO e quitosana. A permanência dos revestimentos antimicrobianos foi avaliada após submeter os tecidos de algodão a 10 ciclos de lavagem a 75°C, conforme protocolo hospitalar. Foi observado que o revestimento de ZnO retém cerca de 50% da sua atividade antimicrobiana inicial contra o *Staphylococcus aureus* e a *Escherichia coli*, enquanto o revestimento híbrido, com a quitosana, preserva entre 70 e 85% da atividade contra os microrganismos avaliados.

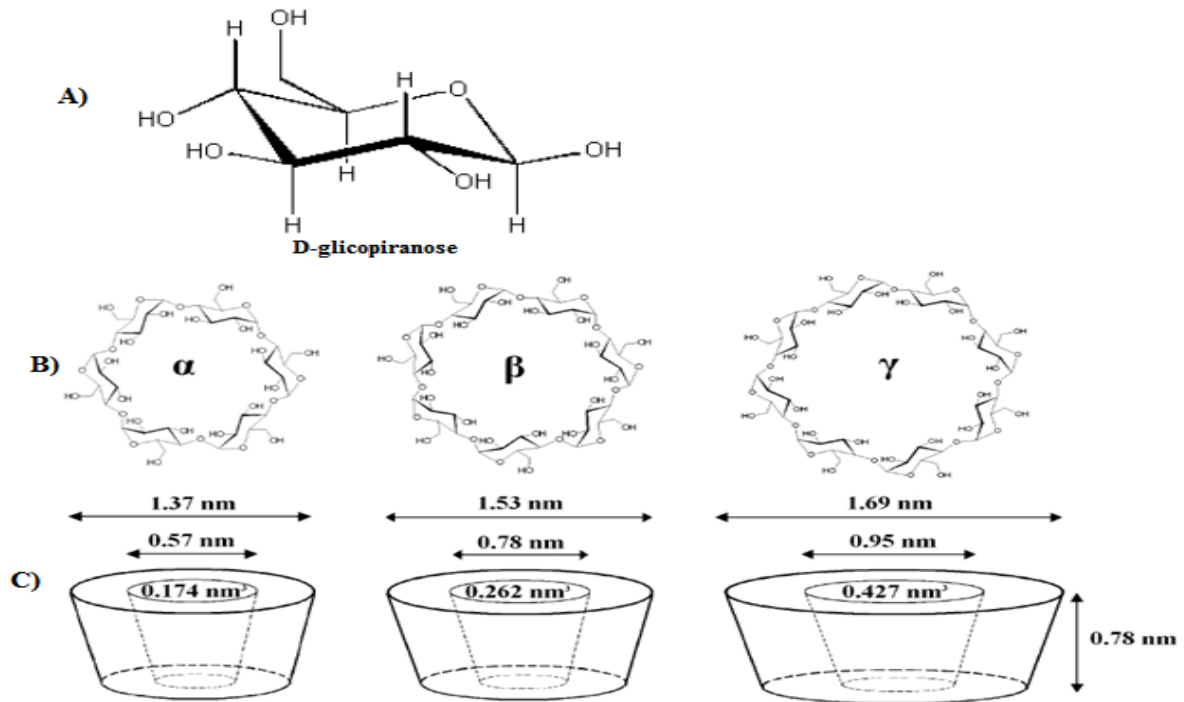
## 2.4 CICLODEXTRINAS

A história das ciclodextrinas (CDs) teve início na França no final do século XIX, quando o químico e farmacêutico Antoine Villiers, ao pesquisar a ação do fermento butírico *Bacillus amylobacter* (*Clostridium butyricum*) em amido de batata (CRINI, 2014), obteve um material cristalino, o qual denominou celulosina devido às fortes semelhanças com a celulose (JIN, 2013a). Até 1970 as CDs eram produzidas em quantidades reduzidas e com baixa pureza, principalmente devido aos altos custos de produção, estudos toxicológicos incompletos e falta de conhecimento científico suficiente das CDs e seus derivados (AMIRI; AMIRI, 2017; SZEJTLI, 1988a).

As ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos, sintetizadas a partir da degradação enzimática do amido pela enzima glicosiltransferase (CGTase), da família amilase (JIN, 2013). Também são conhecidas como cicloamilose, ciclomaltose ou dextrinas de Schardinger, formadas por ligações  $\alpha$ -(1,4) de unidades de D-glucopiranosose (Figura 4a), sendo caracterizadas pela quantidade de glucoses presentes na molécula (AMIRI; AMIRI, 2017; HARBS, 2019;

ZAFAR; FESSI; ELAISSARI, 2014). As três principais ciclodextrinas naturais mais abundantes são a  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD e  $\gamma$ -CD, compostas por 6, 7 e 8 unidades de repetição de D-glicopiranosose, respectivamente, conforme a Figura 4 (SZEJTLI, 1988).

Figura 4 – Representação estrutural A) D-glicopiranosose B)  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -CD ciclodextrinas naturais C) Dimensões geométricas aproximadas e volumes aproximados das cavidades de  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -CD.



Fonte: SANTOS (2014); SZEJTLI (1988); JIN (2013a).

As três principais CDs ( $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -CD) são substâncias cristalinas, homogêneas e não higroscópicas. Os seus macroanéis em forma de cone caracterizam-se por apresentar uma cavidade revestida por átomos de hidrogênio e pelas pontes glicosídicas de oxigênio. Os pares de elétrons não ligados das pontes de oxigênio são direcionados para o interior da cavidade, produzindo uma alta densidade de elétrons. Esta conformação espacial dos grupos OH é responsável pela característica mais importante das CDs: o exterior hidrofílico, que pode se dissolver na água, e uma cavidade apolar, que fornece uma matriz hidrofóbica (JIN, 2013).

O formato de cone truncado das CDs com a cavidade central hidrofóbica e a concha externa hidrofílica possibilita a formação de complexos de inclusão com moléculas orgânicas e inorgânicas, acomodando uma variedade de fármacos e outras substâncias lipofílicas (LARIZA et al., 2012; ZAFAR; FESSI; ELAISSARI, 2014). Este encapsulamento é capaz de modificar e/ou melhorar as características físicas, químicas e/ou biológicas da molécula hóspede. Por exemplo, o encapsulamento preserva características de sabor e aroma por longos períodos,

máscara odores desagradáveis, aumenta a solubilidade de compostos hidrofóbicos e previne a oxidação. As ciclodextrinas são empregadas em praticamente todos os setores da indústria, mas principalmente nas áreas farmacêutica, de alimentos, química, cromatografia, catálise, biotecnologia, agricultura, cosméticos, produtos de higiene, medicina, têxteis, e o meio ambiente (CRINI, 2014).

A Tabela 4 apresenta as principais dimensões e propriedades físico-químicas das ciclodextrinas ( $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -CDs) naturais mais estudadas.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas da ( $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -CD) ciclodextrinas.

Propriedade Ciclodextrinas	$\alpha$ - ciclodextrina	$\beta$ - ciclodextrina	$\gamma$ - ciclodextrina
Número de unidades de glicopiranosose	6	7	8
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	972,84	1134,98	1297,12
Fórmula empírica (anidra)	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> O <sub>30</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>35</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>80</sub> O <sub>40</sub>
Diâmetro externo da cavidade (nm)	1,37	1,53	1,69
Diâmetro interno da cavidade (nm)	0,57	0,78	0,95
Altura do cone (nm)	0,78	0,78	0,78
Volume da cavidade (nm <sup>3</sup> )	0,174	0,262	0,427
Solubilidade em água g/100 mL a 25 °C	14,5	1,85	23,2
Ponto de fusão (decomp.) (°C)	278	298 - 300	267

Fonte: ANDREAUS et al. (2010); CONNORS (1997); SZEJTLI (1988); VALLE (2004).

A solubilidade da beta-ciclodextrina ( $\beta$ -CD) em água é pelo menos nove vezes menor que a solubilidade e das  $\alpha$ - e  $\gamma$ -CDs.  $\beta$ -CD não é solúvel na maioria dos solventes orgânicos e é solúvel em algumas misturas solvente/água. Na maioria dos solventes, a solubilidade das CDs diminui à medida que a concentração de solvente não aquoso aumenta, com exceção a etanol, propanol e acetonitrila, onde uma solubilidade máxima ocorre a uma concentração de 20% a 30% do solvente orgânico (DODZIUK, 2006; JIN, 2013a).

Grupo C2–OH de uma unidade de D-glicopiranosose pode formar uma ligação de hidrogênio com o grupo C3–OH da unidade de glicopiranosose adjacente. A estrutura da  $\beta$ -CD, com as sete moléculas de D-glicopiranosose, possibilita que ocorram ligações de hidrogênio entre todas as hidroxilas dos grupos C2 com as hidroxilas dos grupos C3 adjacentes, proporcionando à  $\beta$ -CD uma estrutura bastante rígida para a molécula e a baixa solubilidade em água. Na  $\alpha$ -CD, o conjunto de ligações de hidrogênio está incompleto na molécula, pois uma unidade de glicopiranosose está em uma posição distorcida. Com isso, em vez das seis possíveis ligações de

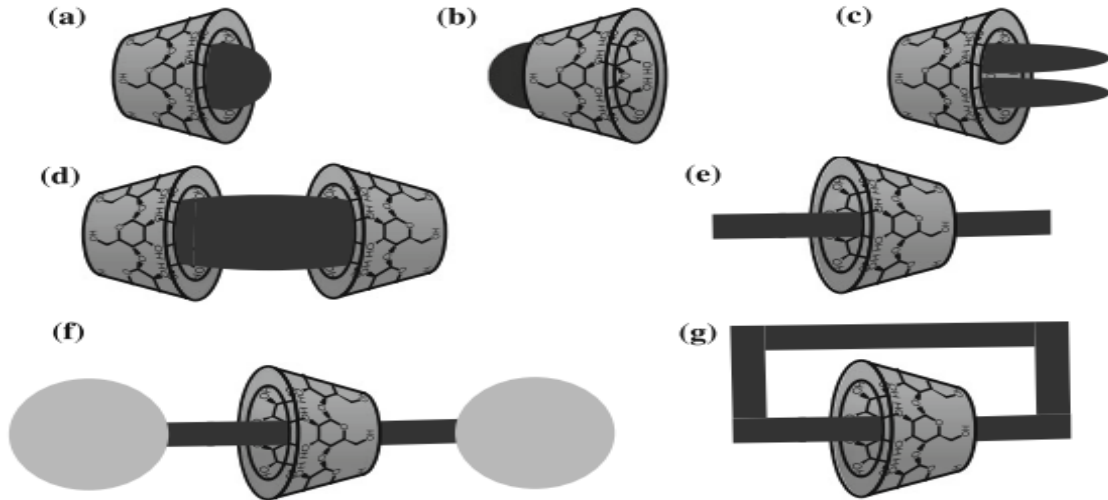
hidrogênio, apenas quatro podem ser estabelecidas. Já a  $\gamma$ -CD possui uma estrutura não coplanar e mais flexível, portanto, é a mais solúvel das três CDs (JIN, 2013a).

#### **2.4.1 Complexo de inclusão de ciclodextrinas**

A formação dos complexos de inclusão ocorre quando uma substância (agente ativo ou núcleo) é aprisionada dentro de outra substância (material transportador, membrana, invólucro, cápsula ou matriz). A encapsulação é útil em várias aplicações, como para melhorar inibidores de corrosão, drogas especialmente anticâncer, moléculas bioativas e células vivas em alimentos, proteínas e lipídios, polissacarídeos e agentes químicos (AMIRI; AMIRI, 2017).

As CDs podem ser consideradas cápsulas vazias de tamanho molecular constante. A formação do complexo de inclusão consiste basicamente na substituição de moléculas de água presentes na cavidade da CD e em condições energeticamente desfavoráveis pelo composto menos polar. Este processo é favorecido energeticamente pelas interações da molécula hóspede com a cavidade hidrofóbica solvatada do hospedeiro, sendo que as alterações de entropia e entalpia têm um papel importante neste processo. A formação de complexo de inclusão ocorre a partir da geometria da (CDs), onde a molécula hóspede pode ser inserida na cavidade hidrofóbica pelo lado primário, ou seja, o lado de menor abertura, ou pela face secundária, o qual corresponde ao lado com maior abertura (JIN, 2013b; SCHMIDT, 2014; SZEJTLI, 1988). Além disso, diferentes estequiometrias complexas são possíveis, como pode ser observado na Figura 5. De forma geral, para que uma molécula possa ser encapsulada nas CDs, esta precisa apresentar um caráter lipofílico e apresentar as dimensões apropriadas para encaixar na cavidade. Se a molécula hóspede for muito grande ou volumosa, ela não se encaixará totalmente na cavidade da ciclodextrina, e da mesma forma, moléculas convidadas de tamanho muito pequeno não formarão complexos estáveis com ciclodextrinas escorregando para fora da cavidade.

Figura 5 - Diferentes tipos de complexação: a) 1: 1 CD / complexo convidado do lado secundário, b) 1: 1 CD / complexo hospede do lado primário, c) 1: 2 CD / complexo de hospedes, d) 2: 1 CD / complexo de hóspede, e) pseudo-rotaxano, f) rotaxano e g) catenano



Fonte: SCHMIDT (2014).

Cabe ressaltar que a ligação das moléculas imobilizadas na cavidade da CD não é fixa e/ou permanente, mas consiste em equilíbrio dinâmico. A força de ligação depende do encaixe da molécula hospedeira na CD. Para moléculas de baixo peso molecular, é possível imobilizar mais de uma molécula na cavidade tendo um efeito profundo nas propriedades físico-químicas das moléculas na cavidade hospedeira (VONCINA; VIVOD, 2013).

A capacidade de formar complexo de inclusão pelas CDs permite fazer o uso em vários campos para melhorar a estabilidade das substâncias instáveis quando expostos à luz ou oxigênio, impedir a evaporação de componentes voláteis, modificar propriedades físico-químicas ou eliminar sabores ou odores desagradáveis. Além disso, as CDs são utilizadas para controlar a liberação de fragrâncias ou medicamentos (DODZIUK, 2006).

Esta propriedade das ciclodextrinas para formar complexos de inclusão com hospedeiro convidado em uma variedade de drogas tem recebido atenção crescente nos últimos anos e tem sido amplamente explorada em aditivos alimentares e agentes antibacterianos em diferentes campos como química analítica, farmácia, indústrias alimentícias e o tratamento de águas residuais.

#### **2.4.2 Aplicação de ciclodextrinas em substratos têxteis**

As ciclodextrinas (CDs) têm sido utilizadas para diversas aplicações relacionadas à área têxtil, com destaque para a obtenção de têxteis com funcionalidades antimicrobianas, antiodor, para liberação de fragrâncias ou substâncias ativas para o cuidado da pele, como vitaminas, cafeína e mentol, além de substâncias bioativas, como biocidas e inseticidas.

No processo de tingimento de algodão com corantes diretos, por exemplo, foi verificado que o uso de  $\beta$ -Ciclodextrina melhora a adsorção do corante na fibra através da incorporação para dentro da cavidade da  $\beta$ -Ciclodextrina, que age como um retardante no banho de tingimento, aumentando a afinidade do corante para o tecido, apesar de diminuir o coeficiente de difusão (SZEJTLI, 2003).

As CDs também podem ser consideradas uma nova classe de substâncias auxiliares, tendo em vista a aplicação na remoção de tensoativos, uma vez que a sua demanda química de oxigênio nas águas residuais é menor do que a dos auxiliares habituais (SHARMA; BALDI, 2016).

Em termos de acabamentos para a obtenção de funcionalidades, as CDs destacam-se pela possibilidade de fixação permanente na superfície do material têxtil, o que resulta em maior eficiência e durabilidade (VONCINA; VIVOD, 2013). As CDs são capazes de estabelecer ligações covalentes e outras interações com diferentes substratos têxteis, como detalhado no próximo subitem.

#### **2.4.3 Fixação da ciclodextrina em substratos têxteis**

A  $\beta$ -CD pode ser incorporada em têxteis por meio de pulverização, impressão, preenchimento, enxerto, revestimento de superfície, impregnação, tinta impressão a jato ou via sol gel (BHASKARA-AMRIT; AGRAWAL; WARMOESKERKEN, 2011).

A Tabela 5 mostra as várias interações possíveis entre  $\beta$ -CD e algumas fibras têxteis. Um dos métodos mais utilizados para a fixação da  $\beta$ -CD nos substratos têxteis é o enxerto com uso de agentes reticulantes, como ácidos carboxílicos, que promovem ligações com grupos -OH nas CDs e nas fibras celulósicas, podendo ser utilizados sais de fósforo, como catalisadores.



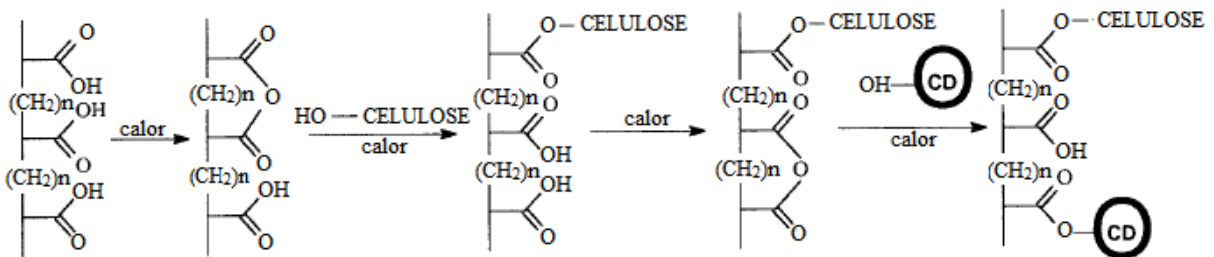
Tabela 5 – Interações viáveis entre  $\beta$ -CD e algumas fibras têxteis.

Parâmetro	Algodão	Lã	Poliéster	Poliamida	Acrílico	Polipropileno
Interações Iônicas	-	+	-	+	+	-
Ligações Covalentes	+	+	-	+	-	-
Forças de Van der Waals	-	-	+	+	+	-
Agentes de reticulação	+	+	+	-	-	-
Polimerização de enxerto	+	+	+	+	+	+

Fonte: BHASKARA-AMRIT; AGRAWAL; WARMOESKERKEN, (2011).

O reticulante mais utilizado para o enxerto da  $\beta$ -CD em substrato de algodão tem sido o BTCA (ácido butano 1,2,3,4-tetracarboxílico) (ANDREAUS et al., 2010; MAFALDA; PIMENTA, 2014; VONCINA; LE MARECHAL, 2005). Outros ácidos policarboxílicos como o ácido cítrico e o ácido poliacrílico possuem potencial para a reticulação da celulose (ZORNIO, 2013). Na reação de reticulação entre a celulose, a ciclodextrina e o ácido policarboxílico na presença de um sal de fósforo como catalisador ocorre, inicialmente, a formação de um intermediário cíclico anidrido pela desidratação intramolecular de dois grupamentos ácidos. Posteriormente a celulose e/ou a ciclodextrina reagem com esse composto para formar a ligação éster, conforme esquema apresentado na Figura 6.

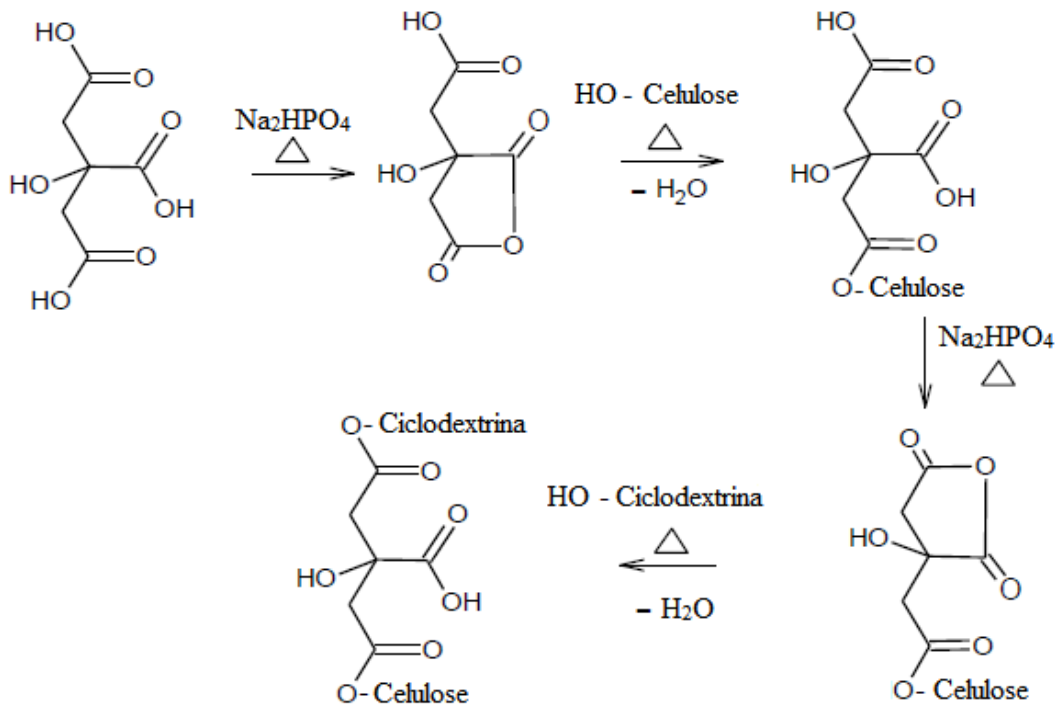
Figura 6 – Reação de enxerto de ciclodextrina em celulose pelo intermediário de um ácido policarboxílico com mais de três funções carboxílicas para revestimento de têxteis.



Fonte: Adaptado de MARTEL et al. (2001).

O ácido cítrico representa uma alternativa de baixo custo, menos tóxica e menos agressiva ao ambiente. Além disso, o ácido cítrico é capaz de promover propriedades antirugas no tecido (BHASKARA-AMRIT; AGRAWAL; WARMOESKERKEN, 2011). A eficiência do ácido cítrico como agente reticulante para a fixação da ciclodextrina em tecido de algodão é evidenciada na pesquisa de Zornio (2013), que avaliou o tratamento de tecido de algodão enxertado covalentemente com ciclodextrina através de reticulação com ácido cítrico para formar complexo de inclusão com a (*Z*)-jasmona, visando a liberação gradativa da fragrância. O mecanismo da reação do ácido cítrico com a ciclodextrina está apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema para as reações de esterificação entre o ácido cítrico, a celulose e a ciclodextrina.



Fonte: ZORNIO (2013).

Em relação aos catalisadores fosforados, estes atuam deixando os grupos ácidos mais coplanares e, conseqüentemente, mais suscetíveis à desidratação, favorecendo a formação do intermediário anidrido. Martel et al. (2001) avaliaram o enxerto da ciclodextrina em algodão e lã utilizando três diferentes ácidos policarboxílicos (BTCA, ácido cítrico e ácido poliacrílico) e três diferentes catalisadores fosforados ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ). Considerando o rendimento de enxerto, os autores verificaram que o  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  foi o melhor catalisador para o ácido cítrico, de forma que foi selecionado para o presente estudo.

A literatura é escassa em termos de estudos envolvendo a ciclodextrina e nanopartículas de ZnO. Em um dos poucos trabalhos encontrados, Selvam e colaboradores (2012) realizaram estudos sobre a funcionalização de tecido de algodão revestido com nanopartículas de ZnO reticuladas com ciclodextrina sulfatada. A atividade antibacteriana foi estudada com as bactérias *E. coli* e *S. aureus*, sendo que os tecidos revestidos com nanopartículas de ZnO demonstraram forte atividade antimicrobiana e com baixo custo de produção. Na busca de trabalhos na área têxtil utilizando ciclodextrinas os autores concluíram que este tipo de tecido de algodão pode ser adequado para roupas infantis, curativos medicinais. Não foram encontrados trabalhos envolvendo ciclodextrinas e nanopartículas de ZnO que tenham utilizado ácido cítrico como agente reticulante e que tenham avaliado a possibilidade de multifuncionalidade.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

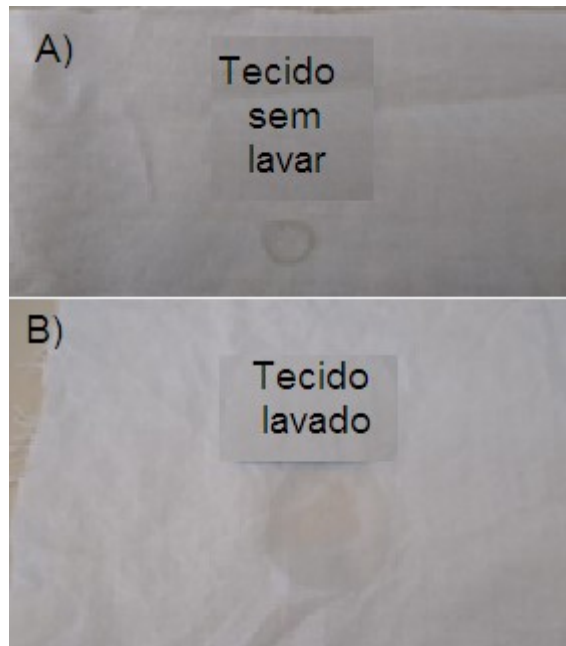
O substrato têxtil utilizado neste trabalho foi um tecido plano com composição 100% algodão (CO) com gramatura de 160 g/m<sup>2</sup>, fio 26/1 Ne penteado tanto no urdume como na trama, o qual foi adquirido com tratamento de pré-alveamento e branqueamento. Para o processo de funcionalização, utilizou-se a  $\beta$ -Ciclodextrina ( $\beta$ -CD) (C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>35</sub>) fornecido pela empresa Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). O agente reticulante ácido cítrico mono hidratado P.A (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O), o fosfato de sódio dibásico (FS) anidro P.A (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) - utilizado como catalisador; a fenolftaleína P.A (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) e o álcool etílico PA (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) foram obtidos da empresa Anidrol Produtos para Laboratório (Diadema – SP, Brasil)

O artigo têxtil funcionalizado foi aditivado com nanopartículas de ZnO obtidas na forma de suspensão aquosa com concentração de 20% em massa e tamanho médio de partícula inferior a 40 nm (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) objetivando atingir atividade antibacteriana e proteção ultravioleta (UV).

#### 3.2 PREPARO DO TECIDO

Previamente aos ensaios, o tecido 100% algodão foi submetido a um processo para remoção de amaciantes graxos que possam formar filmes poliméricos sobre o tecido tornando-o pouco hidrofílico para o processo de enxerto da  $\beta$ -ciclodextrina e posterior funcionalização com óxido de zinco. A lavagem ocorreu em máquina de canecos HT (modelo IR Dyer – Texcontrol) com 1 g/L de detergente aniônico industrial a temperatura de 60 °C durante 20 minutos com enxágue com agitação em água destilada a temperatura ambiente (25°C). Após lavado e seco, foi realizado um teste qualitativo por meio de gotejamento, com aplicação de uma gota de água destilada sobre o tecido (Figura 8 A), constatando-se o aumento da hidrofiliabilidade, conforme mostrado na (Figura 8 B).

Figura 8 - Teste de hidrofiliidade do tecido 100 % algodão antes da lavagem (A) e após a lavagem (B).

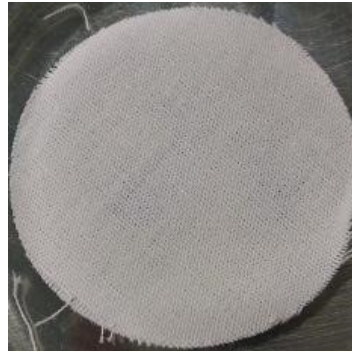


Fonte: Capturado pelo Autor (2021).

A umidade relativa e temperatura do ar ambiente podem influenciar no processo de tratamento de substratos têxteis de acordo ABNT NBR ISO 139:2008, alterando as suas características físicas e mecânicas. Antes de cada ensaio, as amostras foram acondicionadas em dessecador de laboratório por 24 horas para garantir a baixa umidade constante e não comprometer a reprodutibilidade dos testes.

Para realização dos experimentos foram recortadas amostras do tecido com dimensões circulares com área média de  $6,45 \text{ cm}^2$ , todas em triplicata, no equipamento abrasímetro Martindale -JH (Maqtest, Brasil). Posteriormente, as amostras foram pesadas em balança analítica - ATX (Shimadzu), com precisão de 4 casas decimais. A Figura 9 apresenta um dos corpos de prova utilizados no procedimento experimental.

Figura 9 – Amostra de tecido 100 % algodão.



Fonte: Capturado pelo Autor (2021).

### 3.3 RETICULAÇÃO DA $\beta$ -CICLODEXTRINA NO TECIDO 100% ALGODÃO

As soluções para a reticulação foram preparadas, inicialmente, por meio da diluição do ácido cítrico (agente reticulante) e do fosfato de sódio dibásico anidro (catalisador) em água destilada, separadamente. As duas soluções foram então misturadas e acrescentou-se a  $\beta$ -ciclodextrina, pesada na quantidade prevista em cada ensaio, conforme apresentado na Tabela 6. Com o auxílio de um bastão de vidro, cada solução foi agitada até a completa solubilização da  $\beta$ -Ciclodextrina.

Tabela 6 – Parâmetros de reticulação da  $\beta$ -ciclodextrina no tecido 100% algodão (CO) com ácido cítrico e fosfato de sódio dibásico anidro.

Ensaio	$\beta$ -Ciclodextrina* (g/L)	Ácido cítrico ** (g/L)	Fosfato de sódio *** (g/L)
1	5,0	0,0	0,0
2	7,5	0,0	0,0
3	10,0	0,0	0,0
4	12,5	0,0	0,0
5	15,0	0,0	0,0
6	5,0	2,5	1,5
7	7,5	2,5	1,5
8	10,0	2,5	1,5
9	12,5	2,5	1,5
10	15,0	2,5	1,5
11	5,0	5,0	1,5
12	7,5	5,0	1,5
13	10,0	5,0	1,5
14	12,5	5,0	1,5
15	15,0	5,0	1,5

\* $\beta$ -Ciclodextrina ( $C_{42}H_{70}O_{35}$ ); \*\*Ácido cítrico monohidratado P.A ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ); \*\*\* e ( $Na_2HPO_4$ )

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

O enxerto da  $\beta$ -ciclodextrina com ácido cítrico ocorreu em amostras de tecido 100% algodão pelo método de imersão, seguido de secagem e fixação, também conhecido como *pad-dry-cure*. As amostras de tecido foram colocadas em béqueres de 50 mL e sobre a amostra foi vertida a solução contendo as devidas concentrações de  $\beta$ -ciclodextrina, do reticulante ácido cítrico e do catalisador fosfato de sódio dibásico, perfazendo um volume de 10 mL de solução. A solução foi mantida em contato com a amostra de tecido por 10 minutos com leve agitação por 10 minutos.

Para melhorar o grau de uniformidade de tratamento do tecido, o qual pode estar relacionado ao transporte do banho para o substrato têxtil, foi utilizado o método de impregnação via Foulard Horizontal (modelo TC 2060-*Texcontrol*), sob uma pressão de 1,5 bar e velocidade de 2,0 m/min para obter um *pick-up* entre 80 e 90%. Para a determinação do percentual de banho absorvido pelo tecido (*pick-up*) as amostras foram pesadas no estado seco, antes da impregnação, e no estado úmido após a impregnação via foulard. O percentual de banho retido na amostra (*pick-up*) foi determinado pela Equação 1:

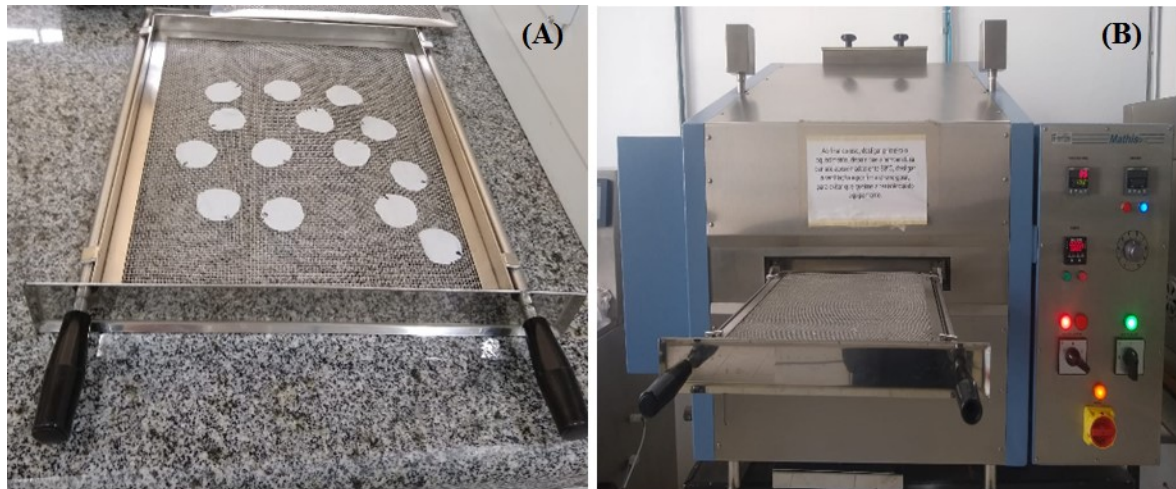
$$\% \text{ "Pick - up"} = \frac{(MU - MS)}{MS} \times 100 \quad (1)$$

onde, *Pick-up* = % de banho retido no tecido; MS corresponde à massa seca da amostra antes da impregnação e MU corresponde à massa úmida após a impregnação no foulard.

Após a passagem no foulard, as amostras foram pesadas em balança analítica e levadas para secagem em estufa com circulação e renovação de ar forçado interno (modelo SSDCR - *SolidSteel*) a temperatura de 110 °C por 5 minutos.

Em seguida, as amostras foram dispostas em um quadro de secagem com armação com tela (Figura 10 A) e então colocadas em uma rama secadora (modelo DH-E-B - *Mathis*) para a fixação do tratamento (cura) a temperatura de 150° C por 2 minutos (Figura 9B). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 10 – Disposição das amostras em tela (A) e rama secadora de laboratório utilizada para a fixação do tratamento (B).



Fonte: Capturado pelo Autor (2021).

### 3.3.1 Remoção do excesso de $\beta$ -ciclodextrina

Após os ensaios de reticulação, os tecidos foram lavados para remoção de um possível excesso de material que possa não ter reticulado no substrato têxtil em estudo. Para este procedimento, a amostra de tecido previamente tratada foi imersa em 100 mL de água destilada a temperatura de  $25 \pm 1$  °C, mantendo-se uma leve agitação por 1 minuto. Ao final desse tempo, foi feita a extração do excesso de água do copo de prova e secagem em estufa com circulação de ar interna a temperatura de 40 °C por 30 min.

### 3.3.2 Quantificação da quantidade de $\beta$ -ciclodextrina enxertada

A quantificação da  $\beta$ -ciclodextrina enxertada no tecido de algodão foi realizada seguindo o método colorimétrico da fenolftaleína, baseado na diminuição da absorvância da molécula de fenolftaleína em solução de pH alcalino devido à presença de  $\beta$ -CD (CABRALES et al., 2012; SZEJTLI, 2003). A fenolftaleína forma um complexo de inclusão 1:1 incolor com  $\beta$ -CD e pode ser usado para a determinação de compostos incolores por meio da reação de complexação (MONTENEGRO; PIMENTEL, 2009).

Inicialmente, preparou-se uma solução de fenolftaleína de concentração 4 mM em álcool etílico PA e outra de carbonato de sódio 125 mM em água destilada. A partir destas

soluções, preparou-se na sequência uma solução contendo 200 mL da solução de carbonato de sódio e 2 mL da solução de fenolftaleína com mais 8 mL de álcool etílico PA.

Para a construção da curva de calibração da solução de fenolftaleína, foram retiradas alíquotas de 50 mL da solução mãe previamente preparada. A cada alíquota, foram acrescentadas quantidades crescentes de  $\beta$ -CD, com concentrações variando de 0,025 mmol/L a 0,125 mmol/L. A absorvância das soluções foi então medida no comprimento de onda de 553 nm em espectrofotômetro UV-Vis AJX-1900 (Micronal).

Para a quantificação, os tecidos previamente tratados com  $\beta$ -CD foram imersos em alíquotas de 10 mL da solução de fenolftaleína durante o tempo de 30 minutos sob agitação magnética. Após o período de imersão, uma alíquota da solução do banho de impregnação de cada amostra foi retirada para leitura da absorvância para determinação da concentração de  $\beta$ -CD impregnada no tecido de algodão. As medidas foram realizadas em triplicata com amostras independentes. A quantificação também foi realizada pelo método gravimétrico, pela diferença de massa das amostras antes e após o tratamento.

### 3.4 FUNCIONALIZAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE ZNO

A funcionalização do tecido de algodão com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO-NPs) foi realizada em tecidos sem enxerto (tecido controle) e em tecidos enxertados com 10 g/L de  $\beta$ -CD, concentração definida a partir dos estudos das diferentes condições de reação de enxerto no tecido de algodão. Para a funcionalização, preparou-se, a partir da suspensão original de nanopartículas (suspensão aquosa com 20% em massa de nanopartículas de ZnO), 10 mL de soluções aquosas nas concentrações de 1%, 2,5% e 5% (m/v). A dispersão das nanopartículas de óxido de zinco em meio aquoso foi realizada com auxílio de uma cuba de ultrassom (Cristófoli). Em seguida, foram adicionados na solução,  $\beta$ -CD concentração 10 g/L, o reticulante ácido cítrico 2,5 g/L e o catalisador fosfato de sódio dibásico anidro 1,5 g/L. As amostras de tecido foram então imersas na solução pelo método *pad-dry-cure* via Foulard Horizontal (modelo TC 2060 - Texcontrol) a uma pressão de 1,5 bar e velocidade de 2,0 m/min. Posteriormente, os tecidos foram secos em estufa com circulação e renovação de ar forçado interno (modelo NCM) a temperatura de 110°C por 5 minutos. Em seguida então colocadas em uma rama secadora (modelo DH-E-B - Mathis) para a fixação do tratamento (cura) a temperatura de 150° C por 2 minutos.



### 3.5 CARACTERIZAÇÕES

A amostra controle (sem nenhum tratamento), a amostra resultante da melhor reação de enxerto da CD, assim como as amostras funcionalizadas com nanopartículas de ZnO (na ausência e na presença do enxerto com a  $\beta$ -CD, foram caracterizadas em relação à cor, morfologia, composição química e comportamento térmico. As amostras contendo ZnO também foram avaliadas em relação ao potencial de proteção UV e ao efeito antimicrobiano *in vitro*. Na Tabela 7 estão descritas as denominações para cada tipo de amostra avaliada.

Tabela 7 – Denominação das amostras de acordo com o tratamento.

Tratamento da amostra	Denominação
Sem tratamento	Controle
Enxerto com CD (melhores condições)	CD
ZnO - concentração 1%	ZnO-1
ZnO - concentração 2,5%	ZnO-2,5
ZnO - concentração 5%	ZnO-5
Enxerto com CD e ZnO – concentração 1%	CD-ZnO-1
Enxerto com CD e ZnO – concentração 2,5%	CD-ZnO-2,5
Enxerto com CD e ZnO – concentração 5%	CD-ZnO-5

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

#### 3.5.1 Cor e refletância

As amostras submetidas aos diferentes tratamentos foram analisadas, em triplicata, no espectrofotômetro DATACOLOR 500 utilizando iluminante D65 e observador 10°. Previamente às medições, o equipamento foi calibrado com os padrões preto e branco. Foram então avaliados 3 pontos distintos em cada amostra utilizando uma abertura de 6 mm.

Foram determinados os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  do sistema CIELab - Comissão Internacional de Iluminação – CIE, sendo  $L^*$  o eixo da luminosidade que varia de 0 (mais escuro) a 100 (mais claro);  $a^*$  é o eixo cromático que se estende do verde ( $-a^*$ ) ao vermelho ( $+a^*$ ) e  $b^*$  é o eixo cromático que se estende do azul ( $-b^*$ ) ao amarelo ( $+b^*$ ).

A partir desses parâmetros e utilizando amostra controle (tecido sem nenhum tratamento) como referência, foi calculada a diferença total de cor ( $\Delta E$ ) pela Equação 2:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (2)$$

onde:

$\Delta L$  — diferença da cor no eixo da luminosidade;

$\Delta a$  — diferença da cor no eixo a (vermelho a verde);

$\Delta b$  — diferença da cor no eixo b (amarelo a azul);

$\Delta E$  — diferença total da cor.

O grau de branco e a refletância nos comprimentos de onda entre 360 e 700 nm foram analisados no mesmo equipamento. Estas análises foram realizadas no espectrofotômetro no Laboratório de Cuidados Têxteis (LABCT) da UFSC.

### **3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura**

As características morfológicas do tecido de algodão submetido aos diferentes tratamentos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Previamente à análise, as amostras foram fixadas com fita de carbono nos suportes metálicos (*stubs*) e recobertas por uma fina camada de ouro com o equipamento metalizador LEICA (modelo EM SCD 500) para obterem a condutividade necessária. As amostras foram então analisadas em um microscópio JEOL (modelo JSM-6390 LV) com tensão de aceleração de 10 kV e aumentos de até 2000 vezes. Esta análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

### **3.5.3 Espectrofotometria na região do infravermelho por Transformada de Fourier**

Os tecidos de algodão com e sem tratamento foram avaliados por espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando acessório de reflexão total atenuada (ATR). Analisou-se os espectros na faixa de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  com número de scans de 32  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas e da UFSC.

### **3.5.4 Análise termogravimétrica - TGA**

O uso da termogravimetria (TGA) foi realizada com o intuito de avaliar o comportamento térmico das amostras de Esta análise foi realizada no Laboratório de Controle de Processos e Polimerização do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, utilizando um equipamento STA (Modelo 449-F3, Jupiter, da marca Netzsch) e cadinhos de alumina cilíndricos, onde foram colocados aproximadamente 10 mg de

amostra. A análise ocorreu sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 45 mL/min e taxa de aquecimento de 20°C/min.

### 3.5.5 Ensaios antimicrobianos

A atividade antimicrobiana dos tecidos funcionalizados foi avaliada mediante adaptação da norma ASTM E2149 - Método de Teste Padrão para Determinação da Atividade Antimicrobiana de Agentes Antimicrobianos Imobilizados sob Condições Dinâmicas. O método foi aplicado para as bactérias *Escherichia coli* ATCC 35218 e *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

Para a realização do teste, uma nova cultura de bactérias em caldo (TSB) estéril foi ativada por 24 horas a  $37 \pm 2^\circ\text{C}$ . Após, a cultura foi diluída em solução tampão estéril (PBS) à concentração aproximada de  $1,5\text{--}3,0 \times 10^5$  UFC/mL (0,5 McFarland). As amostras de tecido com e sem funcionalização (15 mm x 15 mm), previamente esterilizadas por radiação ultravioleta (UV), foram colocadas em um frasco e inoculadas com a suspensão de microrganismos (volume de 50 mL) em shaker ( $37 \pm 2^\circ\text{C}$  por 1h) e imediatamente diluídas em série. Após as diluições, as amostras foram semeadas em ágar (em duplicata).

Como controle positivo foi utilizado somente o inóculo no tempo zero. Para este controle, a mesma concentração de UFC mL<sup>-1</sup> foi diluída em série e posteriormente houve a contagem de placas padrão. Os resultados foram expressos em média de UFC mL<sup>-1</sup>. A porcentagem de redução e redução do log bacteriano foi determinada de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Redução \% (UFC/mL)} = \frac{(B-A)}{B} * 100 \quad (3)$$

$$\text{Log}_{10} \text{ Redução de Bactérias} = \text{Log}_{10}(B) - \text{Log}_{10}(A) \quad (4)$$

Onde A indica o número de UFC mL<sup>-1</sup> para o frasco contendo a amostra têxtil com acabamento após o tempo de contato (1h) e B representa o número de UFC mL<sup>-1</sup> para o “inóculo somente” no tempo “0”. As análises antimicrobianas foram realizadas no Laboratório de Microbiologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana.

### 3.5.6 Ensaio para a determinação do fator de proteção ultravioleta (FPU)

O Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) do tecido 100 % algodão, que proporcionará frente ao efeito da luz solar sobre a pele, foi medido no tecido controle (tecido branco sem

funcionalização), tecido impregnado com nanopartículas de ZnO e em tecido reticulado com  $\beta$ -CD funcionalizado com nanopartículas de ZnO. Os ensaios foram realizados Fundação Blumenauense de Ensaio Têxteis (FBET) SC, de acordo com a norma AS/NZS 4399:2017 - *Sun protective clothing – Evaluation and classification* (Proteção solar de vestuário Avaliação e Classificação) utilizando o Espectrofotômetro UV-Visível Cary 100 da Agilent Technologies (Modelo G9821A). Foram cortadas 4 amostras de tecido de cada ensaio para serem avaliadas nas dimensões de 4 cm x 10 cm e realizadas 2 leituras em cada amostra obtendo a média de transmitância (%) para a faixa de UVA (400 a 315 nm) e UVB (315 a 290 nm).

### **3.5.7 Resistência à lavagem**

O teste de durabilidade da funcionalização em relação à atividade anti-UV foi avaliada pela solidez a lavagem, utilizando uma adaptação do método descrito por Sarkar e colaboradores (2003). O tecido funcionalizado foi imerso em uma solução contendo detergente não iônico na concentração 1 g/L. O processo foi realizado em máquina de canecos HT (modelo IR Dyer –Texcontrol) com capacidade de 200 mL utilizando uma relação de banho (RB) 1:50, e temperatura de 40° C (+/- 2° C) e tempo de 30 minutos. Após este período, as amostras foram enxaguadas em água destilada em temperatura ambiente e secas em estufa a 50° C (RAJENDRA et al., 2010). As amostras submetidas à 1 e 5 ciclos de lavagem foram avaliadas quanto à refletância de radiação UV de acordo com a norma AS/NZS 4399:2017, e os resultados comparados às amostras sem a lavagem.

### **3.5.8 Análise estatística**

A análise estatística dos dados será realizada por meio de análises de variância (ANOVA) e do teste de Tukey, o qual será utilizado para determinar as diferenças significativas das médias, a um nível de probabilidade de 5% ( $p < 0,05$ ). Foi utilizado o programa computacional SAS System (SAS Institute Inc., EUA).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

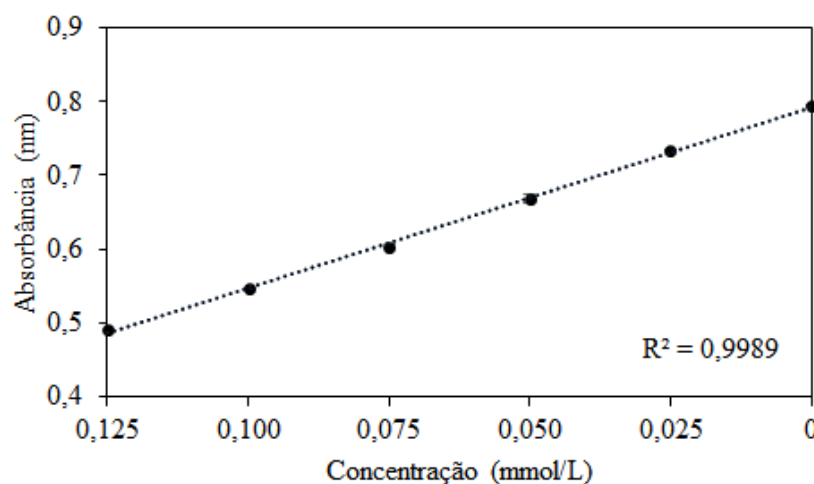
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os diferentes processos de enxerto da  $\beta$ -ciclodextrina no tecido de algodão, realizados com e sem o auxílio de reticulante e catalisador, bem como os resultados decorrentes da funcionalização com nanopartículas de ZnO, tais como a cor, morfologia, fator de proteção ultravioleta e ensaios antimicrobianos.

### 4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA B-CICLODEXTRINA

Para avaliar a influência da variação das concentrações de  $\beta$ -CD, ácido cítrico e fosfato de sódio, na quantidade de  $\beta$ -CD enxertada na fibra de algodão, foi construída, inicialmente, uma curva de calibração a partir de soluções com concentrações conhecidas deste composto. A curva de calibração obtida para a  $\beta$ -CD está apresentada na Figura 11. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9989 indica o bom ajuste do modelo linear aos dados de absorvância obtidos. A partir da regressão linear, foi obtida a equação da reta (Equação 5):

$$A = 0,0612 \cdot C + 0,04259 \quad (5)$$

Figura 11 – Curva de calibração para  $\beta$ -ciclodextrina



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

#### 4.2 ENXERTO DA CICLODEXTRINA NO TECIDO DE ALGODÃO

O enxerto do tecido 100% algodão foi realizado em três condições: na primeira condição foram utilizadas cinco soluções aquosas com  $\beta$ -CD nas concentrações 5,0 g/L, 7,5 g/L, 10 g/L, 12,5 g/L e 15,0 g/L. Já na segunda condição, foram mantidas as concentrações de  $\beta$ -CD e adicionou-se 2,5 g/L do reticulante ácido cítrico e 1,5 g/L do catalisador fosfato de sódio. No terceiro conjunto, manteve-se as concentrações de  $\beta$ -CD e do catalisador fosfato de sódio e aumentou-se a concentração de ácido cítrico para 5,0 g/L. Nesta etapa do estudo, o objetivo foi avaliar a influência das concentrações da  $\beta$ -ciclodextrina, ácido cítrico e fosfato de sódio no grau de reticulação da fibra de algodão.

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados de *pick-up* e de ganho de massa para cada condição avaliada.

Tabela 8 – Pick-up e ganho de massa após a aplicação de  $\beta$ -CD em tecidos 100% algodão.

$\beta$ -CD (g/L)	Reticulante (g/L)	Catalisador (g/L)	Pick-up (%) *	Ganho de massa (%) *
5	0	0	87,13 $\pm$ 0,47 <sup>de</sup>	0,91 $\pm$ 0,04 <sup>f</sup>
5	2,5	1,5	95,39 $\pm$ 1,53 <sup>a</sup>	1,16 $\pm$ 0,44 <sup>ef</sup>
5	5,0	1,5	88,13 $\pm$ 1,09 <sup>cde</sup>	1,97 $\pm$ 0,53 <sup>de</sup>
7,5	0	0	91,21 $\pm$ 1,28 <sup>abcd</sup>	2,03 $\pm$ 0,05 <sup>cde</sup>
7,5	2,5	1,5	92,78 $\pm$ 1,33 <sup>abc</sup>	2,13 $\pm$ 0,62 <sup>cde</sup>
7,5	5,0	1,5	91,19 $\pm$ 2,63 <sup>abcd</sup>	2,05 $\pm$ 0,46 <sup>cde</sup>
10	0	0	89,22 $\pm$ 1,57 <sup>cde</sup>	2,12 $\pm$ 0,19 <sup>cde</sup>
10	2,5	1,5	95,24 $\pm$ 1,60 <sup>a</sup>	1,55 $\pm$ 0,02 <sup>ef</sup>
10	5,0	1,5	87,31 $\pm$ 0,60 <sup>de</sup>	2,99 $\pm$ 0,30 <sup>abc</sup>
12,5	0	0	92,78 $\pm$ 0,55 <sup>abc</sup>	1,53 $\pm$ 0,43 <sup>ef</sup>
12,5	2,5	1,5	96,51 $\pm$ 3,78 <sup>a</sup>	2,67 $\pm$ 0,65 <sup>bcd</sup>
12,5	5,0	1,5	89,76 $\pm$ 0,50 <sup>bcde</sup>	3,41 $\pm$ 0,23 <sup>ab</sup>
15	0	0	94,67 $\pm$ 0,75 <sup>ab</sup>	2,61 $\pm$ 0,09 <sup>bcd</sup>
15	2,5	1,5	92,27 $\pm$ 0,56 <sup>abcd</sup>	3,80 $\pm$ 0,40 <sup>a</sup>
15	5,0	1,5	85,73 $\pm$ 3,16 <sup>c</sup>	3,16 $\pm$ 0,16 <sup>ab</sup>

\* Média  $\pm$  desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

A quantidade de banho retida no tecido após o processo de impregnação via foulard, dada pelo *pick-up*, apresentou resultados que variaram de 85 a 96%, havendo diferenças

significativas entre algumas amostras. Embora tenham sido utilizadas as mesmas condições (pressão e velocidade no foulard) para todas as amostras, infere-se que há uma pequena variabilidade inerente do processo. Em geral, um percentual de retenção em torno de 85% é desejado, pois acima desse percentual pode resultar em perda de produtos a ser impregnado por gotejamento do tecido e conseqüentemente gasto posterior de energia para secar as amostras nas etapas seguintes.

Os resultados do percentual de ganho de massa, que relaciona as massas secas dos tecidos antes e após os tratamentos, indicam que todos os tratamentos resultaram em uma incorporação de material sólido às amostras. As maiores concentrações de  $\beta$ -CD, como 12,5 e 15 g/L e a presença de reticulante e catalisador tenderam a resultar em maiores ganhos de massa, devido ao maior teor de sólidos nestes tratamentos.

As amostras com os diferentes tratamentos foram submetidas ao procedimento para quantificação da  $\beta$ -CD impregnada, conforme método descrito no item 3.3.2, que se baseia na conhecida capacidade de formação de complexos de inclusão 1:1  $\beta$ -ciclodextrina/fenolftaleína. Enquanto a fenolftaleína na forma livre apresenta uma cor rosa intensa, a forma complexada (1:1) é incolor.

Na prática, os substratos têxteis que recebem acabamento via foulard já são considerados prontos para o uso após a secagem. No entanto, para determinar a quantidade de CD efetivamente enxertada, fez-se a remoção do material depositado e não ligado às fibras por um processo de lavagem com água destilada a temperatura ambiente. Os resultados para a quantificação de CD após a impregnação e após a lavagem para remoção do material não aderido estão apresentados na Tabela 9.

A comparação dos resultados da quantidade de CD nas amostras após a impregnação e após a lavagem indica que houve uma redução expressiva para todos os tratamentos. Isto confirma que a maior parte da  $\beta$ -CD utilizada fica fisicamente depositada no tecido, mas que também ocorre o enxerto na fibra, dado a retenção após a lavagem.

Na impregnação, buscou-se o enxerto da  $\beta$ -ciclodextrina no tecido 100% algodão por meio da reticulação com ácido cítrico e auxílio de catalisador para melhorar a eficiência no enxerto e promover a interação da CD no tecido com grupos -OH e nas fibras celulósicas formando ligações covalentes (BHASKARA-AMRIT; AGRAWAL; WARMOESKERKEN, 2011). Porém, nos tratamentos avaliados, a presença do reticulante e do catalisador não contribuíram para um aumento significativo da quantidade de CD impregnada. Somente pelos resultados de  $\beta$ -CD enxertada, não é possível afirmar se nos tratamentos com ácido cítrico,

houve efetivamente a reticulação (ciclodextrina-ácido cítrico-celulose) ou se trata-se somente da ligação ciclodextrina-celulose.

Tabela 9 – Quantificação da  $\beta$ -ciclodextrina impregnada (após o processo em Foulard) e enxertada (após a lavagem) na fibra de algodão.

$\beta$ -CD (g/L)	Reticulante (g/L)	Catalisador (g/L)	$\beta$ -CD impregnada ( $\mu$ mol)	$\beta$ -CD enxertada ( $\mu$ mol)
5	0	0	0,08 $\pm$ 0,001 <sup>ef</sup>	0,02 $\pm$ 0,01 <sup>ij</sup>
5	2,5	1,5	0,07 $\pm$ 0,003 <sup>f</sup>	0,01 $\pm$ 0,003 <sup>j</sup>
5	5,0	1,5	0,08 $\pm$ 0,009 <sup>ef</sup>	0,01 $\pm$ 0,002 <sup>j</sup>
7,5	0	0	0,12 $\pm$ 0,001 <sup>d</sup>	0,04 $\pm$ 0,005 <sup>fg</sup>
7,5	2,5	1,5	0,11 $\pm$ 0,003 <sup>d</sup>	0,03 $\pm$ 0,006 <sup>gh</sup>
7,5	5,0	1,5	0,09 $\pm$ 0,002 <sup>e</sup>	0,03 $\pm$ 0,002 <sup>hi</sup>
10	0	0	0,14 $\pm$ 0,003 <sup>c</sup>	0,06 $\pm$ 0,003 <sup>cd</sup>
10	2,5	1,5	0,14 $\pm$ 0,007 <sup>c</sup>	0,05 $\pm$ 0,002 <sup>def</sup>
10	5,0	1,5	0,14 $\pm$ 0,0003 <sup>c</sup>	0,05 $\pm$ 0,003 <sup>def</sup>
12,5	0	0	0,16 $\pm$ 0,003 <sup>b</sup>	0,07 $\pm$ 0,006 <sup>bc</sup>
12,5	2,5	1,5	0,17 $\pm$ 0,001 <sup>ab</sup>	0,05 $\pm$ 0,002 <sup>def</sup>
12,5	5,0	1,5	0,16 $\pm$ 0,003 <sup>b</sup>	0,06 $\pm$ 0,002 <sup>cde</sup>
15	0	0	0,18 $\pm$ 0,001 <sup>a</sup>	0,08 $\pm$ 0,003 <sup>a</sup>
15	2,5	1,5	0,18 $\pm$ 0,003 <sup>a</sup>	0,08 $\pm$ 0,002 <sup>ab</sup>
15	5,0	1,5	0,17 $\pm$ 0,003 <sup>ab</sup>	0,07 $\pm$ 0,004 <sup>ab</sup>

\* Média  $\pm$  desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

O ácido cítrico foi selecionado como agente reticulante neste estudo por ser um ácido policarboxílico muito mais acessível e menos tóxico do que o BTCA, comumente empregado para o enxerto  $\beta$ -CD no algodão. A investigação do seu potencial como reticulante, no entanto, está limitada a poucos estudos.

Rukmani e Sundrarajan (2012), por exemplo, relatam um aumento do percentual de  $\beta$ -CD enxertada (cerca de 2%) em substrato de algodão ao aumentar a concentração de  $\beta$ -CD, de ácido cítrico e do catalisador hidrofosfito de sódio no tratamento (avaliando um fator por vez). Estes autores, no entanto, fizeram a quantificação somente pelo método gravimétrico e não realizaram um ensaio sem ácido cítrico. Zornio (2013) ressalta que a reatividade dos grupos OH da  $\beta$ -CD e da celulose é parecida e, portanto, pode haver a formação tanto de compostos  $\beta$ -CD-ácido cítrico-celulose, quanto de celulose-ácido cítrico-celulose e ciclodextrina-ácido



cítrico-ciclodextrina. Ou seja, o ganho de massa não está relacionado apenas ao enxerto da  $\beta$ -CD, mas também à reticulação dos grupos da celulose pelo ácido carboxílico.

No presente estudo, o fato do reticulante não ter promovido o aumento da quantidade de  $\beta$ -CD enxertada, pode estar relacionado a uma formação preferencial de compostos celulose-ácido cítrico-celulose ou ciclodextrina-ácido cítrico-ciclodextrina induzida pelas condições de reação. Além das concentrações dos reagentes, parâmetros como tempo e temperatura de reação devem ser levados em consideração para garantir maior grau de enxerto da ciclodextrina na fibra de algodão.

Zornio (2013) avaliou o enxerto de  $\beta$ -CD no algodão pelo método da fenolftaleína utilizando ácido cítrico como reticulante, hidrofosfito de sódio como catalisador e duas condições de tempo e temperatura. Por meio de análise estatística, foi verificado que a interação entre o tempo e a temperatura e esses fatores isolados foram os que mais contribuíram para a quantidade de  $\beta$ -CD enxertada. Estes fatores estariam relacionados à formação de anidrido, que necessita de calor e é mais reativo para a esterificação. Desta forma, maiores tempos e temperaturas estariam associadas à maior formação de anidrido que viabiliza a reticulação. Foram utilizadas temperaturas de secagem (única etapa) de 170°C e 190°C, maiores do que as condições do presente estudo (secagem a 110°C e fixação a 150°C).

Diferenças significativas na quantidade de ciclodextrina enxertada nas amostras foram observadas somente ao aumentar a concentração de  $\beta$ -CD nos tratamentos. Verifica-se, que para a concentração mais baixa de  $\beta$ -CD (5 g/L), cerca de 80% da quantidade impregnada foi removida após a lavagem. Já na concentração mais alta (15 g/L), o percentual removido caiu para menos de 60%. Este comportamento também foi observado por Halim e colaboradores (2014), que avaliaram o enxerto da  $\beta$ -CD em algodão utilizando ácido butano 1,2,3,4-tetracarboxílico (BTCA) como reticulante e hidrofosfito de sódio como catalisador. Os autores atribuíram o menor enxerto nas menores concentrações de  $\beta$ -CD ao efeito da diluição, visto que as moléculas estão em menor quantidade na vizinhança do tecido e das moléculas de reticulante. Em concentrações maiores, há maior aglomeração e mais moléculas de  $\beta$ -CD estarão na proximidade do tecido para a ligação.

#### 4.3 FUNCIONALIZAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

Para a obtenção das funcionalidades anti-UV e antimicrobiana, as amostras de algodão enxertadas ou não com  $\beta$ -CD foram impregnadas com nanopartículas de ZnO em três diferentes

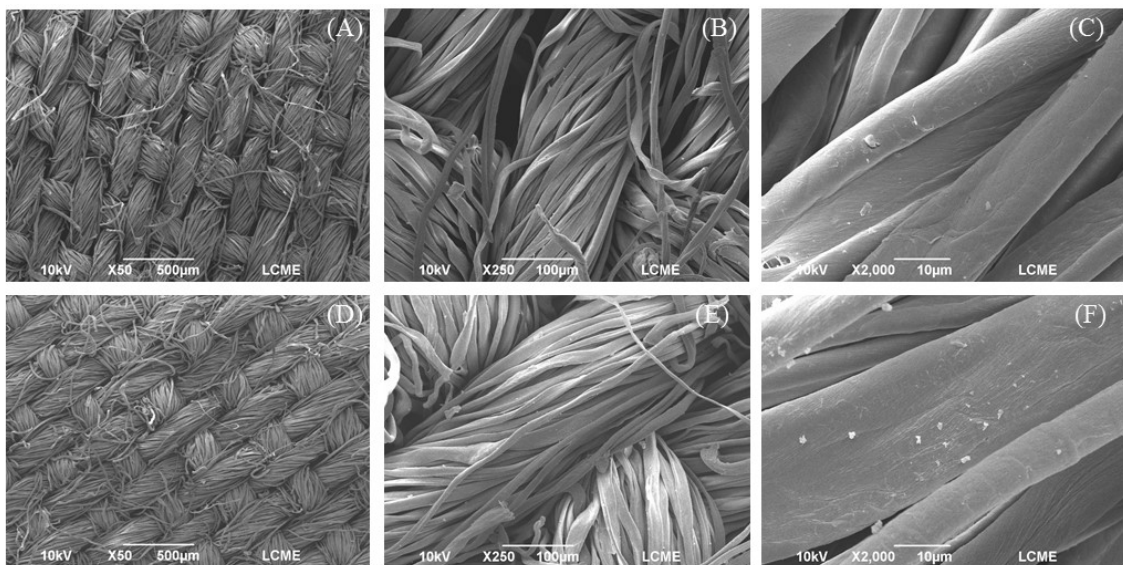
concentrações (1, 2,5 e 5%). Para esta etapa, foi selecionada a condição intermediária de 10 g/L de  $\beta$ -CD, 2,5 g/L de reticulante e 1,5 g/L de catalisador. Embora o reticulante ácido cítrico e o catalisador não tenham contribuído para o aumento efetivo da quantidade de  $\beta$ -CD enxertada, optou-se por manter estes compostos na formulação. Como mencionado anteriormente, não é possível identificar as ligações formadas pelo processo de impregnação. Embora as quantidades enxertadas sejam as mesmas, é possível que na ausência de ácido cítrico tenham ocorrido ligações  $\beta$ -CD-celulose e na presença do reticulante, tenha ocorrido a formação de compostos  $\beta$ -CD-ácido cítrico-celulose, as quais podem ser fortes e contribuir para maior durabilidade dos tratamentos.

#### 4.3.1 Morfologia das fibras do substrato têxtil

A morfologia das amostras de tecido de algodão foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio desta análise, é possível avaliar alterações na morfologia das fibras, uniformidade do tratamento, tamanho das partículas e presença de aglomerados ou heterogeneidades que podem influenciar propriedades importantes do substrato têxtil.

Na Figura 12 estão apresentadas as micrografias do tecido 100% sem funcionalização (tecido controle) (a-c) e do tecido enxertado com  $\beta$ -CD (d-f).

Figura 12 – Imagens da microestrutura do (a-c) tecido controle e (d-f) tecido com CD.



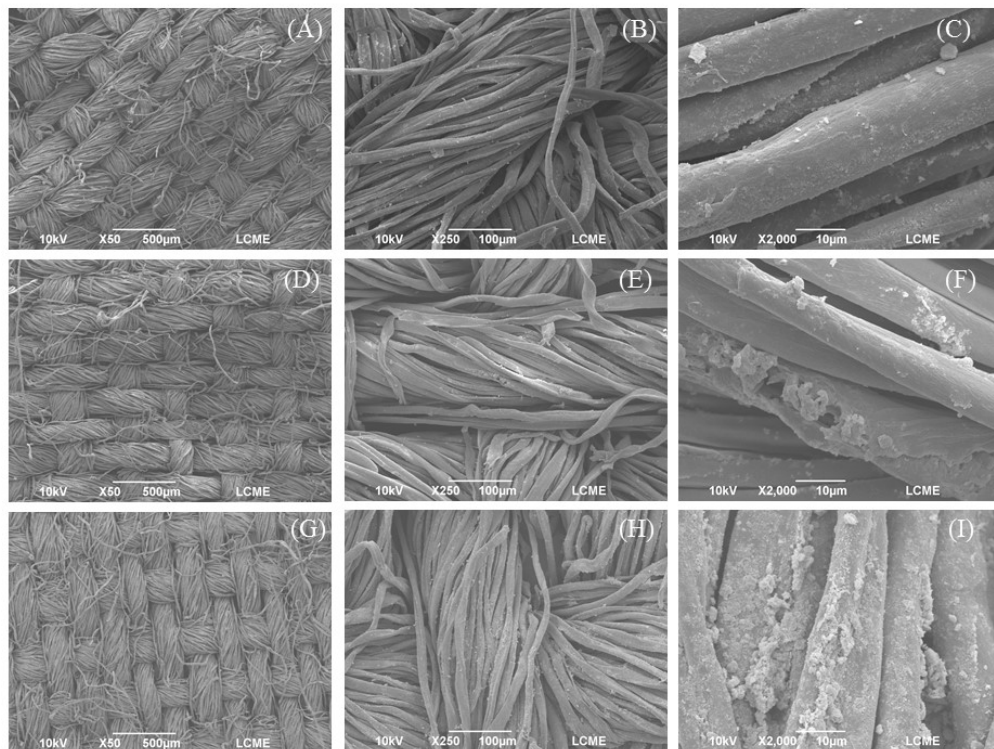
Fonte: Capturado pelo Autor (2021).

As imagens da amostra controle (a-c) mostram uma estrutura lisa e uniforme e o aspecto achatado das fibras é típico do observado para fibras de algodão, assim como a presença de

convoluções e torções ao longo do comprimento (GORDON, 2009). O tratamento com a  $\beta$ -CD não promoveu alteração na morfologia da fibra, sendo observadas somente algumas heterogeneidades (pontos brancos) na micrografia de maior aumento.

As micrografias dos tecidos funcionalizados somente com nanopartículas de ZnO estão apresentadas na Figura 13. As imagens (a-c) correspondem ao tecido com ZnO 1%, onde é possível observar material particulado sobre a fibra em (c); (d-f) correspondem ao tecido com ZnO 2,5%, sendo possível observar que não houve homogeneidade na distribuição sobre a fibra com aglomerações de partículas em alguns pontos da fibra. Nas imagens de (g-i), referentes ao tecido com ZnO 5%, é possível observar (i) que a fibra está totalmente recoberta com ZnO, com regiões de grande aglomeração de material. Esta concentração, portanto, pode ser superior à quantidade necessária para cobrir a área superficial da fibra de algodão.

Figura 13 – Imagens da microestrutura do (a-c) tecido com ZnO 1%, (d-f) tecido com ZnO 2,5% e (g-h) tecido com ZnO 5%.



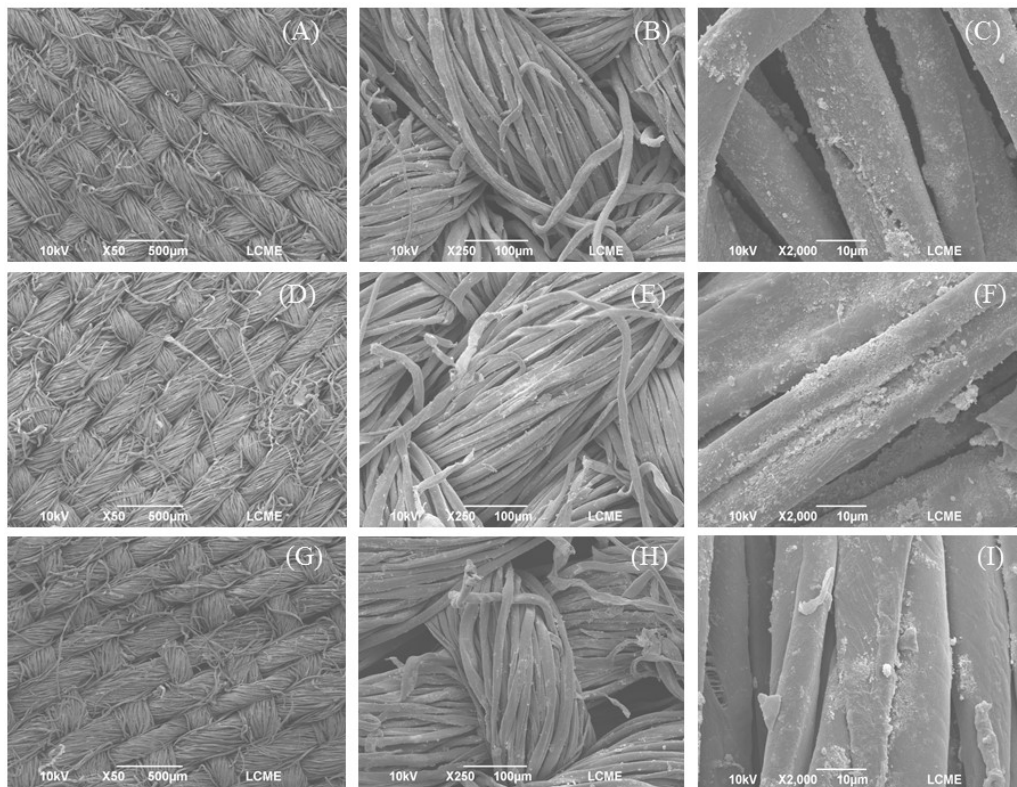
Fonte: Capturado pelo Autor (2021).

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

Ghamsari e colaboradores (2017), relatam em pesquisas que a utilização de ZnO nanoestruturado alcançam melhores resultados quando utilizados filmes finos transparentes em revestimentos de têxteis com alta eficiência de proteção contra radiação UV de até FPU 50+ como absorvedores de UV, destacando que, tamanho, morfologia e concentração da nanopartícula pode influenciar na eficiência dos bloqueadores de raios UV.

Na Figura 14 estão apresentadas as imagens obtidas para os tecidos enxertados com  $\beta$ -CD e funcionalizados com nanopartículas de ZnO.

Figura 14 – Imagens da microestrutura do (a-c) tecido com  $\beta$ -CD + ZnO 1%, (d-f) tecido com  $\beta$ -CD + ZnO 2,5% e (g-h) tecido com  $\beta$ -CD + ZnO 5%.



Fonte: Capturado pelo Autor (2021).

Fazendo uma comparação destas amostras com as micrografias da Figura 14, verifica-se que a distribuição de material sobre as fibras, sobretudo nas concentrações de 2,5% e 5% de ZnO, é muito mais homogênea, havendo menor rugosidade e pontos de aglomeração. Este resultado pode estar correlacionado ao enxerto da  $\beta$ -CD nas fibras de celulose e concomitante processo de complexação com as nanopartículas de ZnO.

A presença de grupos polares (OH) orientados nas extremidades das ciclodextrinas e presentes também na celulose, uma vez que ambos são sacarídeos, torna a reação química

possível entre os compostos (ZORNIO, 2013). Interações químicas entre as CDs e a celulose e a acomodação das nanopartículas nos complexos de inclusão podem ter proporcionado melhor distribuição destas sobre a fibra de algodão.

Embora as nanopartículas estejam dispersas na superfície da fibra em ambos os casos (com e sem  $\beta$ -CD), é razoável esperar que os maiores aglomerados de partículas sejam mais facilmente removidos da superfície da fibra após a lavagem, enquanto as partículas menores poderão penetrar mais profundamente e aderir fortemente na estrutura do tecido. Quando nanopartículas são enxertadas covalentemente ao tecido formando complexo de inclusão, estas devem permanecer ligadas à superfície das fibras mesmo após a lavagem.

#### 4.3.2 Cor e refletância

Na Tabela 10 são apresentados os valores obtidos para cada um dos parâmetros do sistema CIELab ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) e o resultado obtido para a diferença total da cor ( $\Delta E$ ) para as amostras de tecido controle (sem tratamento), tecido com  $\beta$ -CD, tecido com ZnO e tecido de algodão enxertado com a  $\beta$ -CD e funcionalizado com nanopartículas de ZnO.

Tabela 10 – Parâmetros de cor CIELAB e diferença total de cor ( $\Delta E$ ) das diferentes amostras.

Amostra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
Controle	97,16 $\pm$ 0,09 <sup>ab</sup>	5,18 $\pm$ 0,11 <sup>a</sup>	-18,36 $\pm$ 0,21 <sup>c</sup>	-
CD	97,43 $\pm$ 0,10 <sup>a</sup>	3,17 $\pm$ 0,11 <sup>c</sup>	-14,93 $\pm$ 0,16 <sup>d</sup>	3,75 $\pm$ 0,16 <sup>d</sup>
ZnO-1	96,96 $\pm$ 0,14 <sup>abc</sup>	3,00 $\pm$ 0,30 <sup>c</sup>	-11,65 $\pm$ 0,09 <sup>b</sup>	6,80 $\pm$ 0,08 <sup>b</sup>
ZnO-2,5	96,70 $\pm$ 0,11 <sup>bc</sup>	2,19 $\pm$ 0,16 <sup>d</sup>	-8,41 $\pm$ 0,46 <sup>a</sup>	10,16 $\pm$ 0,49 <sup>a</sup>
ZnO-5	96,54 $\pm$ 0,08 <sup>c</sup>	1,92 $\pm$ 0,11 <sup>d</sup>	-7,33 $\pm$ 0,34 <sup>a</sup>	11,28 $\pm$ 0,35 <sup>a</sup>
CD-ZnO-1	96,58 $\pm$ 0,37 <sup>c</sup>	3,78 $\pm$ 0,12 <sup>c</sup>	-13,26 $\pm$ 0,30 <sup>c</sup>	5,10 $\pm$ 0,34 <sup>c</sup>
CD-ZnO-2,5	96,73 $\pm$ 0,25 <sup>bc</sup>	3,15 $\pm$ 0,19 <sup>d</sup>	-11,23 $\pm$ 0,69 <sup>b</sup>	7,19 $\pm$ 0,73 <sup>b</sup>
CD-ZnO-5	96,53 $\pm$ 0,08 <sup>c</sup>	2,06 $\pm$ 0,07 <sup>d</sup>	-7,59 $\pm$ 0,33 <sup>a</sup>	10,99 $\pm$ 0,33 <sup>a</sup>

\* Média  $\pm$  desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Com relação ao parâmetro luminosidade ( $L^*$ ), são observados valores próximos a 100 (+ claro), o que é esperado, uma vez que as amostras são brancas. Em comparação com a amostra controle, verifica-se que a funcionalização com ZnO, tanto na ausência quanto na

presença de  $\beta$ -CD, pouco influenciaram este parâmetro, uma vez que os valores variaram entre 96,5 e 97,4.

Os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  foram significativamente reduzidos com o tratamento com a  $\beta$ -CD (amostra CD) e com o aumento da concentração de ZnO nas amostras. A redução no parâmetro  $a^*$ , que indica que a cor tende do vermelho para o verde, foi maior para as concentrações de ZnO de 2,5% e 5%, sem diferença significativa entre as amostras com e sem  $\beta$ -CD.

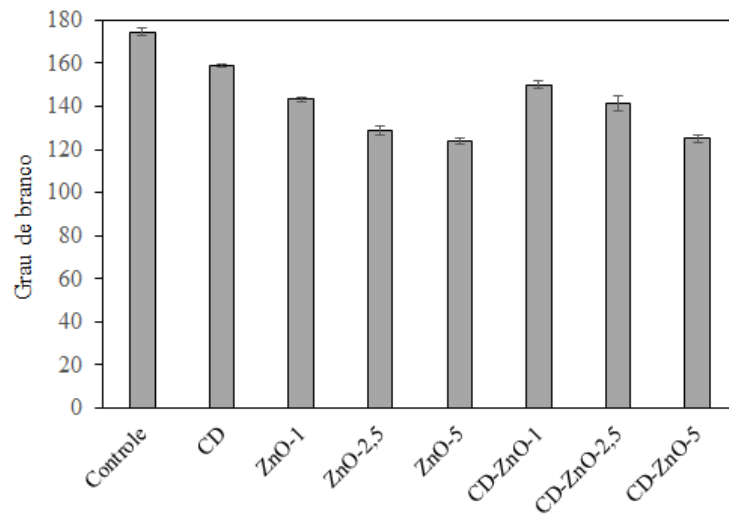
Já o parâmetro  $b^*$ , cuja redução indica que a cor tende do azul para o amarelo, teve reduções maiores nas amostras sem  $\beta$ -CD. O valor do parâmetro  $b^*$  para a amostra controle indica que esta possui uma tendência azulada, o que pode ser correlacionado com o branqueador óptico. Os branqueadores são substâncias orgânicas que absorvem luz na região ultravioleta (340–380 nm) do espectro eletromagnético e reemitem luz na região azul (425–450 nm) do espectro visível (TUTAK et al., 2011). Materiais ligeiramente azulados são percebidos pelo olho humano como tendo uma distribuição espectral mais uniforme e, portanto, mais clara. Como o algodão tende a ter uma tonalidade amarelada que pode ser associada à falta de qualidade do produto, branqueadores são frequentemente utilizados pela indústria têxtil para criar a aparência mais branca.

Os dados também indicam que a redução do parâmetro  $b^*$  foi menos intensa para as amostras que receberam tratamento com  $\beta$ -CD, sendo significativa nas concentrações de 1% e 2,5% de ZnO. Este comportamento pode estar associado à formação de complexos de inclusão da  $\beta$ -CD com o ZnO, permitindo uma distribuição mais homogênea sobre a fibra enxertada.

A diferença total de cor ( $\Delta E$ ) foi calculada utilizando a amostra controle como referência. A diferença aumentou significativamente com o aumento da concentração de ZnO, sendo superior para as amostras que não receberam tratamento com  $\beta$ -CD. Este resultado corrobora com as imagens de MEV, que mostraram maior rugosidade e deposição de material agregado nas amostras com maiores concentrações de ZnO e sem  $\beta$ -CD.

A influência dos tratamentos das amostras no Grau de Branco também foi avaliada e os resultados estão apresentados na Figura 15.

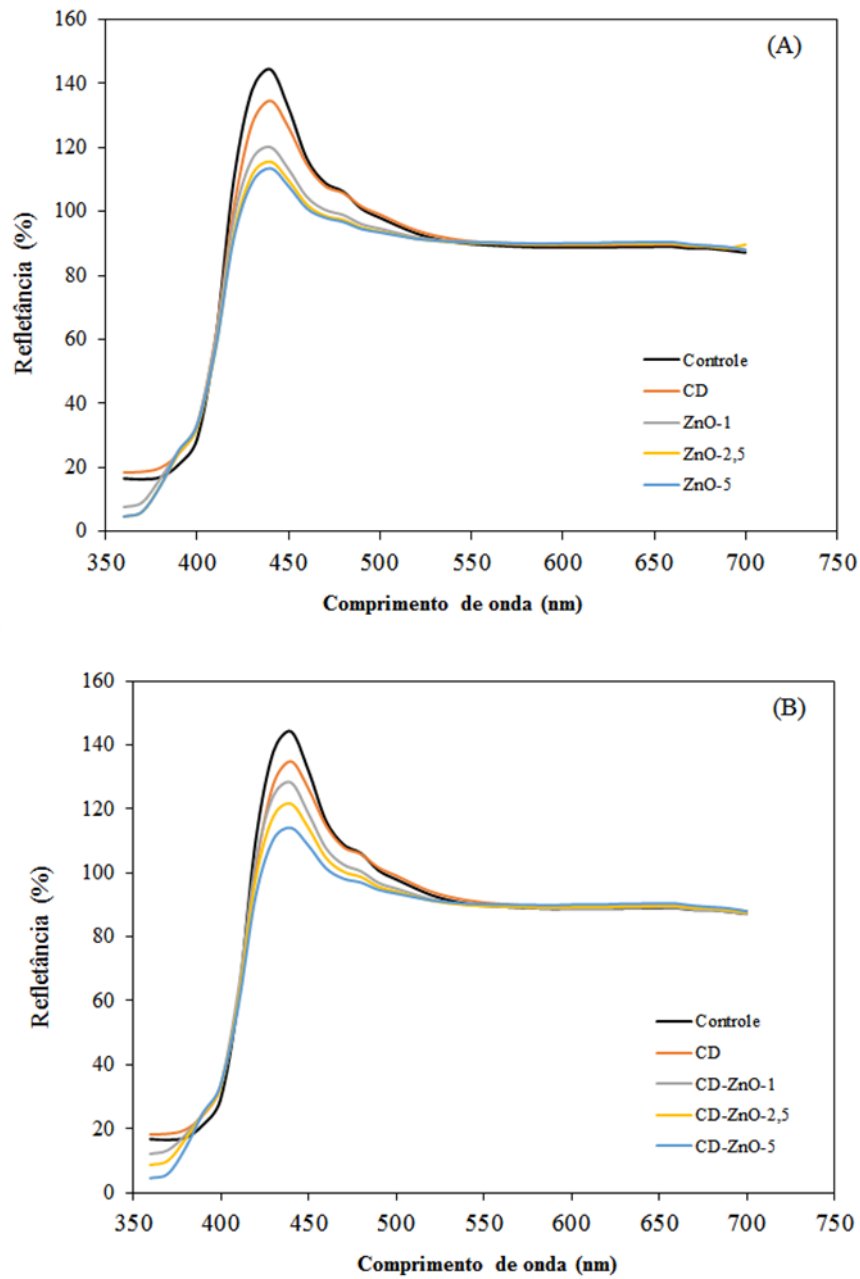
Figura 15 – Grau de branco das diferentes amostras de tecido de algodão.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Seguindo a tendência da diferença total de cor, o grau de branco das amostras foi reduzido com a aplicação da  $\beta$ -CD e com as crescentes concentrações de ZnO, sendo que as reduções foram maiores na ausência da  $\beta$ -CD. Na Figura 16 estão apresentadas as curvas de refletância para as diferentes amostras.

Figura 16 – Percentual de refletância das amostras tratadas com ZnO (A) e  $\beta$ -CD com ZnO (B) em diferentes comprimentos de onda.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Devido às limitações do equipamento utilizado, não foi possível avaliar o comportamento das amostras em toda a região UV, que seria de 280 a 400 nm. Somente uma pequena fração, entre 360 e 400 nm da região UV pode ser observada nos gráficos. Nesta região,

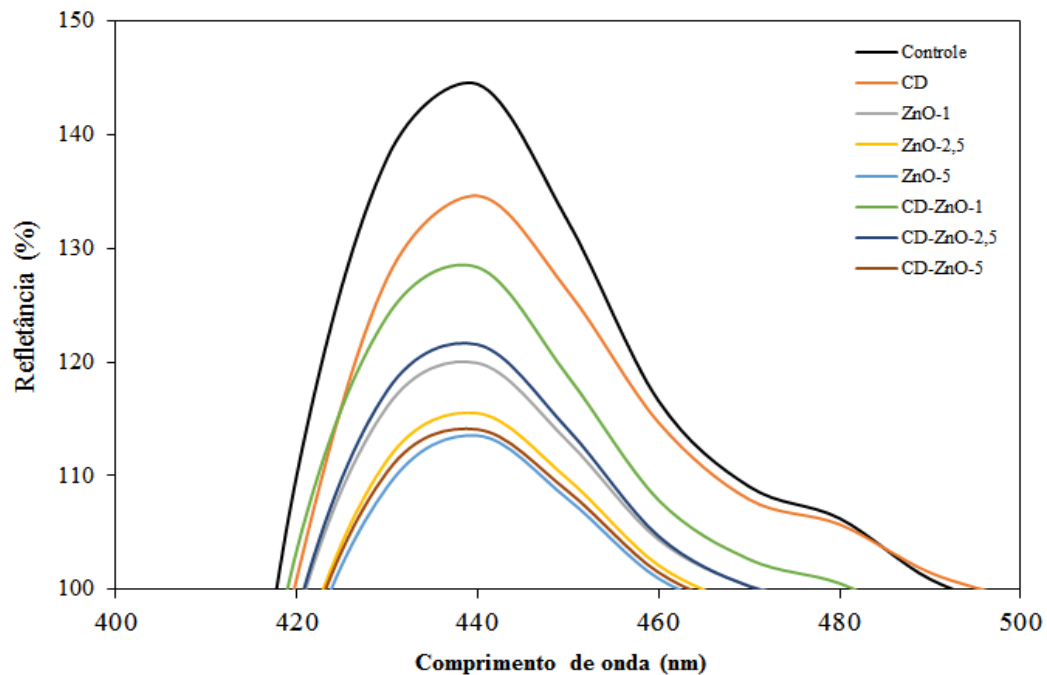


percebe-se uma redução no percentual de refletância com o aumento da concentração de ZnO, tanto na ausência como na presença de  $\beta$ -CD. A redução no percentual de refletância pode ser um indicativo da atuação do ZnO, como a absorção da radiação UV, o que na prática resultaria no aumento do fator de proteção do material. De forma geral, as nanopartículas de ZnO atuam reduzindo a transmissão da radiação UV, o que pode ocorrer pela reflexão e/ou pela absorção. Neste último caso, as nanopartículas de ZnO atuam como filtro que absorve a radiação UV, nociva à pele, transformando-a em radiação infravermelha, dissipada na forma de calor que não causa danos (GHAMSARI et al. 2017). Becheri et al. (2008) aplicaram nanopartículas de ZnO em tecidos de algodão e lã e, ao estudar a refletância, a absorbância e transmitância das amostras em relação à radiação UV, verificaram o aumento da absorbância e a redução da refletância na presença das nanopartículas. Os resultados sugeriram que a eficácia na proteção da radiação UV foi devido à capacidade de absorção de UV das nanopartículas de ZnO na superfície dos tecidos, sendo que as amostras de algodão e lã tratadas com ZnO não transmitiram ou refletiram a radiação em todo o espectro de UV.

Tomando como base o comprimento de onda de 360 nm, a redução no percentual de refletância foi de cerca de 70% para as amostras com 5% de ZnO.

As curvas de refletância da Figura 17 confirmam que o tecido de algodão utilizado neste estudo possui branco óptico, devido aos percentuais superiores a 100% na região azul (425–450 nm) e que este efeito foi reduzido com o tratamento com a  $\beta$ -CD e com as crescentes concentrações de ZnO. As curvas sobrepostas de todas as amostras nesta região específica estão apresentadas na Figura 17, onde é possível observar que a redução ocorreu na seguinte ordem: CD < CD-ZnO-1 < CD-ZnO-2,5 < ZnO-1 < ZnO-2,5 < CD-ZnO-5 < ZnO-5. Estes resultados corroboram com a tendência observada na diferença total de cor e nos resultados de grau de branco.

Figura 17 – Indicativo da presença de branco óptico nas amostras de diferentes tratamentos.



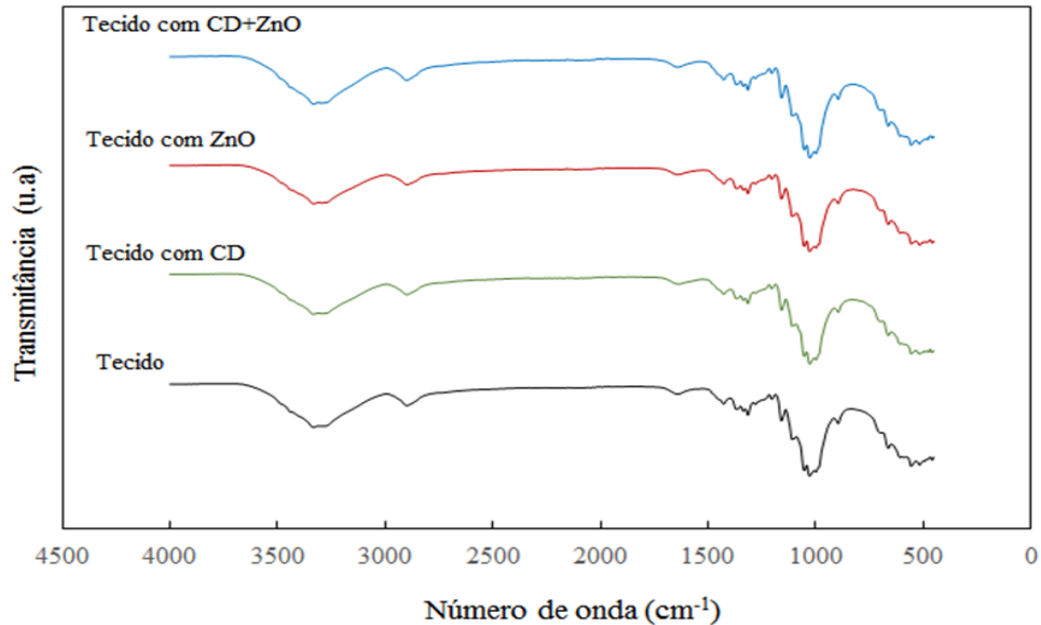
Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

#### 4.4 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises de FTIR foram realizadas para o tecido de algodão sem tratamento, para o tecido enxertado com  $\beta$ -CD, assim como para as amostras funcionalizadas com nanopartículas de ZnO na concentração de 2,5% com e sem  $\beta$ -CD. Esta análise teve como objetivo, detectar o enxerto da  $\beta$ -CD nas fibras de algodão e outras possíveis modificações químicas decorrentes dos tratamentos. Os espectros de infravermelho obtidos estão apresentados na Figura 18 e as respectivas bandas, na Tabela 11.

Foram observadas bandas típicas da celulose, que é o principal componente do algodão (ZORNIO, 2013, RUKMANI E SUNDRARAJAN, 2011). Os espectros das diferentes amostras são semelhantes, não havendo deslocamento de picos e/ou bandas adicionais. Normalmente a  $\beta$ -ciclodextrina e a celulose são sacarídeos compostas de repetições de glicopirranose, assim os espectros obtidos são bastante semelhantes dificultando a identificação nos espectrogramas (RANGEL, 2020; ZORNIO, 2013).

Figura 18 – Espectros na região do infravermelho (FTIR) para as diferentes amostras de tecido de algodão.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Tabela 11 – Resultados de FTIR para as amostras de algodão com e sem inserção de ZnO e  $\beta$ -CD

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de absorção
3332	Estiramento dos grupos O-H da $\beta$ -ciclodextrina e celulose
2891	Banda de estiramento C-H (grupos $\text{CH}_2$ )
1000	Estiramento C-C-O de álcool na faixa
1629	Deformação angular -OH
1426 e 1327	Deformação angular C-H
1160 e 1083	Estiramento assimétrico C-O-C do anel e da ligação glicosídica
1055	Estiramento antissimétrico do anel
999	Estiramento C-C-O de álcool
893	Estiramento simétrico da ligação $\alpha$ -1,4-Glicosídica

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

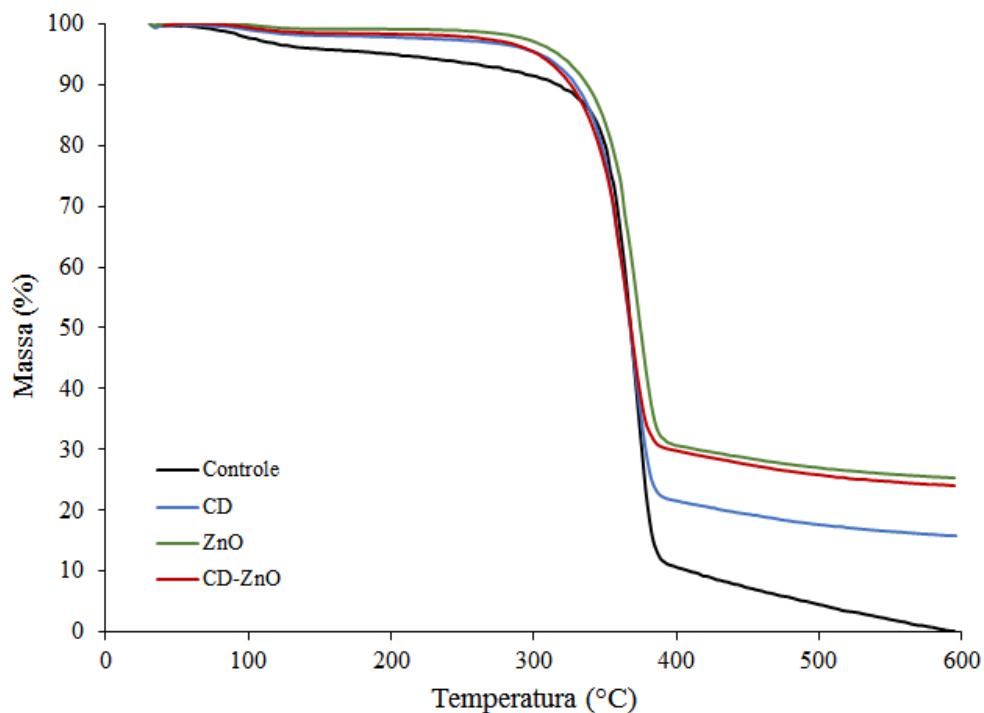
Zornio (2013) também não obtiveram evidências da incorporação da  $\beta$ -CD pela análise de FTIR ao comparar os espectros de tecido de algodão e tecido enxertado com  $\beta$ -CD e reticulado com ácido cítrico. A única banda adicional detectada foi na região de  $1726 \text{ cm}^{-1}$ , decorrente da vibração da carbonila e que poderia ser um indicio da reação de esterificação com a  $\beta$ -CD. No entanto, essa banda não é bem definida, pois esta região pode estar associada tanto ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  para o ácido carboxílico quanto para o éster. No presente estudo, não foi detectada a vibração nesta região para nenhuma amostra. Zornio (2013) ressalta que os espectros de FTIR de polímeros apresentam principalmente as bandas de absorção da matriz, nesse caso, a celulose, mas que o método colorimétrico da fenolftaleína confirma explicitamente a incorporação da  $\beta$ -CD.

Os espectros também não indicaram nenhuma alteração em relação à presença das nanopartículas de ZnO. Para Nascimento (2016), vibrações menores que 1000  $\text{cm}^{-1}$ , relacionam-se principalmente a grupos inorgânicos, o que inclui o Zn na amostra. Nascimento em sua pesquisa também encontrou em sua pesquisa bandas em torno de 400-420  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a ligação Zn-O. No entanto, essa região apresentou as mesmas bandas para todas as amostras analisadas.

#### 4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O comportamento térmico comparativo das diferentes amostras de tecido de algodão (controle, enxertada com  $\beta$ -CD, tratada com ZnO e com  $\beta$ -CD e ZnO) em atmosfera de nitrogênio estão apresentadas na Figura 19 e as principais informações acerca dos eventos térmicos estão dispostas na Tabela 12.

Figura 19 – Curvas termogravimétricas para tecido de algodão controle, tecido com CD, tecido com ZnO e tecido de algodão enxertada com  $\beta$ -ciclodextrina funcionalizado com ZnO.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

A degradação da fibra da celulose inclui três etapas: a decomposição inicial (volatilização), a decomposição principal e a carbonização (ZHU et al., 2004). O estágio inicial

ocorre abaixo de 200°C e resulta em baixa perda de massa devido à evaporação da água absorvida e desidratação de segmentos de cadeia de anidroglicopiranosose (SUN et al., 2016; ZHU et al., 2004). De acordo com Román e colaboradores (2019) o tipo de moléculas de água presentes no têxtil influenciará seu comportamento térmico. As moléculas de água absorvidas superficialmente pelo tecido de algodão evaporarão em temperaturas abaixo de 100°C, enquanto as moléculas de água que interagiram com os grupos funcionais – OH no algodão evaporarão em temperaturas mais altas. A perda de massa (PM) na temperatura de 100°C (Tabela 12) é baixa, inferior a 3%, sendo reduzida com a presença da  $\beta$ -CD e de ZnO.

Tabela 12 – Dados termogravimétricos de perda de massa (PM), temperaturas de decomposição e resíduo para as diferentes amostras de tecido de algodão.

Amostra	PM a 100 °C (%)	$\Delta T$ decomposição (°C)	T máxima (°C)	PM a 400°C (%)	Resíduo a 600 °C (%)
Controle	2,42	292–400	369	89,26	0,13
CD	1,07	277–401	366	78,22	15,86
ZnO	0,26	259–406	371	69,55	25,32
CD-ZnO	0,67	254–400	368	70,09	24,09

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

As curvas de TGA indicam uma perda de massa rápida e significativa entre 250 e 400°C, com cada amostra exibindo um perfil semelhante na degradação térmica. Nesta principal etapa de degradação, a maioria dos produtos da pirólise são formados devido a despolimerização da celulose, ocorrendo as quebras das ligações glicosídicas e posteriores quebras de molécula de glicose. A temperatura em que ocorreu a máxima taxa de perda variou entre 366°C e 371°C (Tabela 12), com a degradação iniciando em aproximadamente 250°C para a amostra tratada com  $\beta$ -CD-ZnO. Esta informação é relevante para o processamento do algodão. A temperatura máxima na qual as amostras de algodão foram submetidas durante o processamento *pad-dry-cure* foi de 150°C na etapa de fixação, estando, portanto, bem abaixo da temperatura em que inicia a degradação do material. As diferenças mínimas nas temperaturas da máxima taxa de decomposição estão de acordo com o reportado com Román et al. (2019) para tratamento de tecido de algodão com nanopartículas de ZnO.

Embora a temperatura de principal etapa de degradação tenha sido similar, a perda de massa foi distinta para as amostras. A 400°C, a amostra controle perdeu 89,3% da massa inicial, a amostra enxertada com  $\beta$ -CD perdeu 78,2%. Já as amostras com ZnO e  $\beta$ -CD-ZnO perderam 69,5% e 70,1% de suas massas iniciais, respectivamente. Estes resultados indicam que a

presença de  $\beta$ -CD e ZnO é capaz de reduzir a taxa de degradação térmica do tecido de algodão, retardando as reações que resultam em L-glicose.

Acima de 400 °C ocorre a carbonização da celulose, e as reações de desidratação e carbonização levam à produção de glicose, água e óxidos de carbono. A massa residual após o processo de aquecimento é denominada resíduo carbonáceo. Para a amostra controle, a perda de massa atingiu quase zero, gerando um resíduo de somente 0,13%. O resíduo aumentou para 15,86% na presença da  $\beta$ -CD, e para cerca de 25% para as amostras contendo ZnO (Tabela 13).

De acordo com Cabrales e colaboradores (2012), quanto maior a quantidade de ciclodextrina enxertada, maior é a massa residual obtida pela análise termogravimétrica. Tal efeito seria decorrente da reação entre o resíduo da degradação da ciclodextrina com a celulose, fazendo com que a geração dos produtos voláteis seja menor e, conseqüentemente, a massa residual maior. Este comportamento, portanto, confirma a presença da  $\beta$ -CD na amostra de algodão. Zornio (2013) também observou resíduo maior para a amostra de algodão tratada com  $\beta$ -CD (15,9%) em comparação com a amostra de algodão sem tratamento (8,9%).

O resíduo a 600°C das amostras contendo nanopartículas de ZnO foi maior do que a amostra controle e a amostra somente enxertada com  $\beta$ -CD. Estudos relacionados à retardância de chama de tecido de algodão têm evidenciado que as nanopartículas de ZnO são efetivas para a formação de resíduo carbonáceo, reduzindo a inflamabilidade (ATHAUDA et al., 2014; EL-HADY; FAROUK; SHARAF, 2013; SALEEMI et al., 2020). De acordo com Tawiah e colaboradores (2019) o resíduo carbonáceo atua como uma barreira física que reduz o contato físico entre a chama e o tecido de algodão não queimado, o que eventualmente impede que o restante do tecido queime. Este resultado é muito interessante, pois aponta o potencial das nanopartículas de ZnO para o aumento da estabilidade térmica das fibras de algodão em altas temperaturas.

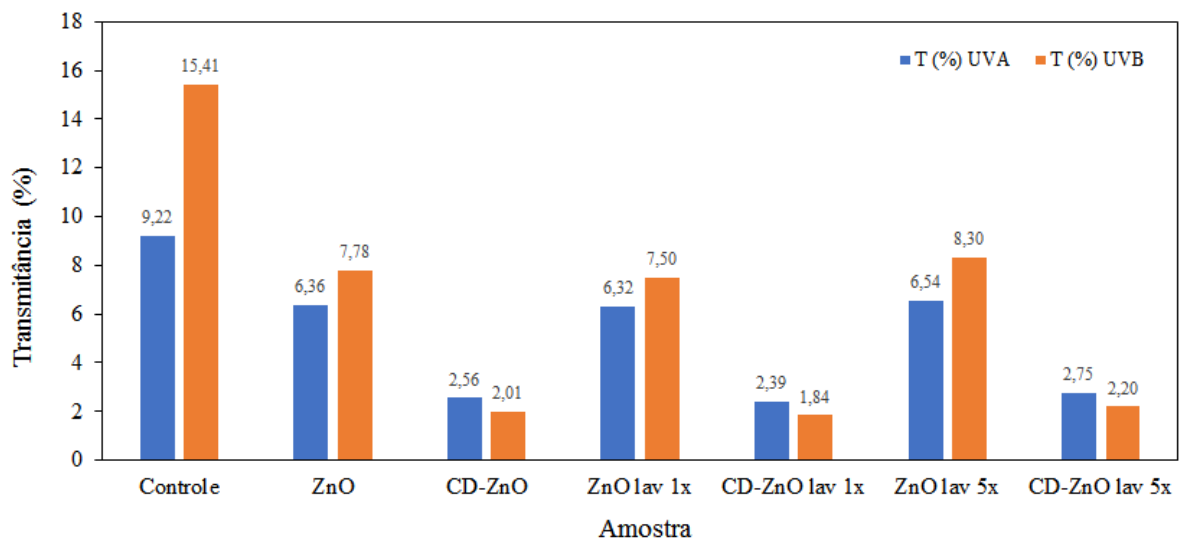
#### 4.6 PROTEÇÃO ULTRAVIOLETA

Com o aumento do aquecimento global, a foto proteção torna-se indispensável para evitar os danos causados pela exposição aos raios solares e aos efeitos da radiação ultravioleta. Essa proteção geralmente é feita com o uso de protetores solares, mas recentemente, tem aumentado o interesse por peças de vestuário com proteção UV. No caso de peças de vestuário, é observado o Fator de Proteção Ultravioleta (FPU), o qual relaciona o tempo de exposição segura ao sol em relação ao tempo de exposição sem proteção (LUCARINI et al., 2017).

Nessa pesquisa, a avaliação do FPU foi realizada para a amostra de tecido sem tratamento (controle), para amostras tratadas com 2,5% de ZnO (ZnO-2,5) e amostras enxertadas com  $\beta$ -CD e tratadas com 2,5% de ZnO (CD-ZnO-2,5). Por limitações técnicas, somente uma concentração de ZnO pôde ser avaliada e, optou-se pela concentração intermediária de 2,5%. Para avaliar a durabilidade da funcionalização frente a atividade anti-UV, o FPU também foi avaliado após as amostras serem submetidas a 1 e 5 ciclos de lavagem.

O Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) foi determinado a partir de medidas em espectrofotômetro do percentual de transmitância da radiação em comprimentos de onda correspondentes ao UVA (400 a 315 nm) e UVB (315 a 290 nm) no tecido 100% algodão. Nas Figuras 20 e 21 são apresentados os resultados de transmitância e dos valores de FPU, respectivamente. Para o FPU, a classificação resultante é referente a norma (AS/NZS 4399:2017), previamente apresentada na Tabela 3 (item 2.2.2), que classifica a relação entre os níveis do Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) e a proteção aos raios UV dos substratos têxteis (BRITTO FILHO; XAVIER, 2014; HAN; YU, 2006).

Figura 20 – Transmitância (%) para faixa de UVA (400 a 315 nm) e UVB (315 a 290 nm) das diferentes amostras.

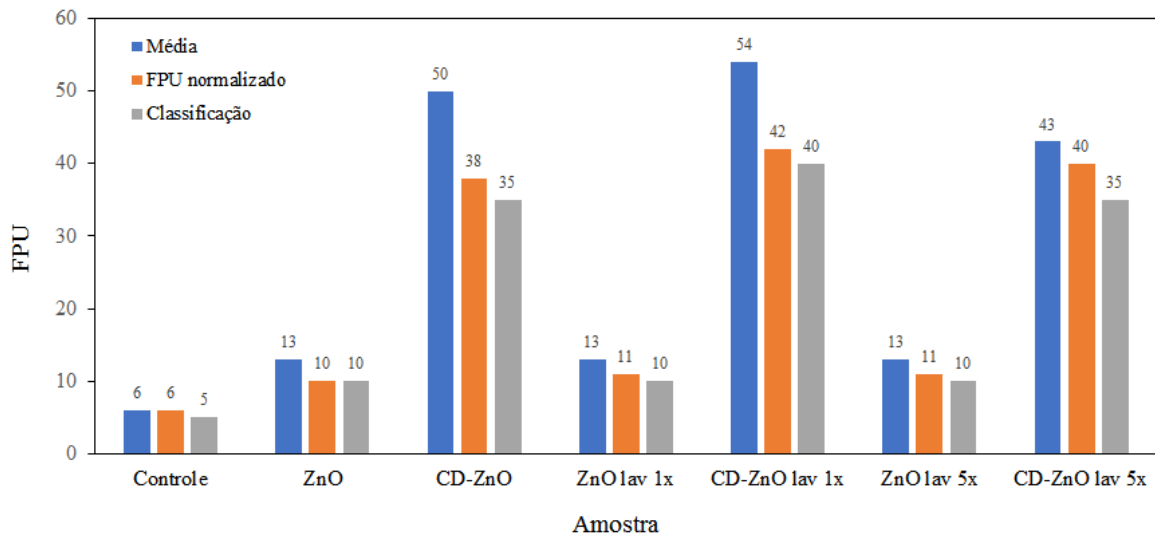


Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

No ensaio de FPU para o tecido controle 100% algodão, os valores de transmitância de 9,22% para faixa de UVA e 15,41% para faixa de UVB indica uma classificação 5 de FPU. Isto significa que 5 em cada 50 raios ultravioletas são bloqueados, ou seja, uma proteção em torno de 10%, onde 1 em cada cinco raios UV ultrapassa o tecido e chega na pele humana. Este número está bem abaixo da faixa mínima adequada de proteção, que corresponde a 15 FPU.

Para o tecido 100% algodão sem enxerto de  $\beta$ -Ciclodextrina, funcionalizado somente com nanopartículas de ZnO, os valores de transmitância foram de 6,36% para faixa de UVA e de 7,78 para faixa de UVB indicando uma classificação 10 de FPU, o que corresponde à proteção em torno de 20%. Esta classificação ainda está abaixo da classificação de 15 a 20 FPU para uma proteção adequada para peças do vestuário.

Figura 21 – Valores de Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) para as diferentes amostras.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Na amostra de tecido resultante da reação de enxerto de  $\beta$ -CD com reticulante ácido cítrico e fosfato de sódio como catalisador e funcionalizada com as nanopartículas de ZnO, obteve-se o melhor resultado do fator de proteção ultravioleta FPU. Foram observados percentuais de transmitância muito inferiores ao tecido controle, sendo 2,56% para faixa de UVA e 2,01% para faixa de UVB. A média das 8 leituras dessa amostra resultou em FPU 50, o que corresponderia à classificação 50+, com proteção excelente, acima de 97,5 % aos raios UVA e UVB. No entanto, a classificação segundo à norma leva em consideração o menor valor dentre as medidas, o valor normalizado. Como uma das leituras registrou FPU de 34,36, a classificação ficou como FPU 35.

Este resultado evidencia o efeito da  $\beta$ -CD para a obtenção de um resultado satisfatório para a proteção ultravioleta, uma vez que, comparado com a amostra controle o tratamento com ZnO aumentou o FPU em 2 vezes e o enxerto com  $\beta$ -CD aumentou em 17,5 vezes o valor do FPU. Não foram encontrados trabalhos na literatura para comparação que tenham avaliado o FPU de tecidos de algodão funcionalizados com nanopartículas de ZnO e  $\beta$ -CD. Conforme



observado nas imagens de MEV, a deposição do ZnO nas fibras enxertadas com  $\beta$ -CD é mais uniforme e apresenta menos regiões de aglomerados comparado às fibras sem  $\beta$ -CD. O resultado do FPU reforça a hipótese da formação de um complexo de inclusão do ZnO na  $\beta$ -CD, que contribui para a dispersão das nanopartículas na fibra. Para Saravanan (2007), nanopartículas de ZnO com distribuição de tamanho uniforme (20-40 nm) e concentração mínima, podem resultar em níveis mais elevados de bloqueio de UV. Yadav et al. (2006) verificaram a influência do tamanho das partículas na absorção da radiação UV. Foi observado que a absorção em tecido plano de algodão revestido com 2% de nanopartículas de ZnO com 40 nm foi 75% maior do que no tecido revestido com ZnO de tamanho convencional.

Os resultados para as amostras submetidas a um ciclo lavagem com detergente neutro à temperatura de 40° C pelo tempo de 30 minutos indicam que não houve perda da funcionalização. As amostras contendo somente ZnO mantiveram a classificação enquanto as amostras contendo  $\beta$ -CD e ZnO apresentaram classificação superior (FPU 40) à amostra sem lavar (FPU 35). A classificação de FPU 40 corresponde ao bloqueio acima de 97,5 % dos raios UVA e UVB e é considerada excelente. Tal diferença, assim como o desvio padrão, pode ser atribuído a regiões desiguais na amostra, com maior e menor presença de complexos de inclusão. Para 5 ciclos de lavagem, as amostras tratadas com ZnO mantiveram a classificação. Já para as amostras CD-ZnO, a classificação caiu de 40 para 35, sendo considerada muito boa.

#### 4.7 ANÁLISE ANTIMICROBIANA

O algodão apresenta algumas propriedades indesejáveis, tais como suscetibilidade a sujidades e à contaminação por microrganismos, tais como vírus, fungos, esporos e bactérias, que podem causar danos aos substratos têxteis e problemas para saúde. Microrganismos como *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, multiplicam-se rapidamente no substrato têxtil quando encontram calor, umidade e nutrientes favoráveis ao seu crescimento. Com a proposta de minimizar ou até inibir tais contaminações que afetam o tecido de algodão, surge a importância do tratamento com materiais antimicrobianos, como as nanopartículas de ZnO (SOUZA, 2015).

A atividade antimicrobiana do tecido de algodão funcionalizado foi avaliada mediante adaptação da ASTM E2149 - Método de Teste Padrão para Determinação da Atividade Antimicrobiana de Agentes Antimicrobianos Imobilizados sob Condições Dinâmicas. Esse

método foi aplicado para a bactéria gram-negativa *Escherichia coli* ATCC® 35218TM e para a gram-positiva *Staphylococcus aureus* ATCC® 25923TM.

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados obtidos para a atividade antimicrobiana das amostras de tecido de algodão funcionalizados somente com nanopartículas de ZnO nas 3 diferentes concentrações e das amostras funcionalizadas com ZnO e  $\beta$ -CD contra as bactérias *E. coli* (Tabela 13) e *S. aureus* (Tabela 14). Os resultados são apresentados em termos da contagem do número de colônias no tempo zero e após 1 h de contato da amostra com a suspensão de bactérias, a redução logarítmica e o percentual de redução da contagem.

Os resultados na Tabela 14 para as amostras tratadas somente com nanopartículas de ZnO indicam que o percentual de redução contra a *E. coli* foi baixo, inferior a 50% para todas as amostras, sendo que o menor valor foi observado para a amostra com maior concentração de ZnO (5%). Na presença da ciclodextrina, a atividade antimicrobiana foi ainda menor, porém, nesse caso, houve um aumento para a amostra tratada com ZnO 5%.

Diversos estudos evidenciam bons resultados para a atividade antimicrobiana para tecidos de algodão tratados com nanopartículas de ZnO. Noman e Petru (2020), por exemplo, observaram reduções acima de 95% após 12 h para amostras de algodão contendo nanopartículas de ZnO sintetizadas por um método ultrassônico. Muitos estudos, no entanto, fazem somente avaliações qualitativas em relação à atividade antimicrobiana. Diversos fatores contribuem para atividade antimicrobiana das nanopartículas de ZnO frente a bactérias como *E.coli* e *S.aureus*, como concentração das nanopartículas, a densidade bacteriana, tamanho, forma, temperatura e dissolução das nanopartículas, sendo mais eficaz em tamanhos menores aos tamanhos obtidos em sínteses (MARTINS; BORDA, 2015).

Tabela 13 – Efeito antimicrobiano para tecidos de algodão funcionalizados com ZnO e  $\beta$ -CD para *E. coli*.

Amostra	Nº de bactérias (UFC mL <sup>-1</sup> ) tempo “0”	Nº de bactérias (UFC mL <sup>-1</sup> ) tempo “1h”	Redução Logarítmica	Redução (%)
ZnO-1	1,22x10 <sup>6</sup> ± 0,03	6,55x10 <sup>5</sup> ± 0,04	0,27	46,39
ZnO-2,5	1,22x10 <sup>6</sup> ± 0,03	6,35x10 <sup>5</sup> ± 0,02	0,28	47,88
ZnO-5	1,22x10 <sup>6</sup> ± 0,03	1,07x10 <sup>6</sup> ± 0,05	0,06	12,66
CD-ZnO-1	1,22x10 <sup>6</sup> ± 0,03	1,07x10 <sup>6</sup> ± 0,05	0,06	12,76
CD-ZnO-2,5	1,22x10 <sup>6</sup> ± 0,03	1,05x10 <sup>6</sup> ± 0,01	0,07	14,17
CD-ZnO-5	1,22x10 <sup>6</sup> ± 0,03	7,85x10 <sup>6</sup> ± 0,12	0,21	37,75

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Nos dados da Tabela 14, observa-se uma redução em torno de 80% na contagem microbiana de *S. aureus* para as amostras tratadas com nanopartículas de ZnO. Assim, o efeito antimicrobiano frente a bactéria *S. aureus* é maior, quando comparado com o efeito contra a *E. coli* conforme Tabela 14.

Em estudo realizados por Rajendran e colaboradores(2010) envolvendo a atividade antimicrobiana de tecidos de Tencel® enxertados com  $\beta$ -CD, os autores relatam que, em geral, a atividade antimicrobiana e a inibição do crescimento do microrganismo em substratos têxteis contra a bactérias *S. aureus* é maior do que para *E. coli*. (RAJENDRAN et al., 2010). Outro estudo sobre a atividade antimicrobiana das nanopartículas de ZnO demonstrou que a bactéria gram-negativa (*E. coli*) é mais resistente ao ZnO do que a gram-positiva (*S. aureus*), sendo que a concentração mínima inibitória (MIC) para a *E. coli* foi o dobro da observada para a *S. aureus*.

Essa maior susceptibilidade da bactéria gram-positiva estaria relacionada a diferenças na parede celular, fisiologia celular, metabolismo e grau de contato. Foi demonstrado, também, que a atividade antibacteriana das nanopartículas de ZnO aumenta com a redução do tamanho e é dependente do tempo (EMAMI-KARVANI; CHEHRAZI, 2010).

Quando aplicada a funcionalização com ZnO em tecidos de algodão reticulados com  $\beta$ -CD, verifica-se que o melhor efeito antimicrobiano foi obtido na funcionalização com ZnO 1%, inibindo 80,91% do crescimento bacteriano. Para as concentrações superiores, o percentual de redução foi de somente 14,17% e 37,75% para as concentrações de ZnO de 2,5% e 5%, respectivamente.

Tabela 14 – Efeito antimicrobiano para tecidos de algodão funcionalizados com ZnO e CD para *S. aureus*.

Amostra	Nº de bactérias (UFC mL <sup>-1</sup> ) tempo “0”	Nº de bactérias (UFC mL <sup>-1</sup> ) tempo “1h”	Redução Logarítmica	Redução (%)
ZnO-1	3,30x10 <sup>5</sup> ± 0,03	2,45x10 <sup>5</sup> ± 0,04	0,70	79,98
ZnO-2,5	3,30x10 <sup>5</sup> ± 0,03	1,60x10 <sup>5</sup> ± 0,05	0,88	86,96
ZnO-5	3,30x10 <sup>5</sup> ± 0,03	1,90x10 <sup>5</sup> ± 0,12	0,82	84,94
CD-ZnO-1	3,30x10 <sup>5</sup> ± 0,03	2,35x10 <sup>5</sup> ± 0,07	0,72	80,91
CD-ZnO-2,5	3,30x10 <sup>5</sup> ± 0,03	1,05x10 <sup>6</sup> ± 0,01	0,07	14,17
CD-ZnO-5	3,30x10 <sup>5</sup> ± 0,03	7,85x10 <sup>5</sup> ± 0,12	0,21	37,75

Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

Contra esses mesmos microrganismos, Selvam et al. (2012), observaram que o percentual de redução após 30 min aumentou de 86-87% para tecidos tratados com

nanopartículas de ZnO para 100% em amostras de algodão enxertadas com  $\beta$ -CD sulfatada e contendo ZnO. Neste caso, no entanto, a própria amostra funcionalizada somente com  $\beta$ -CD, sem ZnO, apresentou atividade antimicrobiana de 85% e 78% contra a *E. coli* e *S. aureus*, respectivamente. Tal efeito foi atribuído às unidades de enxofre e nitrogênio que agem como agentes antibacterianos.

Silva (2015), em estudo realizado com agentes antimicrobianos relatam maior atividade do triclosan quando associado à  $\beta$ -ciclodextrina ligada a fibras de celulose, através da formação de complexo de inclusão quando comparada com o triclosan isolado. Já o uso de hidrocloreto de ciprofloxacina associado à  $\beta$ -ciclodextrina ligada a fibras de celulose resulta em sua atividade é proporcional a quantidade de ciclodextrina aplicada.

Uma hipótese para o resultado insatisfatório observado para amostras contendo  $\beta$ -CD pode estar relacionado à formação de um complexo de inclusão entre a  $\beta$ -CD e as nanopartículas de ZnO. A encapsulação pode tornar lenta a liberação das nanopartículas das cavidades internas da ciclodextrina e, conseqüentemente, reduzir a disponibilidade de espécies ativas de oxigênio para atuar contra as bactérias. Esta hipótese também foi levantada por Bajpai et al. (2010), que avaliaram a cinética do crescimento microbiano de tecidos de algodão enxertados com ciclodextrina e funcionalizadas com nanopartículas de prata e verificaram uma baixa inibição do crescimento. No presente estudo, a atividade antimicrobiana foi avaliada após 1 hora de contato das amostras com a suspensão de bactérias. Ensaio mais prolongados devem ser realizados para melhores conclusões a esse respeito.

Outra hipótese, pode estar relacionada à má distribuição das nanopartículas de ZnO na superfície do tecido, resultando em regiões com pouco ou nenhum tratamento; ou ainda à aglomeração das partículas, perdendo a característica nano. De acordo com Rajendran e colaboradores (2010), por ser necessária uma grande quantidade de nanopartículas para cobrir uma colônia bacteriana (2 $\mu$ m), ocorre a geração de um maior número de espécies ativas de oxigênio (liberadas do ZnO na superfície da colônia), que matam as bactérias de forma mais eficaz. Partículas na escala micro, portanto, terão um efeito muito menor na atividade antibacteriana.

## 5 CONCLUSÕES

O estudo do enxerto da  $\beta$ -CD no tecido de algodão pelo método *pad-dry-cure* revelou que a presença do reticulante ácido cítrico e do catalisador não tiveram influência na quantidade de  $\beta$ -CD reticulada. A ligação da  $\beta$ -CD no algodão após lavagem para remoção dos compostos não ligados ou fracamente aderidos foi confirmada pelo método colorimétrico da fenolftaleína. A quantidade de  $\beta$ -CD enxertada aumentou significativamente com o aumento da concentração utilizada durante a impregnação. Em concentrações maiores, o percentual de  $\beta$ -CD removido após a lavagem também foi menor.

Não foi possível detectar a ligação da  $\beta$ -CD ao substrato de algodão pela análise de FTIR, o que pode ser atribuído à similaridade da composição química. A funcionalização com nanopartículas de ZnO também não provocou alterações químicas no tecido de algodão.

A morfologia das fibras de algodão não foi alterada pelo tratamento com  $\beta$ -CD, mas as diferentes concentrações de nanopartículas de ZnO resultaram na presença de material particulado sobre as fibras e aumento da rugosidade. Na presença da  $\beta$ -CD, mesmo nas maiores concentrações de nanopartículas de ZnO, as fibras apresentaram superfície mais homogênea, sugerindo a formação de complexos de inclusão.

Crescentes concentrações de nanopartículas de ZnO reduzem significativamente os parâmetros colorimétricos  $a^*$  e  $b^*$  e, conseqüentemente, a diferença total de cor. Em comparação com as amostras funcionalizadas somente com ZnO, as amostras tratadas com  $\beta$ -CD resultaram em uma diferença total de cor menor, o que se correlaciona bem com as observações morfológicas dessas amostras. A análise da refletância confirmou a presença de branco óptico na amostra de algodão original, cujo efeito é reduzido seguindo a mesma tendência da cor.

O comportamento térmico do tecido de algodão foi alterado após o tratamento com  $\beta$ -CD e nanopartículas de ZnO. Houve uma redução na temperatura inicial da principal etapa de decomposição e no percentual de perda de massa, o que indica maior estabilidade térmica. A presença de  $\beta$ -CD foi confirmada e resultou em aumento do resíduo carbonáceo de 0,13% para 15%. Já as amostras com nanopartículas de ZnO geraram 25% de resíduo, o que indica um excelente potencial retardante de chama.

Os ensaios antimicrobianos *in vitro* demonstraram que uma redução no número de colônias em torno de 80% na presença de ZnO para bactérias Gram-positivas.

A presença de  $\beta$ -CD reduziu o efeito antimicrobiano, o que pode estar relacionado à formação do complexo de inclusão, que dificulta a liberação do ZnO para o meio. Ensaio com

maiores tempos de contato devem ser realizados para conclusões mais precisas sobre essa funcionalidade.

A utilização de  $\beta$ -CD foi determinante para a propriedade de proteção UV. Enquanto a amostra controle e funcionalizadas somente com nanopartículas de ZnO apresentaram FPU 5 e 10, respectivamente, as amostras contendo  $\beta$ -CD e nanopartículas de ZnO tiveram FPU 35-40. Os resultados foram mantidos ou tiveram pouca redução após um e cinco ciclos de lavagem a 40°C, demonstrando que a melhor dispersão das partículas promovida pela  $\beta$ -CD, contribuem efetivamente para a funcionalidade anti-UV do tecido de algodão.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade dos trabalhos e futuras pesquisas, sugere-se:

Realizar estudo para enxerto da  $\beta$ -CD no tecido de algodão pelo método *pad-dry-cure* aumentando a concentração do reticulante ácido cítrico e do catalisador fosfato de sódio para verificar a influência na quantidade de  $\beta$ -CD reticulada no tecido.

Avaliar a solidez a lavagem efetuando maior número de ciclo de lavagens em amostras funcionalizadas com ZnO e  $\beta$ -CD, na temperatura 40° C e tempo 30 min, testando efetivamente a funcionalidade anti-UV do tecido de algodão tratado

Realizar estudo quanto ao comportamento térmico e retardância de chama em tecido de algodão após o tratamento com  $\beta$ -CD e nanopartículas de ZnO com e sem catalisador para avaliar o potencial de retardante de chama.

Estudar o uso de nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) de diferentes tamanhos sintetizadas in situ na superfície do tecido de algodão para fornecer atividade antimicrobiana e proteção ultravioleta (UV).

Testar o efeito antimicrobiano em tecido de algodão reduzindo a concentração de  $\beta$ -CD para minimizar o efeito da formação de filme polimérico sobre a fibra de algodão proporcionando maior liberação de ZnO e maior efeito antimicrobiano para o substrato têxtil.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-HALIM, E. S.; AL-DEYAB, S. S.; ALFAIFI, A. Y. A. **Cotton fabric finished with  $\beta$ -cyclodextrin: inclusion ability toward antimicrobial agent.** Carbohydrate Polymers, v. 102, n. 1, p. 550–556, 2014.
- ABRAPA. **Ranking.** Disponível em: <<https://www.abrapa.com.br/Paginas/dados/ranking.aspx>>. Acesso em: 5 nov. 2020.
- AKTAS, A. H.; ERDEN, E. **Modifying of cotton fabric surface with nano-ZnO multilayer films by layer-by-layer deposition method,** p. 1204–1210, 2010.
- AMIRI, S.; AMIRI, S. **Cyclodextrins Properties and Industrial Applications.** Tehran: John Wiley & Sons Ltd, 2017.
- ANDREAUS, J. et al. **Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis.** Quimica Nova, v. 33, n. 4, p. 929–937, 2010.
- ATHAUDA, T. J. et al. **High density growth of ZnO nanorods on cotton fabric enables access to a flame resistant composite.** Rsc Advances, v. 4 (28), p. 14582–14585, 2014.
- BALOGH, T. S. et al. **Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção.** Anais Brasileiros de Dermatologia, v. 86, n. 4, p. 732–742, 2011.
- BALTA, S. et al. **A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: the alternative of ZnO.** Journal of Membrane Science, v. 389, p. 155–161, 2012.
- BASRA, A. S.; MALIK, C. P. **Development of the cotton fiber.** International Review of Cytology, v. 89, p. 65–113, 1984.
- BECHERI, A.; DÜRR, M.; LO NOSTRO, P.; BAGLIONI, P. **Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers.** Journal of Nanoparticle Research, v. 10, p. 679–689, 2008.
- BERGLIN, L. **Smart textiles and wearable technology.** BalticFashion, p. 1–33, 2013.
- BHASKARA-AMRIT, U. R.; AGRAWAL, P. B.; WARMOESKERKEN, M. M. C. G. **Applications of  $\beta$ -cyclodextrins in textiles.** Autex Research Journal, v. 11, n. 4, p. 94–101, 2011.
- BRITTO FILHO, C.; XAVIER, J. **Eficiência de tecidos fotoprotetores como equipamento de proteção individual contra os efeitos nocivos da radiação ultravioleta.** Green Lifestyle Becoming the Men's New Way of Life, v. 14, p. 213–216, 2014.
- CABRALES, L. et al. **Cotton fabric functionalization with cyclodextrins.** Journal of Materials and Environmental Science, v. 3, n. 3, p. 561–574, 2012.
- CALLEWAERT, C. et al. **Microbial odor profile of polyester and cotton clothes after a fitness session.** Revistas ASM, v. 32, n. August 2014.



CODE, R. **Nano-zinc oxide: Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014-2022**, v. 1, n. September, p. 2007, 2007.

CONNORS, K. A. **The stability of cyclodextrin complexes in solution**. American Chemical Society, v. 97, p. 1325–1357, 1997.

CRINI, G. Review: **A history of cyclodextrins**. Chemical Reviews, v. 114, n. 21, p. 10940–10975, 2014.

CZAJKA, R. **Development of medical textile market**. Fibres and Textiles in Eastern Europe, v. 13, n. 1, p. 13–15, 2005.

DODZIUK, H. **Cyclodextrins and their complexes**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

EL-HADY, M. M. A.; FAROUK, A.; SHARAF, S. **Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids**. Carbohydrate Polymers, v. 92, n. 1, p. 400–406, 2013.

FANG, D. D. **Cotton fiber: physics, chemistry and biology**. New Orleans, USA: Springer Nature Switzerland, 2018.

FAROUK, A. et al. **Sol-gel-derived inorganic-organic hybrid polymers filled with zno nanoparticles as an ultraviolet protection finish for textiles**. Autex Research Journal, v. 10, n. 3, p. 58–63, 2010.

FEITOR, M. C. **Efeito antibacteriano de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de deposição por plasma**. Tese de Doutorado - PPgCEM-UFRN, v. 1, p. 115, 2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. 1. ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERREIRA, P. A. S. A. **Algodão: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília: , 2004. (Nota técnica).

GAO, W.; LI, Z. **Nanostructures of zinc oxide**. International Journal of Nanotechnology, v. 6, n. 3–4, p. 245–257, 2009.

GAO, Y.; CRANSTON, R. **Recent advances in antimicrobial treatments of textiles**. Textile Research Journal, v. 78, n. 1, p. 60–72, 2008.

GHAMSARI, S. M. et al. **Impact of nanostructured thin ZnO film in ultraviolet protection**. p. 207–216, 2017.

GORDON, S. **Identifying plant fibres in textiles: the case of cotton**. Australia: Woodhead Publishing Limited, 2009.

GORDON, S.; HSIEH, Y. L. **Cotton: science and technology**. 1. ed. Cambridge, England: CRC Press, 2007. v. 1

GOVARTHANAM, K. K.; ANAND, S. C.; RAJENDRAN, S. **Technical textiles for knife**

**and slash resistance.** Handbook of Technical Textiles, p. 193–236, 2016.

GRIES, T. et al. **Manufacturing of textiles for civil engineering applications.** [s.l.] Elsevier Ltd., 2016.

GUPTA, B. **Friction in textile materials.** 78. ed. Cambridge, England: Woodhead Publishing, 2008. v. 78

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

HARBS, A. H. R. **Uso de metil-  $\beta$ -ciclodextrina no tingimento têxtil.** Monografia Curso de Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

HOSSAIN, M. A.; RAHMAN, M. **A review of nano particle usage on textile material against ultra violet radiation.** Journal of Textile Science and Technology, v. 01, n. 03, p. 93–100, 2015a.

JIN, Z.-Y. **Cyclodextrin Chemistry: preparation and application.** China: World Scientific, 2013a.

JOSHI, M.; BHATTACHARYYA, A. **Nanotechnology: a new route to high-performance functional textiles.** Textile Progress, v. 43, n. 3, p. 155–233, 2011.

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

KLOCK, U. et al. **Química da madeira.** 3<sup>a</sup> ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, v. 3, 2005.

LARIZA, D. S. A. et al. **Avanços, propriedades e aplicações de dispersões sólidas no desenvolvimento de formas farmacêuticas sólidas.** Revista de Ciências Farmaceuticas Básicase Aplicada, v. 33, n. 1, p. 17–25, 2012.

LEWIN, M. **Handbook of fiber chemistry.** 3. ed. London, New York: Taylor & Francis Group, 2006. v. 16

LI, M. et al. **Elastin blends for tissue engineering scaffolds.** Journal of Biomedical Materials Research Part A, v. 79, n. 4, p. 963–73, 2006.

LIYANAGE, S.; ABIDI, N. **Molecular weight and organization of cellulose at different stages of cotton fiber development.** Textile Research Journal, v. 89, n. 5, p. 726–738, 2019.

LOPES, F. M.; CRUZ, R. DE O. DA; BATISTA, K. DE A. **Radiação ultravioleta e ativos utilizados nas formulações de protetores solares.** Ensaios e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde, v. 16, p. 183–199, 2012.

- LUCARINI, A. C. et al. **Estudo da extração de corante natural que confere proteção ultravioleta em fibras naturais.** The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 3, n. 2, p. 82–94, 2017.
- MAFALDA, J.; PIMENTA, D. E. S. **Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias.** [s.l.] FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO- FEUP, 2014.
- MAGALHÃES, A. P. S. A. **Atividade antimicrobiana em têxteis.** [s.l.] Universidade do Porto (FFUP) em conjunto com o Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, 2015.
- MAO, Z. et al. **The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric.** Thin Solid Films, v. 517, n. 8, p. 2681–2686, 2009.
- MARTEL, B. et al. **Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: study of the process parameters.** v. 83, p. 1449–1456, 2001.
- MARTINS, R.; BORDA, D. O. **Desenvolvimento de técnicas de impregnação de nanopartículas de óxido de zinco de baixo custo com propriedades antimicrobianas em tecidos.** [s.l.] Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- MATSUO, T. **Advanced technical textile products.** Textile Progress, v. 40, n. 3, p. 123–181, 2008.
- MOMOTAZ, F. et al. **The effect of ZnO nano particle coating and finishing process on the antibacterial property of cotton fabrics.** Journal of Engineering Science, v. 11, n. February, p. 61–65, 2020.
- MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; PIMENTEL, M. C. B. **Simple determination of deoxycholic and ursodeoxycholic acids by phenolphthalein-B-cyclodextrin inclusion complex.** Springer, v. 44, p. 1063–1070, 2009.
- MORAIS, D. S.; GUEDES, R. M.; LOPES, M. A. **Antimicrobial approaches for textiles: from research to market.** Materials, v. 9, n. 6, p. 1–21, 2016.
- MORTEZA SASANI GHAMSARI, SANAZ ALAMDARI, WOOJE HAN, HYUNG-HO P. **Impact of nanostructured thin ZnO film in ultraviolet protection.** International Journal of Nanomedicine, p. 207–216, 2017.
- MOUSA, M. A.; KHAIRY, M. **Synthesis of nano-zinc oxide with different morphologies and its application on fabrics for UV protection and microbe-resistant defense clothing.** 2020.
- MURTHY, H. V. S. **Introduction to Textile Fibers.** 1. ed. New Delhi, India: CRC Press, 2016. v. 1
- MURUGESH BABU, K.; RAVINDRA, K. B. **Bioactive antimicrobial agents for finishing of textiles for health care products.** Journal of the Textile Institute, v. 106, n. 7, p. 706–717, 2015.

NASCIMENTO, M. C. **Biossíntese e atividade antimicrobiana de nanopartículas de óxido de zinco**. [s.l.] Universidade Tecnológica federal do Paraná – UTFPR, 2016.

NOMAN, M. T.; PETRU, M. **Functional properties of sonochemically synthesized zinc oxide nanoparticles and cotton composites**. *Nanomaterials*, v. 10, n. 9, p. 1661, 2020.

PALMIERI, V.; PAPI, M. **Can graphene take part in the fight against COVID-19?** *Nano Today*, v. 33, p. 100883, 2020.

PATEL, B. H.; DESAI, K. U. **Corporate uniform fabrics with antimicrobial edge: preparation and evaluation methodology**. *Man-Made Textiles in India*, v. 42, n. 2, 2014.

PATRA, J. K.; GOUDA, S. **Application of nanotechnology in textile engineering: An overview**. *Academic Journals*, v. 5, n. June, p. 104–111, 2013.

PERELSHTEIN, I. et al. **Antibacterial properties of an in situ generated and simultaneously deposited nanocrystalline ZnO on fabrics**. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 1, n. 2, p. 361–366, 2009.

PETKOVA, P. et al. **Sonochemical coating of textiles with hybrid ZnO/chitosan antimicrobial nanoparticles**. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 2, p. 1164–1172, 2014.

RAJENDRAN, R. et al. Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 1, p. 202–208, 2010.

RAN, J. et al. **Growing ZnO nanoparticles on polydopamine - templated cotton fabrics for durable antimicrobial activity and UV protection**. *Polymers*, v. 10, n. 5, p. 495, 2018.

RANGEL, W. M. **Desenvolvimento de materiais têxteis inteligentes por inserção de óxidos metálicos nanoestruturados e ciclodextrinas com aplicação em proteção UV**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2020.

RAVINDRA, S. et al. **Fabrication of antibacterial cotton fibres loaded with silver nanoparticles via “green approach”**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 367, n. 1–3, p. 31–40, 2010.

RISTIÉ, T. et al. **Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles**. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, p. 36–51, 2011.

ROMÁN, L. E. et al. **Blocking erythemally weighted UV radiation using cotton fabrics functionalized with ZnO nanoparticles in situ**. *Applied Surface Science*, v. 469, n. November 2018, p. 204–212, 2019.

RUKMANI, A.; SUNDRARAJAN, M. **Inclusion of antibacterial agent thymol on  $\beta$ -cyclodextrin-grafted organic cotton**. *Journal of Industrial Textiles*, v. 42, p. 132–144, 2012.

SALAT, A. M. et al. **Durable antimicrobial cotton textiles coated sonochemically with**

**ZnO nanoparticles embedded in an in-situ enzymatically generated bioadhesive.** Carbohydrate Polymers, v. 189, p. 198–203, 2018.

SALEEMI, S. et al. **Surface functionalization of cotton and PC fabrics using SiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles for durable flame retardant properties.** Coatings, v. 10, p. 1–12, 2020.

SANTOS, P. B. DOS. **Preparação e caracterização físico-química de complexos de inclusão de limoneno em  $\alpha$  e  $\beta$ - ciclodextrina.** Dissertação Mestrado Núcleo de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Sergipe, v. 103, 2014.

SARAVANAN, D. **UV protection textile materials.** Autex Research Journal, v. 7, n. 1, p. 53–62, 2007.

SCHMIDT, B. V. K. J. S. **Novel macromolecular architectures via combination of cyclodextrin host/guest complexation and raft polymerization.** Germany: Springer International, 2014.

SEIL, J. T.; WEBSTER, T. J. **Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature.** International Journal of Nanomedicine, v. 7, p. 2767–2781, 2012.

SELVAM, S. et al. **Antibacterial effect of novel synthesized sulfated  $\beta$ -cyclodextrin crosslinked cotton fabric and its improved antibacterial activities with ZnO, TiO<sub>2</sub> and Ag nanoparticles coating.** International Journal of Pharmaceutics, v. 434, n. 1–2, p. 366–374, 2012.

SHARMA, N.; BALDI, A. **Exploring versatile applications of cyclodextrins: an overview.** Drug Delivery, v. 23, n. 3, p. 739–757, 2016.

SHI, L. et al. **Synthesis, antibacterial activity, antibacterial mechanism and food applications of ZnO nanoparticles.** Food Additives & Contaminants: Part A, v. 31, n. 2, p. 173–186, 2014.

SILVA, P. V. **Avaliação da atividade antimicrobiana de compostos de inclusão formados entre sulfadiazina de sódio e ciclodextrinas.** [s.l.] Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, 2015.

SING, K. V. ET AL. **Applications and future of nanotechnology in textiles.** Anais of National Cotton Council Beltwide Cotton Conference, 2006.

SIRELKHATIM, A. et al. **Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism.** Nano-Micro Letters, v. 7, n. 3, p. 219–242, 2015.

SIVAKUMAR, A. et al. **UV protection and self-cleaning finish for cotton fabric using metal oxide nanoparticles.** v. 38, p. 285–292, 2013.

SOUZA, D. A. R. **Revestimento de substrato têxtil com nanoestruturas de ZnO para aplicação antimicrobiana.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

SOUZA, F. A.; PACHECO, N. M. R. D. A. C. **Functionalization textile materials.** Revista

Icônica, p. 108–122, 2016.

SUN, G.; WORLEY, S. D. **Chemistry of durable and regenerable biocidal textiles.** Journal of Chemical Education, v. 82, n. 1, p. 60–64, 2005.

SUN, X. et al. **Development of antibacterial ZnO-loaded cotton fabric based on in situ fabrication.** Applied Physics A, v. 122, n. 11, p. 1–9, 2016.

SZEJTLI, J. **Cyclodextrin Technology.** Budapest: Springer Netherlands, 1988.

SZEJTLI, J. **Cyclodextrins in the textile industry.** Starch Stärke, v. 55, n. 2003, p. 191–196, 2003.

TANG, S. L. P.; STYLIOS, G. K. **An overview of smart technologies for clothing design and engineering.** International Journal of Clothing Science and Technology, v. 18, n. 2, p. 108–128, 2006.

TAWIAH, B. et al. **Facile flame retardant finishing of cotton fabric with hydrated sodium metaborate.** Cellulose, v. 7, p. 1–12, 2019.

THI, V. H. T.; LEE, B. **Journal of photochemistry and photobiology: chemistry development of multifunctional self-cleaning and UV blocking cotton fabric with modification of photoactive ZnO coating via microwave method.** “Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry”, v. 338, p. 13–22, 2017.

TUTAK, M. et al. **Analysis of the CIE whiteness and whiteness tint of optically whitened cellulosic fabrics.** Tutak, M., Demiryürek, O., Bulut, Ş., & Haroğlu, D. (2010). Analysis of the CIE whiteness and whiteness tint of optically whitened cellulosic fabrics. Textile Research Journal, v. 81, p. 58–66, 2011.

VALLE, E. M. M. DEL. **Cyclodextrins and their uses: a review.** Science Direct, v. 39, p. 1033–1046, 2004.

VIHODCEVA, S.; KUKLE, S. **Improvement of UV protection properties of the textile from natural fibres by the sol-gel method.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 49, n. 1, p. 7–11, 2013.

VONCINA, B.; LE MARECHAL, A. M. **Grafting of cotton with  $\beta$ - cyclodextrin via poly(carboxylic acid).** Journal of Applied Polymer Science, v. 96, n. 4, p. 1323–1328, 2005.

VONCINA, B.; VIVOD, V. **Eco-friendly textile dyeing and finishing: cyclodextrins in textile finishing.** India: [s.n.].

WAKELYN, P. J. et al. **Cotton fiber chemistry and technology.** New York: CRC Press, 2006.

XUE, C. H. et al. **Fabrication of superhydrophobic cotton textiles with flame retardancy.** Cellulose, v. 23, n. 2, p. 1471–1480, 2016.

YADAV, A. et al. **Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles.** v.

29, n. 6, p. 641–645, 2006.

ZAFAR, N.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. **Cyclodextrin containing biodegradable particles: from preparation to drug delivery applications.** International Journal of Pharmaceutics, v. 461, n. 1–2, p. 351–366, 2014.

ZAPATA GIRALDO, J. et al. **Textiles funcionales como barrera de protección ante infecciones asociadas a la atención en salud.** Revista EIA, p. 13–29, 2019.

ZHU, P. et al. **A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC , TGA , and PY – GC – MS.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, p. 645–655, 2004.

ZORNIO, C. F. **Preparação e caracterização do complexo de inclusão  $\beta$ -ciclodextrina/(z)-jasmona e da fibra de algodão enxertada com  $\beta$ -ciclodextrina.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA-UFSC, 2013.