

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ARTES, CIÊNCIAS E HUMANIDADES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TÊXTIL E MODA

LUZ ESMERALDA ROMAN MENDOZA

Funcionalização de tecidos têxteis com nanopartículas para proteção UV

São Paulo

2018

LUZ ESMERALDA ROMAN MENDOZA

Funcionalização de tecidos têxteis com nanopartículas para proteção UV

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Artes Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda.

Versão corrigida contendo as alterações solicitadas pela comissão julgadora em 06 de junho de 2018. A versão original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca da EACH/USP e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP (BDTD), de acordo com a Resolução CoPGr 6018, de 13 de outubro de 2011.

Área de Concentração:

Têxtil e Moda

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Silgia Aparecida da Costa

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO

(Universidade de São Paulo. Escola de Artes, Ciências e Humanidades. Biblioteca)

CRB 8- 4936

Roman Mendoza, Luz Esmeralda

Funcionalização de tecidos têxteis com nanopartículas para proteção UV / Luz Esmeralda Roman Mendoza ; orientadora, Silgia Aparecida da Costa. – 2018

101 f. : il

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo
Versão corrigida

1. Tecnologia têxtil. 2. Nanopartículas. 3. Radiação ultravioleta - Proteção. I. Costa, Silgia Aparecida da, orient. II. Título.

CDD 22.ed. – 677

Nome: ROMAN MENDOZA, Luz Esmeralda

Título: Funcionalização de tecidos têxteis com nanopartículas para proteção UV

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda.

Área de Concentração:

Têxtil Moda

Aprovado em: 06 /06 /2018

Banca Examinadora

Prof. Dr.	Eliana Vieira Canettieri	Instituição:	FE-UNESP
Julgamento:	Aprovado	Assinatura:	_____
Prof. Dr.	Adriano Marim de Oliveira	Instituição:	IPT
Julgamento:	Aprovado	Assinatura:	_____
Prof. Dr.	Geórgia Christina Labuto Araújo	Instituição:	UNIFESP
Julgamento:	Aprovado	Assinatura:	_____

*A minha família que me ensinou a trabalhar com dedicação e esforço para conquistar
meus sonhos*

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus e seu filho unigenito Jesus Cristo, por iluminar minha vida, por ser minha força, minha esperança, meu guia e pelas bênçãos concedidas na etapa do mestrado.

A meus pais, irmãos, primos e tios pelo amor incondicional e por ser minha inspiração para continuar trabalhando com empenho e dedicação para conquistar meus sonhos, a vocês por sempre meu coração e amor.

Agradecimento em especial a minha orientadora, a professora Dra. Silgia Aparecida da Costa, pela confiança depositada em minha capacidade de trabalho, por sua amizade e dedicação na minha formação no aspecto profissional e principalmente humano.

Aos professores Dra. Sirlene Maria da Costa, Dra. Mónica Gómez León, Eng. Carmen Uribe e Dr. José Solís, por suas exigências e ajuda na redação para terminar o texto de dissertação.

Também agradeço a minhas colegas do laboratório, Ticiane Rossi e Jéssica Huachani e ao técnico de laboratório Ervin Sriubas que com seu apoio pude culminar os diferentes testes de laboratório; e a meus amigos Vitor Cano e Rochelle Bayma que me brindaram suporte emocional na minha estadia no Brasil.

Um agradecimento muito especial a minha colega e amiga Caroline Lima, por sua companhia, apoio e alegria brindada não só na pesquisa senão também nas datas especiais que me fizeram sentir amada por ela e sua família.

À professora Dra. Rita de Cássia Rodrigues e Bárbara Pereira (Departamento de Biotecnologia, USP, Lorena), pela disponibilidade e parceria das análises de FTIR. Ao professor Dr. José Solís (Universidad Nacional de Ingeniería, Peru) e Juliana Lívi Antoniassi (Laboratório de Caracterização Tecnológica, USP) pelas análises de DRX.

À Rosmeri Huamán (Universidad Nacional de Ingeniería, Peru) pelas imagens de METV, Renato Contessotto (Laboratório de Caracterização Tecnológica, UPS) por MEV e Alessandra de C. Ramalho (Central Analítica, USP) pelas análises de TGA.

Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Processo N° 2016/04219-5, pela bolsa concedida.

Muito obrigada!

RESUMO

ROMAN MENDOZA, Luz Esmeralda. **Funcionalização de tecidos têxteis com nanopartículas para proteção UV**. 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. Versão corrigida.

Nos últimos anos no Brasil, instituições como o Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva e o Ministério da Saúde, reportaram o aumento de casos de câncer de pele. O câncer de pele é uma das doenças mais comuns a nível mundial e pode estar relacionado à exposição à radiação ultravioleta (UV). O objetivo do presente trabalho foi realizar a funcionalização de tecidos sarja 100% algodão com nanopartículas (NPs) de óxido de zinco (ZnO), as quais possuem propriedades para aplicação como protetor solar, melhorando desta forma as características de proteção à radiação UV do algodão. As NPs de ZnO foram sintetizadas pelo processo de precipitação, empregando nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH). A síntese *in situ* das NPs de ZnO sobre os tecidos foi realizada por meio do processo de esgotamento, usando o equipamento de tingimento têxtil HT (*High Temperature*). Para este processo foram utilizadas diferentes concentrações de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2, 5, 8 e 10% sobre a massa do tecido) e NaOH (0,7; 1,6; 2,5 e 3,0 g/L), respectivamente. A avaliação do fator de proteção UV (FPU) e os testes de resistência à lavagem dos tecidos foram realizados segundo normas as AATCC 183:2004 e AATCC 61:1996, respectivamente. Foram promovidas também aplicações de resinas têxteis comerciais sobre os tecidos funcionalizados e determinação das propriedades físicas. Além disso, foram realizadas caracterizações de vibração molecular, estruturais e morfológicas das NPs de ZnO e para os tecidos funcionalizados foram efetuadas caracterizações estruturais, morfológicas e térmicas. Os resultados mostraram que tanto as NPs de ZnO como as sintetizadas *in situ* sobre os tecidos apresentaram estrutura cristalina hexagonal wurtzite. As NPs de ZnO mostraram uma morfologia de estrela com pontas muito protuberantes enquanto que as NPs sintetizadas no tecido apresentaram morfologia similar, mas com pontas pequenas. Para todas as concentrações de nitrato de zinco estudadas, antes e após as 20 lavagens, o FPU dos tecidos funcionalizados com NPs de ZnO tiveram categoria de proteção UV entre boa e excelente.

Palavras-chave: Têxteis funcionais. Proteção UV. Nanopartículas. Óxido de zinco.

ABSTRACT

ROMAN MENDOZA, Luz Esmeralda. **Functionalization of textile fabrics with nanoparticles for UV protection.** 2018. 101 p. Dissertation (Master of Science) - School of Arts, Sciences and Humanities, University of São Paulo, São Paulo, 2018. Corrected version.

In Brazil, institutions such as the José Alencar Gomes da Silva National Cancer Institute (INCA) and the Brazilian Ministry of Health reported increase and appearance of new types of cancer in recent years. Skin cancer is the most common type of disease worldwide and generally might be related to the exposure of the skin to ultraviolet (UV) radiation generated by the sun. The objective of this work was to perform the functionalization of 100% cotton woven fabrics with zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs), which has interesting properties for applications as solar protector, thus improving the protection characteristics of cotton against UV radiation. ZnO NPs were synthesized by the precipitation process using zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and sodium hydroxide (NaOH). *In situ* synthesis of ZnO NPs onto the fabric was carried out via exhaust dyeing method, using the textile High Temperature (HT) dyeing machine. For this process, different concentrations of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2, 5, 8 and 10% on the weight of fabric) and NaOH (0.7, 1.6, 2.5 and 3.0 g/L) were used. The evaluation of UV protection factor (UPF) and wash durability tests were performed according to AATCC 183:2004 and AATCC 61:1996 standards, respectively. Commercial textile resins applications onto functionalized fabrics and determination of physical properties were also performed. In addition, molecular, structural and morphological characterizations of ZnO NPs were carried out and structural, morphological and thermal analyzes were performed for functionalized fabric. The results showed that both ZnO NPs and those *in situ* synthesized onto the fabric, exhibited wurtzite hexagonal crystalline structure. The ZnO NPs displayed a star-like morphology with very pronounce tips, while the NPs onto the fabric had a similar morphology but with small tips. For all concentrations of zinc nitrate studied, before and after 20 cycles washing, the UPF of cotton fabrics functionalized with ZnO NPs had an UV-protection category between good to excellent.

Keywords: Functional textiles. UV protection. Nanoparticles. Zinc oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa solar de radiação do Brasil	17
Figura 2 – Espectro eletromagnético	22
Figura 3 – Exemplo de previsão de radiação UV, mostrando os níveis de índice UV máximo para América do Sul	26
Figura 4 – Tipos de radiação UV e sua profundidade de penetração na pele.....	27
Figura 5 – Aplicação da nanotecnologia in têxteis.....	31
Figura 6 – Representação esquemática da reflexão, absorção e transmissão da radiação UV pelo tecido têxtil	41
Figura 7 – Fluxograma de experimentos	48
Figura 8 – Representação esquemática da síntese de NPs de ZnO em sistema aberto	50
Figura 9 – Curva do processo funcionalização do têxtil	53
Figura 10 – Nanopartículas de ZnO obtidas em sistema aberto (amostra NSA-2)	58
Figura 11 – Espectros FTIR das partículas padrão e das nanopartículas de ZnO sintetizadas em: (a) Sistema aberto e (b) sistema fechado.	63
Figura 12 – Difractogramas de raios X das partículas padrão e das nanopartículas de ZnO sintetizadas em sistema aberto e fechado	65
Figura 13 – Micrografias de METV das nanopartículas de ZnO sintetizadas em sistema aberto: (a - b) NSA-1 e (c - d) NSA-2	66
Figura 14 – Micrografias METV das nanopartículas de ZnO sintetizadas em sistema fechado (NSF-4): (a) 13kX; (b) 30kX; (c) 50kX e (d) 90kX	67
Figura 15 – Difractogramas de Raios X das amostras S02-0 e S02-4 para faixa 2 θ de: (a) 20° - 60° e (b) 30° - 40°	75
Figura 16 – Micrografias de MEV das amostras: (a) S02-0, (b) S02-1, (c) S02-2, (d) S02-3 e (e) S02-4	76
Figura 17 – Micrografias de MEV da amostra S02-4 em ampliações: (a) 20kX; (b) 40kX	77
Figura 18 – Espectro de EDS da amostra S02-4	78
Figura 19 – Micrografias de MEV da amostra S02-4 com resinas: (a) Knittex MLF Novo, (b) Rucostar EEE e (c) Rucostar EEE após as 20 lavagens.....	79
Figura 20 – Curvas de TGA/DTG* das amostras: (a) S02-0 e (b) S02-4	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Categorias de exposição solar segundo o índice UV	25
Tabela 2 – Espectro de ação eritemal da CIE (CIE Publication 106/4 available from CIE National Committee of USA).....	43
Tabela 3 – Classificação de FPU e categorias de proteção dos tecidos segundo Norma AS/NZS 4399:1996	44
Tabela 4 – Nomenclatura de nanopartículas de ZnO obtidos em sistema aberto.....	58
Tabela 5 – Nomenclatura de nanopartículas de ZnO obtidos em sistema fechado	62
Tabela 6 – Nomenclatura dos tecidos funcionalizados com as nanopartículas de ZnO	68
Tabela 7 – Título do fio em sistema inglês (Ne) das amostras S02-0 e S02-4, segundo norma NBR 13216:1994	81
Tabela 8 – Densidade dos fios das amostras S02-0 e S02-4, segundo norma NBR 10588:2015	82
Tabela 9 – Resistência à tração dos tecidos – Método Grab test das amostras S02-0 e S02-4, segundo norma NBR ISO 13934-2:2016.....	82

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Estimativas para o ano de 2018 do número de casos novos de câncer de pele, segundo sexo e região	29
Gráfico 2 – Rendimento percentual da reação entre 0,4; 0,6 e 0,8 g/L de NaOH com 5, 10, 20, 30 e 40% s.m.t. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	60
Gráfico 3 – Porcentagem de rendimento da reação entre: (a) 2%, (b) 5%, (c) 8% e (d) 10% s.m.t. de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ com 0,5 a 3,3g/L de NaOH.....	61
Gráfico 4 – Avaliação do FPU dos tecidos sarja: (a) Amostra 01 e (b) Amostra 02, segundo norma AATCC 183:2004	69
Gráfico 5 – Avaliação do FPU dos tecidos sarja (amostras 02) antes e após as 20 lavagens, segundo norma AATCC 183:2004	70
Gráfico 6 – Avaliação do FPU dos tecidos sarja (amostra 02) com resina Knittex MLF Novo, antes e após as 20 lavagens, segundo norma AATCC 183:2004	72
Gráfico 7 – Avaliação do FPU dos tecidos sarja (amostra 02) com resina Rucostar EEE, antes e após as 20 lavagens, segundo norma AATCC 183:2004	73
Gráfico 8 – Comparativo da avaliação do FPU dos tecidos sarja (amostra 02) com resinas Knittex MLF Novo e Rucostar EEE.....	74

LISTA DE ABREVIACÕES, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

AATCC	: <i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
ABNT	: Associação Brasileira de Normas Técnicas
AS/NZS	: <i>Australian/New Zealand Standard</i>
BS	: <i>British Standards</i>
CIE	: Comissão Internacional de Iluminação
CPTEC	: Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
DRX	: Difração de Raios X
EDS	: Espectroscopia de Energia Dispersiva
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
EN	: <i>European Standard</i>
FPU	: Fator de proteção UV
FTIR	: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HT	: High Temperature
INCA	: Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva
LCT	: Laboratório de Caracterização Tecnológica, USP, Brasil
MEV	: Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	: Microscopia Eletrônica de Transmissão
METV	: Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura
NBR	: Norma Brasileira
NPs	: Nanopartículas
Ne	: <i>Number English</i>
R:B	: Relação de Banho
s.m.t	Sobre a massa do tecido
SPF	: <i>Sun Protection Factor</i>
UPF	: <i>Ultraviolet Protection Factor</i>
UV	: Ultravioleta
UVA	: Ultravioleta A
UVB	: Ultravioleta B
UVC	: Ultravioleta C
UVR	: Radiação Ultravioleta
WOB	: <i>Without Optical Brightener</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Radiação solar	21
3.1.1	<i>Radiação ultravioleta</i>	21
3.1.2	<i>Tipos de radiação UV</i>	22
3.1.3	<i>Fatores que influenciam na radiação UV</i>	23
3.1.4	<i>Índice UV solar mundial</i>	25
3.2	Efeitos adversos da exposição da pele à radiação UV.....	26
3.2.1	<i>Incidências de casos de câncer de pele no Brasil</i>	28
3.3	Nanotecnologia e nanomateriais	29
3.3.1	<i>Nanotecnologia na indústria têxtil</i>	30
3.3.2	<i>Nanopartículas de ZnO e suas propriedades</i>	31
3.3.3	<i>Métodos para síntese de nanopartículas de ZnO</i>	32
3.3.4	<i>Mecanismo de reação da síntese de nanopartículas de ZnO</i>	33
3.3.5	<i>Técnicas de caracterização</i>	35
3.4	Fator de proteção de radiação UV dos tecidos	38
3.4.1	<i>Métodos para determinar o fator de proteção de radiação UV</i>	39
3.4.2	<i>Determinação do fator de proteção ultravioleta de um tecido</i>	39
3.4.3	<i>Normas técnicas para determinar o FPU de um tecido</i>	44
3.4.4	<i>Classificação de tecidos em função do FPU</i>	44
3.5	Processos de tingimento	45
3.5.1	<i>Parâmetros do processo de tingimento</i>	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1	Materiais	49
4.2	Síntese das nanopartículas de ZnO em sistema aberto	49
4.3	Síntese das nanopartículas de ZnO em sistema fechado	50
4.3.1	<i>Estudo e determinação do parâmetro de concentração para a síntese de nanopartículas de ZnO</i>	50
4.4	Caracterizações das nanopartículas de ZnO	51

4.4.1	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier</i>	51
4.4.2	<i>Difração de raios X</i>	52
4.4.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão por varredura</i>	52
4.5	Funcionalização do têxtil com nanopartículas de ZnO	52
4.6	Avaliação do fator de proteção UV do têxtil.....	53
4.7	Testes de resistência à lavagem do têxtil	54
4.8	Acabamento utilizando resinas comerciais.....	54
4.9	Caracterizações dos tecidos funcionalizados com nanopartículas de ZnO ...	55
4.9.1	<i>Difração de raios X</i>	55
4.9.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	55
4.9.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	55
4.10	Ensaio físicos do têxtil	56
4.10.1	<i>Determinação do título dos fios</i>	56
4.10.2	<i>Determinação da densidade dos fios</i>	56
4.10.3	<i>Resistência à tração dos tecidos – Método Grab test</i>	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
5.1	Síntese das nanopartículas de ZnO em sistema aberto	58
5.2	Síntese das nanopartículas de ZnO em sistema fechado	59
5.2.1	<i>Estudo e determinação do parâmetro de concentração para a síntese de nanopartículas de ZnO</i>	59
5.3	Caracterizações das nanopartículas de ZnO	62
5.3.1	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier</i>	62
5.3.2	<i>Difração de raios X</i>	64
5.3.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão por varredura</i>	65
5.4	Funcionalização do têxtil com nanopartículas de ZnO	67
5.5	Avaliação do fator de proteção UV do têxtil.....	68
5.6	Testes de resistência à lavagem do têxtil	69
5.7	Acabamento utilizando resinas comerciais.....	70
5.8	Caracterizações dos tecidos funcionalizados com nanopartículas de ZnO ...	74
5.8.1	<i>Difração de raios X</i>	74
5.8.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	75
5.8.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	79
5.9	Ensaio físicos do têxtil	81
5.9.1	<i>Determinação do título dos fios</i>	81

<i>5.9.2 Determinação da densidade dos fios</i>	82
<i>5.9.3 Resistência à tração dos tecidos – Método Grab test</i>	82
6 CONCLUSÃO	83
REFERÊNCIAS	84
APÊNDICE A – FICHAS TÉCNICAS DAS RESINAS TEXTEIS COMERCIAIS	98

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma ciência interdisciplinar, pois abrange campos da biologia, química, matemática, física, engenharia e medicina. O termo se refere ao desenho, criação ou mesmo manipulação de materiais e dispositivos nano-dimensionados em pelo menos uma de suas dimensões (LEITE; DA CUNHA; COSTA, 2018; RAMYA, 2014). A nanotecnologia vem sendo cada vez mais importante para sociedade e seu uso marcou o começo de uma nova era, ao mesmo tempo, é um desafio complexo com grandes sucessos científicos e tecnológicos que envolvem tanto a ciência teórica como a ciência experimental (DI SIA, 2017). A aplicação da nanotecnologia tem mostrado progressos em vários campos industriais como construção, transporte, energia, telecomunicações, medicina, têxtil, entre outros, permitindo produzir materiais avançados (CONTRERAS; RODRIGUEZ; TAHA-TIJERINA, 2017; GARIMELLA; ELTORAI, 2017).

No caso da indústria têxtil a demanda dos consumidores pela melhoria da aparência, funcionalidade e conectividade com a moda, promoveu a aplicação e pesquisa da nanotecnologia nos substratos têxteis. Além disso, permitiu criar novos métodos de fabricação que envolve a impregnação de partículas, revestimento por *spray*, desenho de fibras multifuncionais, entre outros (AFSHARI; MONTAZER, 2018; YETISEN et al., 2016). A nanotecnologia traz para a indústria têxtil multifuncionalidade e proporciona propriedades especiais como proteção UV, autolimpeza, repelência das manchas/água/insetos, anti-odor, propriedades antimicrobianas, entre outras (ATTIA et al., 2017; GOH; XU; MCCORMICK, 2014; MATOS et al., 2017). Estas propriedades multifuncionais têm grande potencial de aplicação na moda, esporte, decoração de casa, área militar, industrial, saúde, dispositivos médicos, comunicação, etc (HORNE, 2012; PATRA; GOUDA, 2013; YETISEN et al., 2016).

No Brasil a indústria têxtil representa a força produtiva de 33 mil empresas instaladas por todo seu território nacional e emprega 1,6 milhões de brasileiros de forma direta. Além disso, mais de 70% desses trabalhadores são mulheres, das quais muitas são chefes de família, o que demonstra que a indústria têxtil exerce um forte impacto social no país (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO, 2013). No ano 2014, a indústria têxtil brasileira movimentou cerca de R\$ 126 bilhões, o que é equivalente a 5,6% do valor total da produção da indústria de

transformação (INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL, 2015), representando 1,19% dos principais produtos exportados no Brasil (BRASIL MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS, 2017).

A China e outros países asiáticos, com a sua grande atividade manufatureira, têm a capacidade de suprir às necessidades de produtos de todo o mundo, tendo como principal vantagem os preços e custos baixos. Mas, estas vantagens da competição por baixo custo estão reduzindo devido ao aumento nos custos do trabalho, novas políticas de desenvolvimento, mudanças nos hábitos de consumidores (moda rápida – *fast fashion*) e tensões políticas (BRUNO, 2016). Em função disto, tornou-se fundamental desenvolver estratégias competitivas diferenciadas, baseadas no emprego da ciência e tecnologia como instrumentos relevantes aplicados em toda a cadeia de valor dos produtos têxteis e confeccionados (BRUNO, 2016; UK GOVERNMENT OFFICE FOR SCIENCE, 2013), com a finalidade de desenvolver novos produtos de maior valor agregado, tais como são os tecidos funcionalizados com nanopartículas de óxidos semicondutores.

Devido à localização geográfica do Brasil, dentro dos Trópicos de Câncer e Capricórnio, é permanentemente irradiado com luz solar durante todo o ano (Figura 1). A incidência dos raios solares é quase perpendicular o que favorece algumas aplicações solares como: aproveitamento da luz direta, fonte de calor e geração elétrica por processos fotovoltaicos (CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS, 2018; DIAS et al., 2017). Mas necessita, por outro lado, um cuidado redobrado da população que se encontra em constante exposição à radiação UV.

Figura 1 – Mapa solar de radiação do Brasil



Fonte: SOLARGIS (2018)

Pequenas doses de radiação UV são benéficas para o corpo humano já que contribuem com o desenvolvimento dos ossos e produção da vitamina D (WRIGHT; WELLER, 2015). Mas, uma exposição prolongada à radiação UV solar pode produzir efeitos agudos e crônicos na pele, olhos e no sistema imunológico. Por exemplo, as queimaduras solares e o bronzeado são os efeitos agudos mais conhecidos da exposição excessiva a radiação UV (MARZO-CASTILLEJO et al., 2016; YOUNG; CLAVEAU; ROSSI, 2017). A exposição solar é considerada há mais de um século como o principal fator de risco ambiental relacionado com o aparecimento do câncer de pele (ALTMAYER; HOFFMANN; STÜCKER, 1997; LUCAS et al., 2006; SHIH et al., 2017). O câncer de pele é a neoplasia maligna mais comum dos seres humanos, particularmente na população de pele branca, e cada ano apresentam-se mais de um milhão de casos novos no âmbito mundial (KONG et al., 2017; SIMÕES; SOUSA; PAIS, 2015). Este tipo de câncer pode se apresentar de três formas principais: melanoma, carcinoma basocelular e carcinoma espinocelular (ou epidermoide). Os carcinomas basocelular e epidermoide são também conhecidos como câncer de pele não melanoma, os tipos mais frequentes de câncer de pele para a população de pele clara. O câncer de pele melanoma é o que ocorre com menor frequência quando comparado aos demais tipos de tumores de pele (WRIGHT; WELLER, 2015).

No Brasil, a estimativa de câncer de pele para os anos 2018 - 2019 do tipo não melanoma é de 170 mil casos novos entre homens e mulheres. Este tipo de câncer torna-se mais frequente em homens das regiões, Sudeste, Sul e Nordeste e menos frequentes nas regiões Centro-Oeste e Norte. No caso das mulheres é frequente em todas as regiões anteriormente mencionadas. Quanto ao câncer melanoma, a letalidade é elevada, sua incidência é de 2.920 casos novos em homens e 3.340 em mulheres, sendo que as maiores taxas estimadas para ambos os sexos são encontradas na região Sul (INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA, 2018).

Em função dos dados apresentados, torna-se importante divulgar os riscos de exposição prolongada à radiação UV para a saúde e também as formas de proteção tais como a utilização de protetores solares, chapéus, óculos de sol e especialmente têxteis tecnológicos inovadores, que vem sendo desenvolvidos a partir da funcionalização com nanopartículas (NPs) de óxido de zinco (ZnO).

O ZnO é um óxido semicondutor já existente no meio ambiente, com energia de banda proibida de aproximadamente 3,2 eV que permite absorver a radiação UV e sua

biocompatibilidade permite sua aplicação na indústria cosmética e farmacêutica (BAJPAI; JADAUN; TIWARI, 2016; GOH; XU; MCCORMICK, 2014; MIRZAEI; DARROUDI, 2017).

Na pesquisa realizada por Prasad et al. (2016), é descrita a funcionalização de tecidos de 100% algodão com NPs de ZnO que foram sintetizadas *in situ* por dois processos diferentes, de *spray* e de simples imersão ou *dipping process*. Mediante estes processos em que se utilizavam soluções de nitrato de zinco 0,2 M e soluções de hidróxido de sódio a 0,2 e 0,4 M, obtiveram-se boas propriedades antimicrobianas com inibição do crescimento bacteriano maior de 98% e também, propriedades de proteção UV com um fator de proteção de 50+, para os tecidos antes e após 50 lavagens.

O presente trabalho de pesquisa foi similar ao desenvolvido por Prasad et al. (2016), mas tendo como principal diferencial a utilização do processo clássico de tingimento têxtil, processo de esgotamento, para a obtenção de tecidos de algodão funcionais por meio da síntese *in situ* no tecido de NPs de ZnO. Isto implica o emprego do equipamento *Hight Temperature* (HT) indispensável e existente em todas as indústrias de processos têxteis úmidos, além disso, oferece-se para as indústrias têxteis à possibilidade de produzir tecidos de algodão com maior valor agregado, sem a necessidade de investimento na aquisição de equipamentos sofisticados ou pouco comuns nas fábricas têxteis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho foi funcionalizar tecidos de algodão do tipo sarja de gramaturas 229,0 e 308,0 g/m² com nanopartículas de ZnO que foram sintetizadas *in situ* com a finalidade de produzir tecidos com propriedades de proteção à radiação UV.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnO pelo método de precipitação.
- Determinar as concentrações dos reagentes químicos que maximizem o rendimento da reação química na síntese de nanopartículas de ZnO.
- Funcionalizar tecidos sarja com nanopartículas de ZnO pelo processo de esgotamento têxtil usando o equipamento HT.
- Avaliar o fator de proteção UV e testar a resistência à lavagem dos têxteis segundo normas técnicas AATCC 183:2004 e AATCC 61:1996, respectivamente.
- Aplicar acabamentos de resinas têxteis comerciais sobre os tecidos pelo processo de impregnação usando o Foulard de impregnação.
- Caracterizar as nanopartículas de ZnO por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X e por microscopia eletrônica de transmissão por varredura.
- Caracterizar os tecidos com e sem nanopartículas de ZnO por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.
- Determinar a quantidade de nanopartículas de ZnO na superfície do tecido por análise termogravimétrica.
- Determinar as propriedades físicas dos tecidos com normas técnicas ABNT.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico consta uma revisão da literatura abordando sobre radiação solar e os efeitos adversos da exposição da pele à radiação ultravioleta, nanotecnologia e nanomateriais na indústria têxtil, propriedades e métodos de síntese das nanopartículas de óxido de zinco, métodos e normas técnicas para determinar o Fator de Proteção Ultravioleta dos tecidos e definição dos processos de tingimento têxtil.

3.1 Radiação solar

A radiação solar é o fluxo de energia emitida pela superfície do sol, proporcionada por reações nucleares que são produzidas no interior do sol, isso pela contínua transformação de hidrogênio em hélio (GARCÍA et al., 2012; PETELA, 2010). A radiação se transfere energeticamente por meio de ondas eletromagnéticas, estas ondas têm diferentes comprimentos, sendo o conjunto de todos os comprimentos o espectro eletromagnético e, o conjunto de comprimentos de ondas emitidas pelo Sol dentro da faixa do espectro eletromagnético pertence ao espectro solar (FU, 2015). Da energia emitida pelo sol, aproximadamente 50% encontram-se na faixa infravermelha (> 700 nm), perto de 40% e 10% na faixa visível (400 – 700 nm) e faixa ultravioleta (< 400 nm) respectivamente (BABATUNDE, 2012; FU, 2015; GARCÍA et al., 2012).

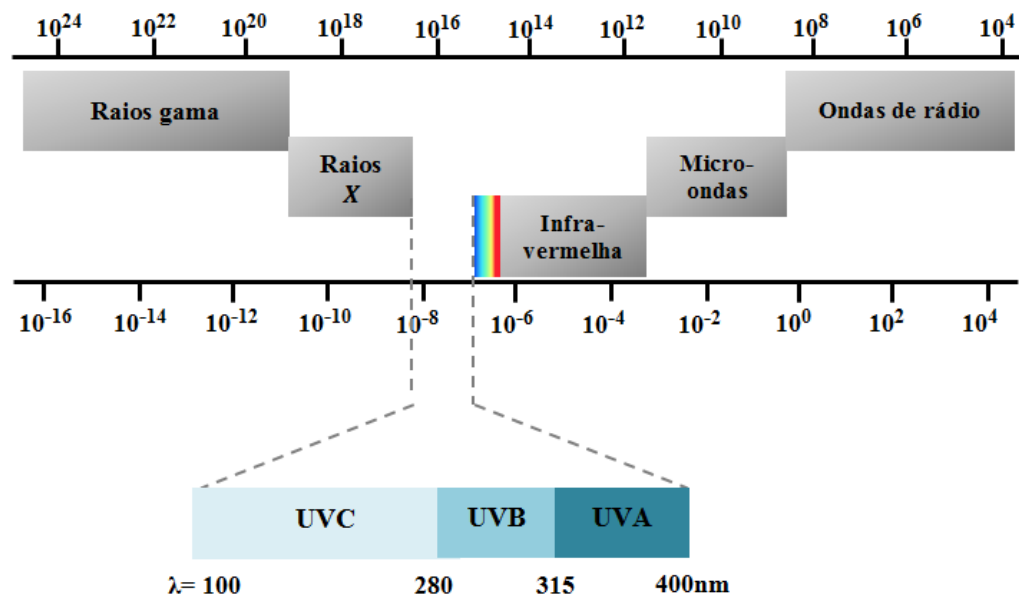
3.1.1 Radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta (UV) é parte da energia radiante que provem do sol e constituem a porção do espectro eletromagnético mais energético que incide na superfície da Terra (GONZÁLEZ-PÚMARIEGA; VERNHES TAMAYO; SÁNCHEZ-LAMAR, 2009). A Figura 2 ilustra o espectro eletromagnético e a faixa da radiação UV que tem comprimento de onda entre 100 a 400 nm, a qual está subdividida em três diferentes faixas de comprimento de onda propostas pelo Segundo Congresso Internacional da Luz em 1932 (LUCAS et al., 2006):

UVA (400 – 315 nm)

UVB (315 – 280 nm)

UVC (280 – 100 nm)

Figura 2 – Espectro eletromagnético

Fonte: PETRUCCI et al. (2011)

3.1.2 Tipos de radiação UV

Os tipos de radiação UV são:

a) UVC

São os raios mais curtos com comprimento de onda entre 100 a 280 nm. Este tipo de radiação não atinge à superfície terrestre devido à sua absorção completamente pelo oxigênio e ozônio da atmosfera. A radiação aproximadamente abaixo de 175 nm é absorvida pelo oxigênio da atmosfera e a radiação entre 175 a 290 nm é filtrada pela camada de ozônio, pelo vapor de água e dióxido de carbono (ALGABA, 2004; WIDEL et al., 2014).

b) UVB

São os raios de comprimento de onda curta, que vão desde 280 a 315 nm. A maior parte da radiação UVB é absorvida pela camada de ozônio, somente uns 5% atingem a superfície terrestre. Quanto maior é o comprimento de onda, ocorre uma diminuição exponencial da absorção da radiação por parte da camada de ozônio, esta

diminuição produz um rápido incremento na radiação que atinge à superfície terrestre (ALGABA, 2004; WATSON; HOLMAN; MAGUIRE-EISEN, 2016).

c) UVA

Esta radiação possui comprimentos de onda mais longos, que vai desde 315 a 400 nm. A radiação UVA é pouco absorvida pela camada de ozônio; aproximadamente uns 95% deste tipo de radiação emitida pelo sol atinge à superfície terrestre (ALGABA, 2004; WATSON; HOLMAN; MAGUIRE-EISEN, 2016).

3.1.3 Fatores que influenciam na radiação UV

A intensidade da radiação UV depende de alguns fatores como:

a) A latitude

Distância medida em graus ($^{\circ}$), minutos ($'$) e segundos ($''$) de qualquer ponto da superfície terrestre até a Linha do Equador. A distância será de 0° na Linha do Equador até 90° para os extremos Norte ou Sul. Se o ponto em análise estiver acima da Linha do Equador, sua latitude será norte e se estiver abaixo da Linha do Equador, será latitude sul; portanto, quanto mais perto da Linha do Equador, mais intensa é a radiação UV (BARRERA BASSOLS; PALMA RUIZ, 2012; CARVALHO; ARAÚJO, 2011).

b) A altitude

Distância de tipo vertical medida em metros desde o nível médio das águas do mar até um determinado ponto do planeta Terra. A altitude pode ser positiva (+) quando o ponto se encontra acima do nível do mar ou negativa (-) quando o ponto se encontra abaixo do nível do mar (BARRERA BASSOLS; PALMA RUIZ, 2012). Por conseguinte, em maior altitude aumenta a incidência da radiação UV (UTRILLAS et al., 2016).

c) A altura solar

Ângulo medido em graus ($^{\circ}$), formado entre o horizonte (plano tangente à Terra no lugar em que se encontra o observador) e a posição do sol (CARVALHO; ARAÚJO, 2011). Fora das zonas tropicais, a maior intensidade da radiação UV se dá quando o sol alcança sua altura máxima de 90° , em torno do meio-dia solar e as menores intensidades ao amanhecer e no ocaso, cuja altura do sol é 0° . Desta forma, a intensidade da radiação UV depende da hora do dia e época do ano (SANCHEZ; DELAPORTE, 2008).

d) O ozônio

O ozônio (O_3) é uma molécula composta por três átomos de oxigênio (O). A formação do ozônio estratosférico ocorre por fotodissociação do oxigênio molecular (O_2) em dois átomos de oxigênio. O oxigênio atômico reage rapidamente com o O_2 na presença de uma terceira molécula para formar o ozônio (BARRERA BASSOLS; PALMA RUIZ, 2012). O ozônio é o único elemento químico que absorve parte do comprimento de onda da radiação UV que podem atingir à superfície terrestre (CHRISTOPHERSON; BIRKELAND, 2015).

e) Reflexão do solo ou albedo

É a qualidade reflexiva, ou brilho intrínseco de uma superfície e está definido pela porcentagem de insolação que é refletida; o albedo para uma absorção total é 0% e para refletância total é 100% (CHRISTOPHERSON; BIRKELAND, 2015). O valor de reflexão para florestas está entre 10 a 20%, para neve fresca entre 80-95%, para areia seca de praia de 15% e para espuma da água do mar de 25% (CHRISTOPHERSON; BIRKELAND, 2015). Por conseguinte, a reflexão da radiação UV varia segundo os diferentes tipos de superfície sobre a qual incide.

f) A nebulosidade

É a quantidade de nuvens que cobre o céu; denomina-se nebulosidade total quando o céu está completamente coberto de nuvens e nebulosidade parcial quando parte da fração do céu está coberto (SANCHEZ; DELAPORTE, 2008). As nuvens mais

densas e escuras bloqueiam com maior eficiência a radiação UV do que as nuvens brancas, isso acontece principalmente porque as gotas de água e cristais de gelo que se formam nas nuvens refletem a radiação UV. No entanto, em uma nebulosidade total nem sempre há diminuição da radiação, pois quando nuvens cobrem a maior parte do céu, estas não necessariamente escondem o disco solar; então a radiação solar pode ser refletida pela superfície terrestre para o céu e ao mesmo tempo refletida pelas nuvens para a Terra, incrementando-se assim a intensidade da radiação na superfície terrestre (GARCÍA et al., 2012).

3.1.4 Índice UV solar mundial

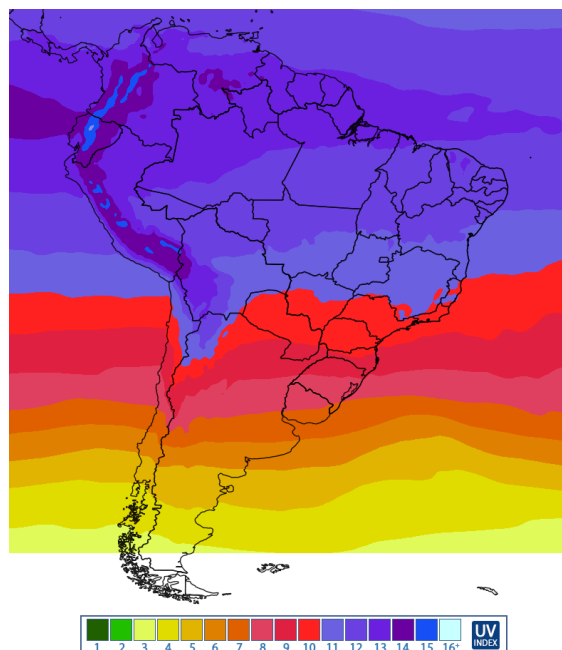
No ano de 1992, no Canadá foi introduzida a terminologia índice UV como resposta à preocupação pelo alarmante aumento da radiação UV, devido à diminuição da camada de ozônio. O termo foi adotado como indicador padrão dos níveis de radiação UV pela Organização Mundial de Meteorologia e a Organização Mundial da Saúde (OMS) em 1994. Além disso, o índice UV solar mundial (IUV) foi estabelecido como uma medida da intensidade da radiação UV na superfície terrestre e que é representada de forma simples com um só número (FIOLETOV; KERR; FERGUSON, 2010). Os valores do índice IUV se expressam como um valor superior à zero, sendo que, quanto maior o índice, maior é a probabilidade de lesões cutâneas e oculares, portanto menor o tempo necessário para que estas lesões apareçam (SIN et al., 2013). Na Tabela 1 observam-se as categorias de exposição solar segundo a OMS (SANCHEZ; DELAPORTE, 2008), e na Figura 3 apresenta-se um exemplo de previsão de radiação UV indicando os níveis de IUV máximo para América do Sul, fornecido pelo Centro de previsão de tempo e estudos climáticos do Brasil (CPTEC).

Tabela 1 – Categorias de exposição solar segundo o índice UV

Categorias de exposição	Índice UV
Baixa	<2
Moderada	3-5
Alta	6-7
Muito alta	8-10
Extremadamente alta	>11

Fonte: SANCHEZ; DELAPORTE (2008)

Figura 3 – Exemplo de previsão de radiação UV, mostrando os níveis de índice UV máximo para América do Sul



Fonte: CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS (2018)

3.2 Efeitos adversos da exposição da pele à radiação UV

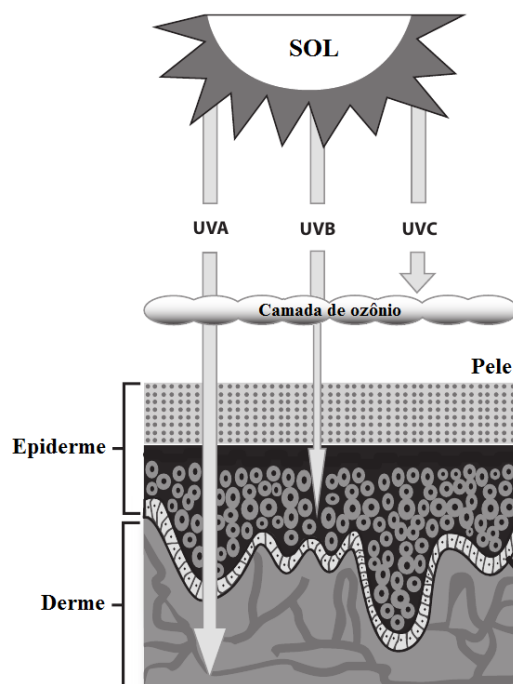
Nos últimos anos, aumentou-se o tempo em que os seres humanos passam ao ar livre fazendo atividades de lazer, como caminhadas, atletismo, natação, golfe, pesca e outros tipos de esportes, de modo que nossa pele está mais exposta à radiação solar, isso devido à mudança do estilo de vida moderno e os novos padrões estéticos (SILVA et al., 2016). Trabalhadores que desenvolvem suas atividades ao ar livre, como os agricultores, militares, carteiros, pescadores, trabalhadores de construção civil, entre outros, são vulneráveis ao câncer de pele porque recebem exposição da radiação UV durante longos períodos de tempo em suas atividades diárias, pois muitas vezes eles não têm como controlar o tempo de exposição ao sol (SAMANIEGO; FERREIRA; GAMEIRO, 2017).

A exposição ao sol em dose mínima apresenta efeitos benéficos para a saúde, porque contribui com desenvolvimento dos ossos, produção da vitamina D₃ (colecalciferol), que está envolvida no funcionamento do sistema imunológico e, além disso, é utilizada com fins terapêuticos para doenças de pele como vitiligo, dermatite atópica e outros. Aliás, a fototerapia com radiação UV em conjunto com alguns medicamentos incrementam a sensibilidade do paciente a radiação, melhorando assim determinadas doenças dermatológicas (BALOGH et al., 2011; ESMAT et al., 2016;

SAMANIEGO; FERREIRA; GAMEIRO, 2017). Por outro lado, uma exposição mais prolongada à radiação UV aumenta o risco de danos à pele (WRIGHT; WELLER, 2015).

Dos três tipos de radiação UV descritos anteriormente, a radiação UVC não atinge à superfície terrestre, portanto os tipos de radiação mais importantes e perigosos são UVA e UVB que estão diretamente relacionados com o desenvolvimento de doenças na pele. A radiação UVB tem efeitos só na epiderme e sua sobre-exposição pode gerar eritemas ou queimaduras solares, foto dermatoses, reativação de algumas doenças da pele como herpes assim como também problemas nos olhos como cataratas precoces e promover efeitos mais crônicos como o câncer de pele (BALOGH et al., 2011; WATSON; HOLMAN; MAGUIRE-EISEN, 2016). A radiação UVA penetra profundamente na epiderme e derme da pele; é o principal responsável pelo envelhecimento precoce da pele, afeta negativamente a elasticidade natural, agrava a foto dermatose, produz avermelhamento da melanina da epiderme, suprime algumas funções imunológicas, e também reduz as células de Langerhans e aumenta as células inflamatórias presentes na derme (WATSON; HOLMAN; MAGUIRE-EISEN, 2016). Na Figura 4, ilustra a profundidade de penetração da radiação UV na pele.

Figura 4 – Tipos de radiação UV e sua profundidade de penetração na pele



Fonte: WATSON; HOLMAN; MAGUIRE-EISEN (2016)

3.2.1 Incidências de casos de câncer de pele no Brasil

O câncer de pele é um problema de saúde mundial, particularmente em países de baixa e média renda. Estima-se para o ano de 2025 mais de 20 milhões de novos casos de câncer de pele anualmente (FERLAY et al., 2015). O câncer de pele é uma doença onde se encontram células cancerosas ou malignas nas camadas exteriores da pele e se apresenta sob duas formas:

a) Câncer de pele não melanoma

Tipo de câncer mais frequente e menos perigoso, a maioria deles pode ser tratada, geralmente com cirurgia ou por quimioterapia tópica ou radioterapia. Dentro dos cânceres de pele não melanoma têm os carcinomas basocelular e espinocelular (ou epidermoide) (SIMÕES; SOUSA; PAIS, 2015).

b) Câncer de pele melanoma

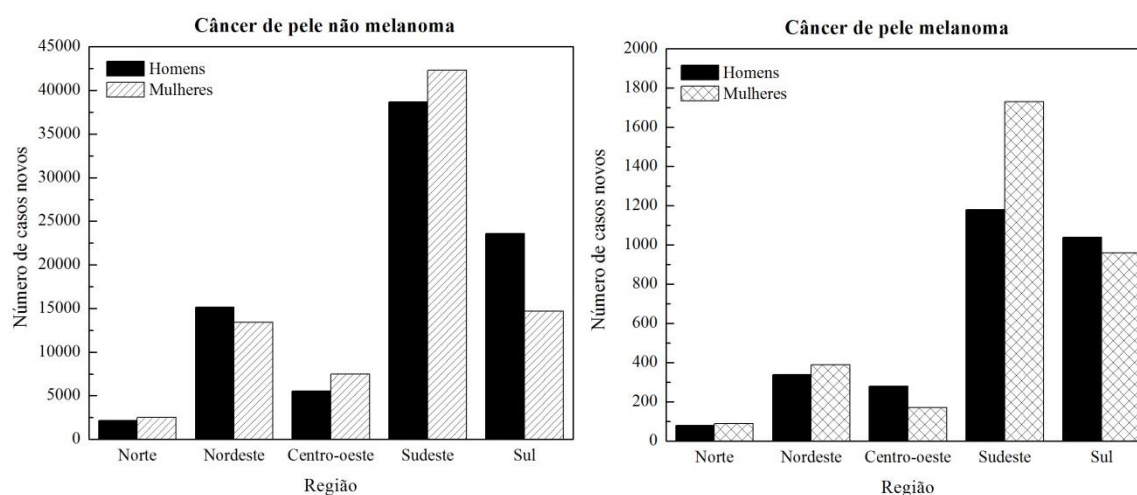
Tipo de câncer mais agressivo, o melanoma se origina nos melanócitos os quais produzem o pigmento melanina que é o responsável pela cor da pele, olho e cabelos. Os melanomas de extensão superficial são melanomas na sua primeira etapa de desenvolvimento e pode ser tratados com cirurgia, no entanto, quando o melanoma se estende para as camadas interiores da pele, a cirurgia é insuficiente e é preciso completar o tratamento com quimioterapia e radioterapia (SIMÕES; SOUSA; PAIS, 2015; WRIGHT; WELLER, 2015).

No Brasil, segundo o Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva, no ano 2015, teve-se 1.137 óbitos por câncer de pele não melanoma em homens e 821 nas mulheres e, para o câncer de pele melanoma foram de 1.012 óbitos em homens e 782 em mulheres. A quantidade de óbitos provocados entre os dois tipos de câncer são quase semelhantes, por isso, a importância de sua prevenção e diagnóstico em sua fase inicial. Adicionalmente, para o biênio 2018-2019 a estimativa de incidência de casos novos de câncer de pele do tipo não melanoma são de 85.170 em homens e 80.410 nas mulheres. Para o caso de câncer de pele melanoma, cuja letalidade é maior do que câncer de pele não melanoma, teve-se baixa estimativa de incidência, com 2.920 casos

em homens e 3.340 em mulheres (INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA, 2018).

O Gráfico 1 apresenta as estimativas do número de casos novos de câncer de pele em 2018, segundo sexo e localização primária no Brasil. Os casos novos de câncer de pele não melanoma, tem maior incidência nas regiões Sudeste, Sul, Nordeste do que as regiões Centro-Oeste e Norte para os homens e mulheres. Para o câncer de pele melanoma, a incidência de casos novos tem valores baixos, entretanto as maiores taxas estimadas em homens e mulheres encontram-se na região Sudeste (INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA, 2018).

Gráfico 1 – Estimativas para o ano de 2018 do número de casos novos de câncer de pele, segundo sexo e região



Fonte: INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA (2018)

Os dados apresentados no Gráfico 1: mostra a importância deste estudo para o desenvolvimento de novas tecnologias como por exemplo a nanotecnologia aplicado aos têxteis.

3.3 Nanotecnologia e nanomateriais

Segundo a Academia Real de Engenharia (2004), o termo nanociência é definido como o estudo de fenômenos e manipulação de materiais em escalas atômicas, moleculares e macromoleculares, onde as propriedades (mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas, óticas e estéticas) dos materiais diferem significativamente daquelas em

uma escala maior (DOLEZ, 2015; HORNE, 2012; SCHODEK; FERREIRA; ASHBY, 2009). A nanotecnologia se define como um ramo da engenharia que compreende a criação de objetos em dimensão inferior a 100 nm, atrás desta definição se tem uma visão da construção de objetos átomo por átomo, molécula por molécula pela auto-montagem ou por montadores moleculares (DOLEZ, 2015). O termo nano provém da palavra grega *dwarf* que é um prefixo e, se utiliza para qualquer unidade e representa a bilionésima parte dessa unidade, por exemplo, um nanômetro é a bilionésima parte de um metro, ou 10^{-9} metros (SCHODEK; FERREIRA; ASHBY, 2009).

Portanto, a nanotecnologia é uma tecnologia emergente que promete desencadear uma revolução tecnológica que pode impactar várias indústrias como farmacêutica, informática, comunicação, de alimentos, aeroespacial, têxtil, construção, mecânica, e entre outras (GARIMELLA; ELTORAI, 2017; HORNE, 2012). No entanto, junto com estas inovações tecnológicas, há também a necessidade de considerar os impactos dos nanomateriais sobre o meio ambiente e a saúde humana (DI SIA, 2017).

3.3.1 Nanotecnologia na indústria têxtil

A indústria têxtil foi considerada uma área tecnológica muito promissora por proporcionar uma ampla gama de aplicações da nanotecnologia. A nanotecnologia proporciona multifuncionalidade aos têxteis e propriedades especiais como ultra-hidrofobicidade, hidrofiliçidade, retardamento de chama, autolimpeza, propriedades antimicrobianas, proteção da radiação UV, etc., (MATOS et al., 2017; YETISEN et al., 2016). Estas novas propriedades podem ser adquiridas com emprego da nanotecnologia sem afetar o toque, odor e transpirabilidade do têxtil (BUSI et al., 2016). Deste modo, a nanotecnologia na indústria têxtil poder ser usada desde a manufatura das fibras ou fiados, modificando suas propriedades e atribuindo benefícios ao produto final (CHERIAN et al., 2011; GELLER, 2013), também pode ser usada nos processos de acabamento têxtil, para oferecer um toque macio, melhorar a textura da superfície, modificar propriedades estéticas e funcionais (KHANDUAL et al., 2015; SHAHEEN et al., 2015). Na Figura 5, mostra a aplicação da nanotecnologia em têxteis.

Figura 5 – Aplicação da nanotecnologia em têxteis



Fonte: YETISEN et al. (2016)

3.3.2 Nanopartículas de ZnO e suas propriedades

O uso de nanopartículas de zinco, titânio, cobre, prata, entre outros, permitiu obter nanomateriais com propriedades químicas, mecânicas e físicas superiores aos materiais em escala macrométrica (DOLEZ, 2015; MOSQUERA et al., 2015). O ZnO é um material semicondutor da família II-VI que pode se apresentar nas fases cristalinas hexagonal-wurtzita e cubica zinco-blenda, com energia de banda proibida de 3,22 eV e 3,32 eV, respectivamente, para uma temperatura de 77K. Em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, a fase hexagonal-wurtzita é mais estável termodinamicamente (BAJPAI; JADAUN; TIWARI, 2016; EL-NAHHAL et al., 2013; MONTENEGRO, 2013; YACOBI, 2004).

A nanopartícula de ZnO, como um semicondutor de energia de banda proibida ampla, pode absorver facilmente os raios UV. Devido esta propriedade, as nanopartículas de ZnO possuem várias aplicações como dispositivos eletrônicos, biosensores, agentes antimicrobianos, em cosméticos, etc. Além disso, as nanopartículas de ZnO também estão sendo pesquisadas por suas propriedades anticancerígenas e não

tóxicas (BISHT; RAYAMAJHI, 2016; LU et al., 2015; MARUTHUPANDY et al., 2017; SMIJS; PAVEL, 2011; VIJAYAKUMAR et al., 2016).

3.3.3 Métodos para síntese de nanopartículas de ZnO

Os métodos de síntese de nanopartículas podem se agrupar em duas categorias, uma abordagem “de cima para abaixo” (*top-down*) e outra “de baixo para cima” (*bottom-up*). Na abordagem “de cima para abaixo”, parte-se de um bloco sólido para obter-se nanoestruturas, pode-se dizer de macro para o nano; este enfoque pode envolver a moagem ou o desgaste, os métodos químicos e a técnica de evaporação-condensação do material de interesse sobre uma superfície determinada. A segunda abordagem, “de baixo para cima”, consiste na construção de estruturas nanométricas com tamanhos e características definidas a partir de átomos ou moléculas individuais que podem ser depositados sobre uma superfície e se auto-agruparem sobre esta (FERREIRA; RANGE, 2009; ZANELLA, 2012). Existem diversos métodos para a síntese de nanopartículas de ZnO por meio desta última abordagem, alguns deles são: o método sol-gel, método solvotermal e método de precipitação.

a) Método sol-gel

Sol-gel é um processo químico em fase úmido amplamente utilizado na ciência dos materiais. Este processo químico envolve uma solução (sol) que passa por uma transição denominada sol-gel. A transição sol-gel começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que se estendam por todo o sol. Quer dizer que durante essa transição o sol transforma-se em um material de fase dupla, composto por um corpo sólido ocupado por um solvente (gel), isto pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional (BRAGA et al., 2014; BRINKER; SCHERER, 2013).

b) Método solvotermal

No método solvotermal, tanto o solvente como o precursor são aquecidos em um recipiente fechado à temperatura acima do ponto de ebulição do solvente, gerando com

isso uma pressão superior à atmosférica. O objetivo deste método é conseguir uma melhor interação entre o solvente e precursor durante a síntese. O método solvotermal permite a síntese de nanomateriais com distribuição estreita do tamanho de partícula, isto é possível, porque neste método as etapas de nucleação e crescimento das partículas estão separadas, de forma que os núcleos de cristalização crescem de maneira homogênea (LAI et al., 2015).

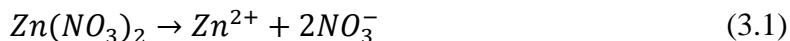
c) Método de precipitação

O método de precipitação permite a obtenção de nanopartículas à baixa temperatura em curto tempo, além disso, é rentável, escalável e para sua aplicação não se precisa de equipamentos complexos (CHEN; LIU; LU, 2008; RAOUFI, 2013). Neste método tanto o solvente como o precursor estão em meio aquoso e a reação química pode se realizar em recipiente fechado ou aberto com temperaturas que variam entre 25 a 100°C (SHARMA; GHOSE, 2015).

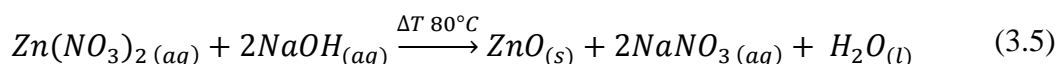
3.3.4 Mecanismo de reação da síntese de nanopartículas de ZnO

As nanopartículas de ZnO podem ser sintetizadas partindo de diferentes sais precursores como nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ou cloreto de zinco (ZnCl_2). Suntako (2015), em sua pesquisa, apresenta o efeito das nanopartículas de ZnO sintetizadas com nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH) pelo método de precipitação como um agente de ligação cruzada para a espuma de borracha de cloropreno e mostra a morfologia das nanopartículas de ZnO, que foram esféricas, com tamanho médio de 54,53nm. Barreto, Morales e Quintanilla (2013), avaliaram o efeito dos precursores químicos, temperatura, tempo de irradiação, potência de radiação de microondas e adição de aditivos sobre a morfologia das nanopartículas de ZnO, que foram obtidas pela técnica de microondas. Para a síntese das nanopartículas foram utilizados três diferentes precursores dos cátions de zinco (Zn^{+2}) como $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 . Além disso, foram utilizados três precursores dos ânions hidroxilo (OH^-) como NaOH, hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de amônia (NH_4OH).

Para a síntese das nanopartículas de ZnO partindo de $Zn(NO_3)_2$ e NaOH, pesquisadores propõem que as nanopartículas de ZnO se formam a partir da reação entre os Zn^{2+} e OH^- , como é mostrado nas equações 3.1 a 3.4:



A equação estequiométrica resultante é:



A equação 3.1, mostra a ionização do nitrato de zinco em meio aquoso em íons Zn^{2+} e íons nitrato (NO_3^-) (SUNTAKO, 2015). O NaOH é um eletrólito forte, isso significa que ele se ioniza completamente em meio aquoso em íons Na^+ e íons hidroxila (OH^-) (Equação 3.2) (PETRUCCI et al., 2011). É bem conhecido que os íons metálicos em soluções alcalinas estão rodeados por OH^- para formar unidades de hidróxidos metálicos $[M(OH)_x]$, tal como os íons Zn^{2+} ao reagir com os íons OH^- provenientes da solução aquosa de NaOH formam hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$) (Equação 3.3) (BARRETO; MORALES; QUINTANILLA, 2013; ESCOBEDO-MORALES et al., 2011). A equação 3.4, mostra a decomposição química do $Zn(OH)_2$ ao ser aquecido em ZnO (PRASAD et al., 2016).

a) **Rendimento da reação**

O rendimento teórico de uma reação é a quantidade de produto que formará se todo o reagente limitante for consumido durante a reação, é a quantidade máxima de produto que pode ser obtida. Este rendimento é calculado usando a equação química balanceada. O rendimento real é a quantidade de material que é realmente obtida no laboratório ou em uma planta química (PETRUCCI et al., 2011). Para determinar a eficiência de uma reação se utiliza a noção de rendimento percentual, sendo calculado pela equação 3.6:

$$\text{Rendimento percentual} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100\% \quad (3.6)$$

Na prática o rendimento real é normalmente menor do que o rendimento teórico, sendo o rendimento percentual menor que 100%. O rendimento pode ser menor que 100% pelos seguintes motivos: (1) Perda do produto durante a etapa de purificação, isto reduz o rendimento. (2) Os reagentes podem participar em outras reações, estas reações são chamadas de secundárias e os produtos obtidos não desejados são chamados de subprodutos, portanto o rendimento do produto principal se reduz. (3) A reação pode ser reversa, parte do produto principal pode gerar os reagentes de partida, desta forma o rendimento obtido é menor que 100%. Pode acontecer também que o rendimento seja maior que 100 por cento. Esta situação pode se apresentar quando o produto está umedecido pelo solvente, obtendo-se um produto úmido de maior massa, levando a uma superestimativa do rendimento. Outra possibilidade é que o produto possa estar contaminado com um reagente em excesso ou com algum subproduto, isto faz com que a massa seja maior e, portanto, o rendimento exceda os 100% (PETRUCCI et al., 2011).

3.3.5 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de transmissão por varredura estão descritas nos tópicos 3.3.5 (a - f).

a) Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho teve grande impulso com a modernização instrumental, que se deu após a utilização da transformada de Fourier na geração dos espectros (TOMA, 2016). A espectroscopia na região do infravermelho consiste na medição da radiação absorvida, transmitida ou refletida por uma amostra. Todos estes processos estão relacionados com transições entre os níveis energéticos vibracionais das moléculas e os sólidos que existem na amostra a ser analisada (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007). Para uma molécula no estado fundamental, o nível vibracional de menor energia corresponde a $v=0$ (v é o nível vibracional expresso por número

quântico). A absorção de fótons pode promover a molécula para um nível vibracional seguinte ($v=1$), dentro do mesmo estado eletrônico. Essa absorção pode ser registrada sob a forma de espectro vibracional, com frequências que caem na região do infravermelho (100 a 5000 cm^{-1}). Entretanto, as vibrações moleculares podem envolver grande variedade de ligações, em função dos átomos presentes, e também deslocamentos simples ou deformações angulares. Por tanto, os espectros vibracionais proporcionam uma impressão digital das moléculas e são usados rotineiramente para sua identificação (TOMA, 2016).

b) Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX é essencial na caracterização estrutural dos compostos e dos materiais. A primeira informação obtida com esta técnica é se a amostra é cristalina ou amorfa. Um material é amorfo quando há ausência de picos de difração. Os fundamentos desta técnica têm origem na reflexão da radiação eletromagnética pelos planos atômicos descritos pela lei de Bragg, mostrada na equação (3.7) (TOMA, 2016).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.7)$$

Nesta equação d é a distância entre os planos atômicos, θ é o ângulo de difração, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda utilizado na análise. Esta técnica permite estimar o tamanho dos domínios cristalinos (d), conforme a largura da banda de difração (b), medida no ângulo θ , na metade de sua altura, e expresso pela equação de Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{b \cos\theta} \quad (3.8)$$

Nessa equação, λ é o comprimento de onda da radiação, K é uma constante com valor geralmente próximo de 0,9 (TOMA, 2016). Portanto, as análises com raios X desempenham um papel mais importante em química inorgânica do que em orgânica, porque as moléculas e sólidos inorgânicos apresentam maior diversidade estrutural (CALLISTER, 2007). No caso das amostras policristalinas, o método de Rietveld é utilizado para refinar os cálculos teóricos, ajustando os parâmetros instrumentais, estruturais e morfológicos, com base em análise estatística, otimizando a concordância com os dados experimentais (CHEARY; COELHO, 1992; TOMA, 2016).

c) Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA é empregada para determinar as perdas de massa de uma substância em função da temperatura ou tempo sob uma atmosfera controlada, enquanto a substância se submete a uma variação de temperatura programada (HAINES, 2002; SALIM, 2005; THOMAS et al., 2017). Geralmente os instrumentos utilizados na termogravimetria constam de: (1) microbalança ou termobalança eletrônica com programador de temperatura. (2) forno, (3) sistema de gás de purga em atmosfera inerte ou reativa; e (4) sistema computadorizado para controle do instrumento e aquisição dos dados de perda de massa, temperatura e/ou tempo (BROWN, 2004; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2008; THOMAS et al., 2017).

d) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV permite observar superfícies dos materiais digitalizando-as com um feixe de elétrons focados (NGO et al., 2017). Para gerar imagens com resolução nanométrica, a microscopia eletrônica usa um feixe de elétrons no lugar da luz como é o caso da microscopia óptica, o uso de elétrons proporciona um recurso importante, já que permite ampliar a resolução da imagem até uma escala atômica. Os elétrons, quando incidem sobre um material, podem provocar a emissão de elétrons secundários e de elétrons Auger por ionização. O monitoramento dos elétrons secundários emitidos é feito pela MEV. Os microscópios eletrônicos possuem uma coluna, uma fonte de elétrons no topo, um sistema complexo de lentes magnéticas no centro, um porta-amostra e um detector no fim (TOMA, 2016).

e) Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O feixe de elétrons utilizado na microscopia eletrônica ao incidir em um material pode ser transmitido ou absorvido, e o monitoramento do feixe de elétrons transmitido é realizado pela MET (TOMA, 2016). Este feixe de elétrons, ao ser combinado através da lente objetiva do microscópio, traz informação interna do material como morfologia, estrutura cristalina, defeitos e entre outros. O TEM está composto por um sistema de iluminação encarregado de gerar o feixe de elétrons por emissão termiônica ou por emissão de campo, uma coluna que contém um sistema de lentes condensadoras,

objetivas, intermediárias e projetoras, um sistema de aquisição de informação, porta amostras e detectores externos (OLIVEROS, 2012).

f) Microscopia eletrônica de transmissão por varredura (METV)

A microscopia eletrônica de transmissão por varredura mistura os princípios da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como em MEV, a técnica de METV varre a amostra sem variação de inclinação com o feixe de elétrons incidente e focalizado, sua principal vantagem relação à MEV é a melhora da resolução espacial. Com em MET, o METV detecta principalmente os elétrons transmitidos, sua vantagens em relação à MET é o uso de outros sinais como elétrons secundários, raios X, elétrons dispersados e a perda de energia dos elétrons. O feixe que sai após a interação com a amostra é coletado por detectores especiais de campo claro, campo escuro anular e campo escuro anular de alto ângulo, que processam a informação para gerar a imagem ou obter informação composicional (MENDOZA OLIVEROS, 2012).

3.4 Fator de proteção de radiação UV dos tecidos

Para quantificar o grau de proteção de um elemento específico frente aos efeitos adversos da luz solar, determina-se o Fator de Proteção Solar - FPS. O FPS quantifica a proteção que um determinado produto é capaz de proporcionar, em termos de tempo de exposição, contra a queimadura solar se comparado à exposição desprotegida (OLIVEIRA et al., 2015; SCHALKA; REIS, 2011). Um ser humano exposto á radiação UV levaria 10 min para produzir um eritema na superfície da pele, então a aplicação de um produto com fator de proteção de 50 FPS, o tempo de exposição sem produzir um eritema seria de 500 minutos (SCHALKA; REIS, 2011).

No caso específico dos tecidos, o Fator de Proteção UV (FPU) é uma medida quantitativa da efetividade com que um tecido pode proteger a pele humana da radiação UV. O termo FPU ou UPF forma abreviada do inglês *Ultraviolet Protection Factor* foi amplamente adotado pela indústria têxtil e do vestuário no mundo todo para designar a capacidade protetora de um têxtil baseada em medições instrumentais e definida na norma Australiana/Nova Zelandesa (AS/NZS 4399:1996) (OLIVEIRA et al., 2015; SCOTT, 2005).

3.4.1 Métodos para determinar o fator de proteção de radiação UV

Os métodos para determinar a capacidade de proteção da radiação UV de um determinado material são *in vivo* ou *in vitro*.

a) *in vitro*

O método *in vitro* está baseado na medida da transmissão de radiação UV através do tecido têxtil ou creme, e quantifica-se por meio de um espectrofotômetro. Neste método não se requer pessoas, as medições podem se realizar facilmente e em pouco tempo, há maior reprodução dos valores entre os testes e o resultado não depende da observação visual de algum especialista nem o tipo de pele da pessoa (OLIVEIRA et al., 2015; PAN; SUN, 2011).

b) *in vivo*

O método *in vivo* consiste em aplicar uma camada de creme de espessura determinada ou uma amostra têxtil nas costas de uma pessoa, esta área de pele protegida e outra área de pele adjacente não protegida são irradiadas com uma lâmpada padrão de espectro parecido de luz solar, e posteriormente é medido o tempo de surgimento do avermelhamento da pele em ambos os casos. A desvantagem deste método é que precisa de um número considerável de pessoas, então o ensaio se faz menos acessível e menos reprodutível pela diferença entre as peles que existem, além da avaliação subjetiva da presença de eritema. Outra desvantagem é o uso do simulador solar, o que significa que o espectro solar reproduzido, só tem latitude, uma concentração específica de ozônio atmosférico e um só período de tempo no ano. Apesar destas desvantagens, o método *in vivo* é uma ferramenta útil para medir a resposta do corpo humano frente à radiação UV e para confirmar os valores de FPU obtidos pelo método *in vitro* (ALGABA, 2004; PAN; SUN, 2011; SCOTT, 2005).

3.4.2 Determinação do fator de proteção ultravioleta de um tecido

Os tecidos têxteis normalmente já oferecem certo grau de proteção à radiação UV, isso dependendo de vários fatores ou parâmetros como o tipo de fibra, a estrutura

do tecido, a cor do fio ou do tecido, a densidade dos fios, gramatura do tecido, entre outros. A determinação do FPU dos tecidos pelo método *in vitro* está baseada em irradiar a amostra do tecido com radiação UV, para depois, medir a quantidade de radiação que se transmitiu através do tecido. O FPU dos tecidos se calcula segundo a equação 3.9 (PAN; SUN, 2011):

$$FPU = \frac{\sum_{280\text{ nm}}^{400\text{ nm}} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{280\text{ nm}}^{400\text{ nm}} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda} \quad (3.9)$$

Sendo: E_{λ} , efetividade espectral eritematosa; S_{λ} , irradiância solar espectral; T_{λ} , transmitância espectral da amostra; $\Delta\lambda$, faixa de comprimento de onda em nm; λ , comprimento de onda em nm.

Segundo a equação 3.9, além da medida da transmissão da radiação UV através das amostras têxteis, existem outros fatores como a irradiância solar espectral e a efetividade espectral eritematosa que interferem na determinação do FPU.

a) Irradiância solar espectral (S_{λ})

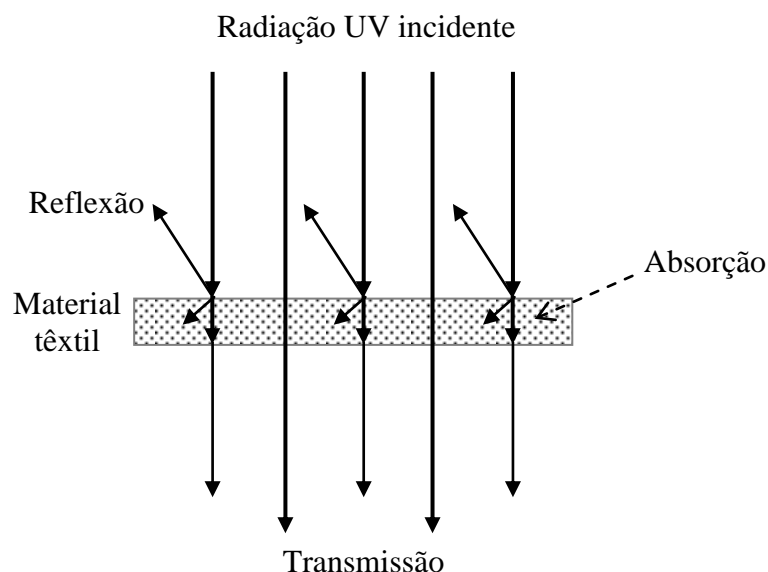
A irradiância solar espectral é uma função da quantidade de energia que atinge a superfície da terra por cada comprimento de onda, mede-se em termos de potência por unidade de área e por unidade de comprimento de onda ($\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$) (ANDRADE, 2007). Na equação de determinação do FPU dos tecidos (equação 3.9), a irradiância solar espectral é inclusa como um fator de correção da luz emitida pela lâmpada que simula condições reais da exposição à radiação solar. Este fator de correção tem valores padrão medido ao meio dia em Albuquerque, Novo México (EUA) no dia 3 de julho e em Melbourne (Austrália) no dia 17 de janeiro do ano 1990 (ALGABA, 2004; SCOTT, 2005).

b) Transmitância espectral da amostra (T_{λ})

Ao incidir sobre um tecido têxtil um raio de luz, parte desta radiação pode ser absorvida pela amostra, outra parte refletida e a parte restante transmitida, tal como se mostra na Figura 6. Por conseguinte, a transmitância espectral de um tecido se define

como a quantidade de radiação UV que se transmite através do mesmo. A transmissão da radiação UV pode ser direta, se passar diretamente pelos poros do tecido, em caso oposto, é transmissão difusa (ALGABA, 2004; KOZLOWSKI, 2012; SCHINDLER; HAUSER, 2004).

Figura 6 – Representação esquemática da reflexão, absorção e transmissão da radiação UV pelo tecido têxtil



Fonte: SCHINDLER; HAUSER (2004)

A capacidade de transmitância dos tecidos depende de vários parâmetros, como o tipo de fibra, espessura e estrutura do tecido, a porosidade, agentes fluorescentes de branqueamento, etc no entanto, ainda continuam sendo pesquisados. Segundo diversos autores (ROSHAN, 2015; KOZLOWSKI, 2012; KURSUN; OZCAN, 2010; ALGABA, 2004), os parâmetros dos têxteis que influenciam no valor do FPU são:

- **O tipo de fibra**

O tipo de fibra influencia nas suas propriedades de absorção UV em um comprimento de onda determinado. As fibras de algodão não tratadas, a seda natural, a poliamida e a fibra acrílica absorvem pequenas quantidades da radiação UV; as fibras de poliéster têm boa absorção da radiação UV para comprimentos de onda baixos, mas menor absorção para comprimento de onda alto; enquanto a fibra de lã possui boa absorção da radiação em todo espectro UV (ROSHAN, 2015).

- **Estrutura do tecido**

A porosidade vem determinada pelo título do fio, ligamento do tecido, densidade de fios de urdume e trama para os tecidos planos ou densidade de laçadas para os tecidos de malha. Portanto, quanto maior é a porosidade do tecido maior será a transmitância dele, mesmo se o tecido tiver sido confeccionado com fibras de excelente absorção a radiação UV (KOZLOWSKI, 2012).

- **Conteúdo de umidade**

O valor do FPU de um tecido molhado pode ser significativamente diferente do que o mesmo tecido seco. A presença da água nos espaços pequenos entre os fios que compõe o tecido reduz os efeitos de dispersão da luz, particularmente na região UV, portanto aumenta a transmissão da radiação através do tecido. Então quando estão molhados os tecidos têxteis diminuem o FPU (KURSUN; OZCAN, 2010).

- **Cor**

A absorção da radiação UV por parte dos corantes depende muito da estrutura química deles e da intensidade da cor, por exemplo, as cores escuras oferecem melhor proteção UV. O uso de branqueadores óticos pode influenciar na diminuição da transmitância do tecido, pois alguns absorvem a radiação no intervalo UV (ROSHAN, 2015).

- **Produtos de acabamento**

Existem vários produtos químicos de acabamento têxtil com propriedade de proteção UV, estes produtos podem ser aplicados pelo processo de esgotamento têxtil ou por impregnação em mistura com produtos amaciantes, hidrofóbicos, óleo repelentes ou com outro tipo de resinas (ROSHAN, 2015).

- **As lavagens**

Após as lavagens, a maioria de tecidos de algodão apresenta uma compactação de seu tamanho devido ao encolhimento que sofrem, diminuindo com isso a porosidade dando como resultado uma melhora na proteção UV (ALGABA, 2004).

c) Efetividade espectral eritematosa ($E\lambda$)

Este é o ultimo fator para calcular o FPU de materiais têxteis. A capacidade da radiação UV para produzir um eritema na pele depende do tipo de radiação que atinge a Terra. As radiações UV que atingem a terra são UVA e UVB, a sobre-exposição da radiação UVB de baixo comprimento produz danos severos a pele. Portanto, pode-se dizer que a ação da radiação UV sobre a pele pode ser expressa pela quantidade ponderada do efeito eritemal sobre a pele, quanto maior o valor de radiação UV mais prejudicial e vice e versa (ALGABA, 2004). A Comissão Internacional de Iluminação (CIE) propôs valores padrão para eritema relativa espectral nos diferentes comprimentos de onda do intervalo da radiação UV, na Tabela 2 apresentam-se os valores de eritema conforme AATCC 183:2004 (AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS, 2009).

Tabela 2 – Espectro de ação eritemal da CIE (CIE Publication 106/4 available from CIE National Committee of USA)

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

Fonte: AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS (2009)

3.4.3 Normas técnicas para determinar o FPU de um tecido

O estabelecimento de normas técnicas para avaliar a proteção UV dos tecidos mostra que há uma preocupação mundial com relação aos efeitos nocivos produzidos pela exposição contínua da pele à radiação solar.

A primeira norma constituída para a determinação da proteção dos tecidos mediante a radiação UV foi desenvolvida na Austrália e Nova Zelândia, esta norma é AS/NZS 4399:1996 *Sun protective clothing – Evaluation and classification*. Posteriormente, outros países fundamentados principalmente nas técnicas de medida *in vitro* da radiação UV estabeleceram diferentes normas, por exemplo, no Reino Unido a norma BS 7914:1998 *Method of test for penetration of erythemally weighted solar ultraviolet radiation through clothing fabrics*, nos Estados Unidos a *American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC)*, publicou no ano 1998 o método AATCC 183 *Transmittance of blocking of erythemally weighted ultraviolet radiation through fabrics* e na União Europeia se estabeleceu a norma EN 13758 dividida em duas partes, as quais são: EN 13758-1:2001 *Textiles - Solar UV protective properties - Part 1: Method of test for apparel fabrics* e EN 13758-2:2003 *Textiles - Solar UV protective properties - Part 2: Classification and marking of apparel* (PAN; SUN, 2011; SCOTT, 2005).

3.4.4 Classificação de tecidos em função do FPU

Algumas das normas técnicas relacionadas com proteção à radiação UV dos tecidos estabeleceram um sistema de classificação dos tecidos em função de suas propriedades protetoras quando expostas ao sol. Segundo a norma Austrália/Nova Zelândia existem três categorias de proteção UV dos tecidos apresentadas na Tabela 3 (ALGABA, 2004; ARPANSA, 2015).

Tabela 3 – Classificação de FPU e categorias de proteção dos tecidos segundo Norma AS/NZS 4399:1996

Classificação FPU	Categoria de proteção	% RUV bloqueado
15 – 24	Proteção boa	93,3 – 95,9
25 – 39	Proteção muito boa	96,0 – 97,4
40 – 50, 50+	Proteção excelente	Mais do que 97,5

Fonte: ARPANSA (2015)

3.5 Processos de tingimento

Nos processos de tingimento de fibras têxteis já se obteve avanços significativos, principalmente na fabricação de corantes e na físico-químico de sua aplicação. O processo de tingimento é separado em duas etapas. Uma etapa inclui o aspecto cinético que determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra, a velocidade de adsorção e difusão dentro dela, a influência da concentração de corante e eletrólitos, pH, temperatura e a relação de banho. A outra etapa é a termodinâmica, que estuda os fatores que motivam a fixação do corante na fibra e que são chamados de afinidade (SALEM, 2010). De forma geral pode se dizer que um corante se fixa em um substrato têxtil por alguns dos seguintes sistemas:

a) Transferência do corante desde o banho para a fibra por efeito da afinidade

O processo de esgotamento é um processo físico químico, onde o soluto de uma solução (banho de tingimento) se transfere ao material têxtil por afinidade ou por diferença de potencial químico; este processo engloba todos aqueles procedimentos que estão caracterizados por produzir-se uma diminuição da concentração do corante na solução (esgotamento) e um aumento da concentração do corante no material têxtil (CEGARRA, 1987; CLARK, 2011). Dentro dos processos por esgotamento, podem ser utilizados distintos tipos de equipamentos segundo o movimento existente entre o material têxtil e banho de tingimento, podem ser: a) equipamento com material têxtil parado e banho em movimento, b) equipamento com material têxtil em movimento e banho parado, c) equipamento com material têxtil e banho em movimento (SALEM, 2010).

b) Transferência conjunta do corante e o banho para a fibra por efeito de uma impregnação

Nestes tipos de processos o material têxtil se impregna em um banho que contém o corante, o qual pode ou não apresentar substantividade pela fibra no momento da impregnação, e depois por fontes de fixação se ligar à fibra. As relações de banho empregadas aqui estão entre 1,2 até 0,6 litros de banho de tingimento por quilograma de

material têxtil tingido. Para esse processo utiliza-se todos os tipos de equipamentos que operam por processos contínuos e semi-contínuos (CEGARRA, 1987; CLARK, 2011).

3.5.1 Parâmetros do processo de tingimento

a) Temperatura

A temperatura de um tingimento é muito importante para a correta montagem do corante. Diferenças de temperatura podem causar muitos problemas como a reprodutibilidade (SALEM, 2010).

b) Tempo

Cada tipo de corante e processo úmido de tingimento tem o seu tempo de tingimento, qualquer mudança pode gerar problemas como, fora de cor, falta de esgotamento do corante, redução do corante e entre outros (SALEM, 2010).

c) Relação de banho

A relação entre, a massa do material têxtil e o volume da solução de tingimento é conhecida como relação de banho (R:B). Segundo o tipo de corante utilizado a R:B influencia na capacidade de esgotamento dele (VILLEGAS, 2012).

d) Influência do álcali

Os álcalis são compostos que em dissolução aquosa se comporta como uma base forte. Na área têxtil, os álcalis usados são a soda cáustica, carbonato ou bicarbonato de sódio e suas misturas. A quantidade de álcali necessária em um tingimento depende da intensidade da tingimento e da proporção do banho (VILLEGAS, 2012).

e) pH

O valor de pH do banho de tingimento vai depender do tipo de corante utilizado. Por exemplo, para corantes reativos o pH recomendável é alcalino ou seja maior que 7,

para corantes dispersos o pH deve estar entre 4-5, pois se o pH foi muito alto pode acontecer menor esgotamento do corante durante o tingimento (SALEM, 2010).

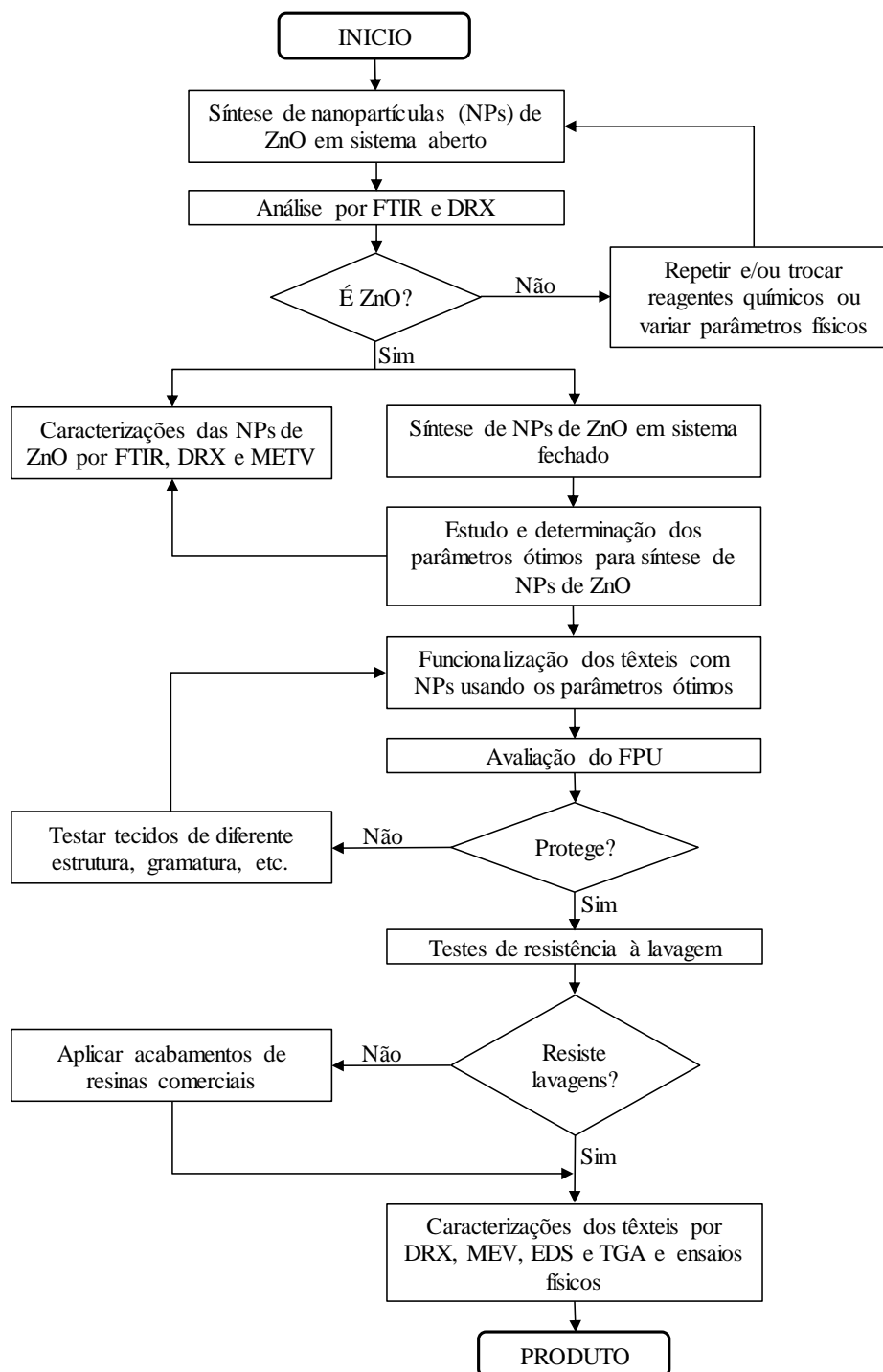
f) Eletrólito

Os eletrólitos geralmente usados no tingimento de substratos têxteis são o cloreto de sódio e sulfato de sódio. O uso de eletrólitos favorece a agregação dos íons de corante sobre a fibra. A adição destes produtos suprime a carga superficial elétrica da fibra e ajuda ao esgotamento do corante (CLARK, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico estão descritos os materiais e métodos empregados na pesquisa. A seguinte Figura 7 mostra um fluxograma completo do realizado no mestrado.

Figura 7 – Fluxograma de experimentos



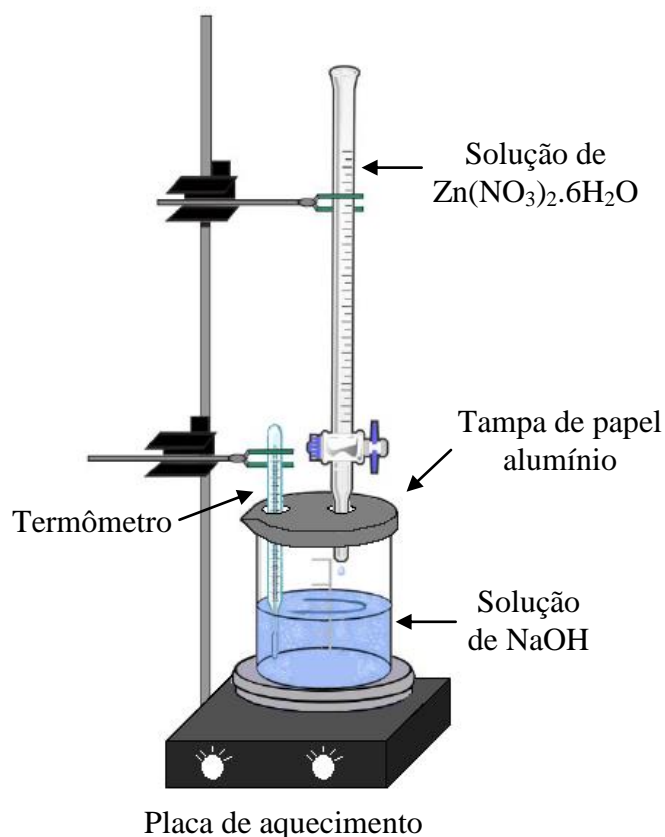
4.1 Materiais

Os produtos químicos utilizados na parte experimental foram de grau analítico. Nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH) da Sigma Aldrich, St. Louis USA. Os materiais utilizados para a obtenção dos têxteis com proteção à radiação UV foram dois tecidos plano de composição 100% algodão de estrutura tipo sarja com gramaturas de $229,0 \text{ g/m}^2$ (amostra 01) e $308,0 \text{ g/m}^2$ (amostra 02). Outros materiais como insumos químicos e equipamentos que foram utilizados neste estudo serão mencionados na descrição do trabalho.

4.2 Síntese das nanopartículas de ZnO em sistema aberto

A síntese experimental das NPs de ZnO, realizou-se pelo método de precipitação. Foram empregados 25 mL de soluções aquosas de 0,5 M de nitrato de zinco hexahidratado e de 1,0 M de hidróxido de sódio. A solução de hidróxido de sódio foi aquecida à temperatura de 90°C , após atingir esta temperatura foi efetuada a adição lentamente por gotejamento de uma solução nitrato de zinco utilizando uma bureta e sob agitação constante por um período de tempo de 30 min. Durante o gotejamento da solução de nitrato de zinco na solução alcalina houve a formação de um precipitado branco, para completar a reação química o sistema permaneceu em agitação por 2 horas, mantendo a temperatura a 90°C . Ao término do tempo, as partículas obtidas foram centrifugadas, lavadas três vezes com água destilada, secas a 80°C por 12 horas e finalmente calcinadas por 1 hora a 130°C e 150°C (LANJE et al., 2013; SUNTAKO, 2015). A Figura 8 mostra o esquema da síntese de NPs de ZnO pelo método de precipitação.

Figura 8 – Representação esquemática da síntese de NPs de ZnO em sistema aberto



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

4.3 Síntese das nanopartículas de ZnO em sistema fechado

Nesta etapa foi descrito o estudo realizado para determinar o parâmetro das concentrações de trabalho dos reagentes nitrato de zinco e hidróxido de sódio, para a síntese das NPs de ZnO.

4.3.1 Estudo e determinação do parâmetro de concentração para a síntese de nanopartículas de ZnO

Os estudos dos parâmetros de formação das NPs de ZnO foram realizados utilizando a metodologia descrita por Amézquita (2016) com adaptações. As NPs foram sintetizadas pelo método de precipitação, empregando o equipamento de tingimento têxtil HT da marca Mathis e, foi simulado condições de temperatura, pH, tempo e relação de banho de um processo de tingimento têxtil, mas sem a presença do tecido. A síntese das NPs consistiu na reação de 50 mL de uma solução de nitrato de zinco em

concentrações de 2 a 30% s.m.t. (sobre a massa do tecido) com 50 mL de uma solução de hidróxido de sódio em concentrações de 0,4 a 3,0 g/L (foi considerado uma massa de 5,0 g de tecido). As soluções preparadas foram adicionadas em frascos de aço de 150 mL e foram introduzidos na HT, a temperatura foi programada para 90°C, utilizando um gradiente de 3°C por minuto e permaneceu sob agitação de 40 rpm por um período de 30 minutos a 90°C (AMÉZQUITA, 2016). Após esse período o banho ficou em repouso por um tempo de 12 horas para garantir a precipitação total das nanopartículas que foram sintetizadas. Depois da precipitação, a parte líquida restante foi removida por decantação e as nanopartículas coletadas foram secas a 80°C por 20 horas e finalmente pesadas. Cada síntese de nanopartículas foi realizada em triplicada. Finalmente, o rendimento da reação química entre o nitrato de zinco e a soda cáustica foi calculado considerando a equação estequiométrica (3.5) e fórmula de rendimento percentual (3.6), descritas no tópico 3.3.4.

4.4 Caracterizações das nanopartículas de ZnO

A caracterização estrutural, de vibração molecular e morfológica das NPs de ZnO sintetizadas em sistema aberto e fechado foram realizadas utilizando os métodos de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de transmissão por varredura.

4.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Para a caracterização de vibração molecular foi por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizado um espectrofotômetro Spectrum One Parkin Elmer. Foram preparadas pastilhas contendo 100 mg de KBr previamente seca e 1,0 mg de NPs de ZnO, as pastilhas foram compactadas a uma pressão de 10 Kg f.cm⁻² sob vácuo. A pastilha de referência foi preparada contendo apenas KBr. Foram realizadas 32 varreduras na resolução de 4 cm⁻¹ no comprimento de onda entre 400 a 4000 cm⁻¹. Os ensaios foram realizados no Departamento de Biotecnologia da Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

4.4.2 Difração de raios X

A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX). As amostras em pó foram colocadas em porta amostras do equipamento. Utilizou-se um difratômetro de raios-X modelo X'Pert PRO PW 3040/00 da marca Philips com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), ângulo de incidência de 2θ com faixa de variação entre 5° a 90° . Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão por varredura

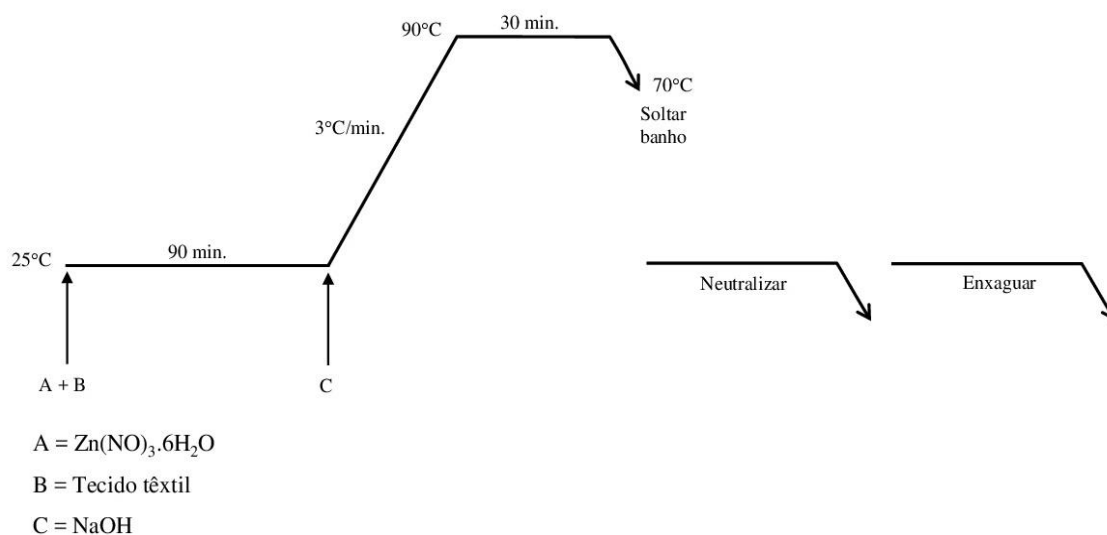
As amostras de NPs de ZnO foram caracterizadas quanto sua morfologia, por microscopia eletrônica de transmissão por varredura (METV). As amostras em pó foram dispersas em 2 mL de etanol e gotejadas em um suporte recoberto com carbono, seguidamente o etanol foi seco a temperatura ambiente. Para esta caracterização foi utilizado o microscópio HITACHI SU8230 do Centro de Física Aplicada e Tecnologia Avançada da Universidad Nacional Autónoma de México, México.

4.5 Funcionalização do têxtil com nanopartículas de ZnO

O método utilizado para a funcionalização do têxtil com as NPs de ZnO foi segundo o descrito por Amézquita (2016) com algumas modificações. Foram utilizadas duas amostras de tecidos planos tipo sarja, pronto para tingir, com gramaturas de 229,0 e 308,0 g/m^2 . Para garantir que o substrato têxtil estivesse livre de impurezas e com boa hidrofiliabilidade, os tecidos foram lavados com 2,0 g/L de detergente não iônico Goldpal BSI fornecido pela empresa Golden Technology, por 20 minutos a 98°C e logo a seguir foram lavados com água destilada a 60°C . No processo de funcionalização *in situ* dos têxteis foi utilizando as concentrações ótimas do nitrato de zinco (2, 5, 8 e 10% s.m.t. (sobre a massa do tecido)) e diferentes concentrações de hidróxido de sódio (0,7; 1,6; 2,5 e 3,0 g/L), determinadas no tópico 4.3.1. A funcionalização foi realizada por meio do processo de esgotamento fazendo uso do equipamento HT. Os banhos de esgotamento foram preparados utilizando uma relação de banho de 1:10 a partir da solução de nitrato de zinco. Uma amostra de 5,0 g de tecido plano foi adicionada em

cada frasco de aço de 150 mL que continha o banho de esgotamento previamente preparado. Os frascos foram fechados e introduzidos no equipamento HT que se manteve sob agitação por 90 minutos a temperatura ambiente. Ao término do tempo de 90 minutos foi feita a adição de 50 mL de uma solução de hidróxido de sódio aos frascos mudando a relação de banho para 1:20. Os frascos foram para o equipamento HT e a temperatura foi elevada para 90°C e permaneceu sob agitação durante 30 minutos, finalmente os tecidos foram neutralizados com 0,5 g/L de ácido acético, e foram lavados 3 vezes com água e secos a 80°C em rama. A curva de montagem do processo de funcionalização do têxtil encontra-se representada na Figura 9.

Figura 9 – Curva do processo funcionalização do têxtil



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

4.6 Avaliação do fator de proteção UV do têxtil

Para a avaliação do fator de proteção UV (FPU) dos tecidos têxteis foi utilizado o espectrofotômetro SPECTRONIC CAMSPEC modelo 550 UV-VIS e, o cálculo do FPU de cada amostra têxtil foi determinado com auxílio do software M550 *SPF Sun Protection factor measurement system*. A avaliação do FPU foi realizada segundo a norma técnica AATCC 183:2004. As amostras têxteis foram cortadas em tamanhos de 5,0 x 5,0 cm, e posteriormente colocadas na abertura da porta de transmissão da esfera de integração do espectrofotômetro que previamente foi calibrado. A primeira medida de transmissão da amostra foi realizada, posteriormente a amostra foi girada 45° e foi realizada a segunda medida. Após a segunda leitura a amostra foi novamente girada a

45° e a terceira medida foi realizada. As avaliações foram realizadas na Faculdade de Ciências da Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Peru, que dispõe deste tipo de equipamento.

4.7 Testes de resistência à lavagem do têxtil

A resistência aos ciclos de lavagem dos tecidos funcionalizados com as NPs de ZnO foram realizadas usando a norma técnica AATCC 61:1996 número de teste 1A com algumas adaptações. O procedimento consistiu em preparar inicialmente a solução de lavagem, dissolvendo 3,7 g de detergente sem branco ótico (WOB do termo em inglês *without optical brightener*) em um litro de água, em seguida as soluções preparadas foram transferidas para os frascos de aço de 500 mL de volume. Em cada frasco foram adicionados 10 esferas de aço para simular o atrito que ocorre durante os processos de lavagens, e a seguir foram introduzidas as amostras têxteis. Os frascos contendo a solução de detergente, as esferas de aço e a amostra têxtil foram levadas para a máquina de lavagem HT preaquecida a 40°C. A máquina HT foi ligada e mantida por 45 minutos a 40 rpm, a temperatura de 40°C. Ao final do processo de lavagens, as amostras têxteis foram enxaguadas três vezes com água destilada a $40 \pm 3^\circ\text{C}$ por períodos de 1 minuto e secadas na rama a temperatura de 70°C.

4.8 Acabamento utilizando resinas comerciais

A aplicação das resinas comerciais sobre os tecidos planos de tipo sarja sem NPs e dos tecidos funcionalizados com NPs de ZnO foi realizada segundo a ficha técnica dos fornecedores dos produtos, Knittex MLF Novo (acabamento resistente ao amarrotamento) e de Rucostar EEE (Acabamento hidrofóbico). As resinas foram aplicadas por meio do processo de impregnação utilizando o equipamento Foulard da marca Mathis, com pressão dos rolos de 1,5 bar e pick-up de 80%.

Para o produto Knittex MLF Novo o processo consistiu em passar o tecido no chassi que continha a solução de impregnação na concentração 60 g/L de resina e pH entre 8-10 para, em seguida, ser espremido entre os rolos do Foulard. Posteriormente o tecido foi seco a 120°C por 10 minutos e curado a 150°C por 4 minutos em rama. O mesmo procedimento foi utilizado para a resina Rucostar EEE, no entanto, utilizando

uma solução de impregnação de 50 g/L de resina, pH entre 2-5, a temperatura e o tempo de secagem foi de 120°C por 10 min., sendo a cura realizada a 140°C por 2 minutos.

4.9 Caracterizações dos tecidos funcionalizados com nanopartículas de ZnO

Os tecidos de algodão foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por análise termogravimétrica.

4.9.1 Difração de raios X

A caracterização estrutural dos tecidos com e sem NPs de ZnO foi realizada por DRX, utilizando um difratômetro de raios-X modelo D8 ENDEAVOR da marca Bruker com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,0541 \text{ \AA}$) de 40 kV e 40 mA, realizada na Faculdade de Ciências da Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Peru.

4.9.2 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica dos tecidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras têxteis foram colocadas em um suporte com fita de carbono e revestidas com platina por 170s. A amplitude utilizada para a análise foi de 3.000 a 40.000 vezes. Utilizou-se um microscópio Quanta 600 FEG da marca FEI do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

4.9.3 Análise termogravimétrica

A determinação da quantidade de NPs de ZnO presentes sobre o tecido sarja após o processo de funcionalização foi realizada por a análise termogravimétrica (TGA), empregando uma termobalança, modelo TGA-Q500 da marca TA Instruments, com atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram na faixa de temperatura de 25 a 950°C. Utilizou-se uma massa das amostras de tecidos sarja (amostra 02) com e sem funcionalização de NPs de ZnO de aproximadamente de

10 mg. As análises de TGA foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

4.10 Ensaaios físicos do têxtil

Os ensaios físicos dos tecidos com e sem funcionalização das NPs de ZnO foram avaliados conforme às metodologias de normas técnicas. Para realizar os ensaios as amostras têxteis foram condicionadas por 24 horas a temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $68 \pm 2\%$, para isso foi utilizado uma climatizadora modelo M250–RH da marca Mesdan S.p.a.

4.10.1 Determinação do título dos fios

O título dos fios dos tecidos foi determinado segundo a norma técnica ABNT NBR 13216:1994 com algumas modificações. Foram retirados dez fios de urdume e dez fios de trama com comprimento de 500 mm de cada amostra. Depois os fios foram acondicionados por 24 horas, para em seguida aplicar uma pequena tensão com a intenção de eliminar a ondulação do fio. Finalmente foram medidos e pesados os fios e calculados a média aritmética. Os resultados se expressaram no sistema inglês (Ne).

4.10.2 Determinação da densidade dos fios

A determinação da densidade dos fios dos tecidos foi realizada segundo a norma técnica ABNT NBR 10588:2015, o qual consistiu em contar a quantidade de fios existentes em 2,5 cm no sentido do urdume e trama das amostras condicionadas em umidade e temperatura específica, tal como foi descrito no tópico 4.10; para isso se fez uso de um conta-fios. Foram realizadas cinco contagens em cada sentido contendo series de fios diferentes. As médias aritméticas foram calculadas e os resultados expressos em números de fios por centímetro (fios/cm).

4.10.3 Resistência à tração dos tecidos – Método Grab test

Neste ensaio foi determinado a resistência à tração do tecido utilizando o método *grab test*, segundo a norma técnica ABNT NBR ISO 13934-2:2016 com alteração no

número dos corpos de prova. Foram preparados três corpos de prova, tanto na direção do urdume e da trama, as dimensões das amostras foram de 100 mm para largura e 150 mm para comprimento. Em cada corpo de prova foi desenhada uma linha a uma distância de 38 mm da borda, paralelamente aos fios de urdume ou trama. Os corpos de prova condicionadas em umidade e temperatura específica (Detalhada no tópico 4.10) foram presos entre as garras do dinamômetro Instron (Norwood, Massachusetts, USA), a distância entre as garras foi de 75 mm e a velocidade da garra móvel de 50 mm/m. Ao término de cada ensaio se registraram a força máxima em newtons dos corpos de prova em cada direção de tecido e finalmente as médias aritméticas foram calculadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico estão descritos e discutidos os resultados obtidos da síntese de nanopartículas (NPs) de ZnO em sistema aberto e sistema fechado e, as caracterizações estruturais, de vibração molecular e morfológicas das mesmas. Também são apresentados, os resultados da funcionalização *in situ* dos tecidos têxteis com as NPs de ZnO, a avaliação do fator de proteção UV, análises de resistência à lavagem e as caracterizações dos tecidos, assim como também os ensaios físicos dos mesmos.

5.1 Síntese das nanopartículas de ZnO em sistema aberto

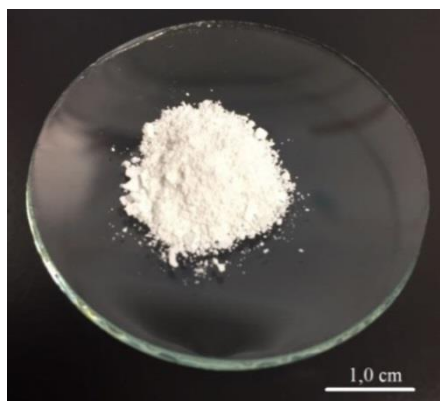
A reação química entre o nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH) produziu NPs de ZnO. A nomenclatura das amostras de ZnO obtidas em sistema aberto que foram secas a 80°C e depois calcinadas a 130 e 150° é mostrada na Tabela 4. As 03 amostras de NPs de ZnO apresentaram um aspecto de pó e com uma coloração branca. A Figura 10 mostra 2 g das NPs de ZnO calcinada a 130°C (NSA-2) e que foram colocadas sobre um vidro de relógio de 5 cm de diâmetro.

Tabela 4 – Nomenclatura de nanopartículas de ZnO obtidos em sistema aberto

Amostra de NPs de ZnO	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	NaOH (M)	Temp. secagem/ calcinação ($^\circ\text{C}$)
NSA-1			80/--
NSA-2	0,5	1,0	80/130
NSA-3			80/150

Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

Figura 10 – Nanopartículas de ZnO obtidas em sistema aberto (amostra NSA-2)



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

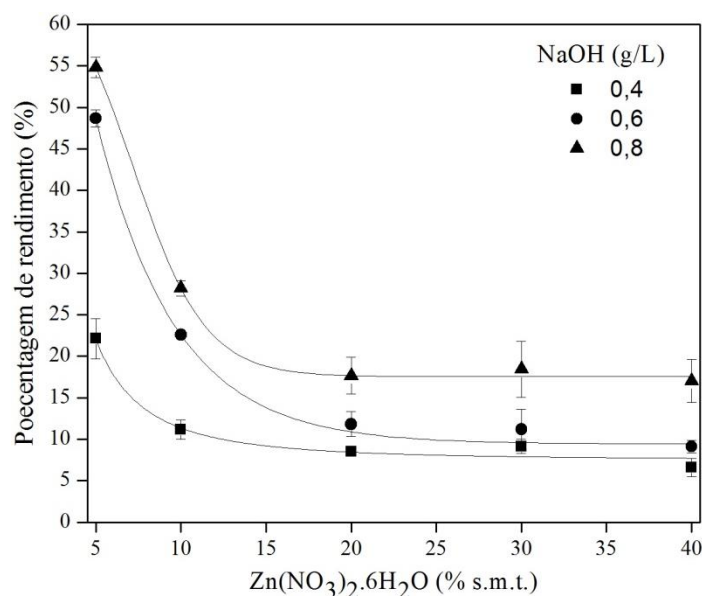
5.2 Síntese das nanopartículas de ZnO em sistema fechado

Os resultados obtidos no estudo do parâmetro de concentração dos reagentes químicos, nitrato de zinco e hidróxido de sódio, para a síntese das NPs de ZnO em sistema fechado usando o equipamento HT, serão detalhados no tópico 5.2.1.

5.2.1 Estudo e determinação do parâmetro de concentração para a síntese de nanopartículas de ZnO

O Gráfico 2 mostra o rendimento percentual da reação química entre 0,4; 0,6 e 0,8 g/L de NaOH com 5, 10, 20, 30 e 40% s.m.t. (sobre a massa do tecido) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que foram obtidos em sistema fechado. Os estudos revelaram que o rendimento da reação química diminuiu rapidamente em função do aumento da quantidade de nitrato de zinco, até o valor de 20% s.m.t. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os rendimentos obtidos em 20% s.m.t de nitrato de zinco foram de 8, 12 e 18% para 0,4; 0,6 e 0,8 g/L de NaOH, respectivamente. Após este ponto, o rendimento percentual permaneceu relativamente constante para concentrações de nitrato de zinco acima de 20%. O comportamento descrito anteriormente para os baixos rendimentos percentuais para todas as sínteses de nanopartículas pode ser atribuído ao fato do hidróxido de sódio ser o reagente limitante (determinado da Equação 3.5, tópico 3.3.4). Este reagente consome-se mais rapidamente do que o nitrato de zinco, isto devido ao cumprimento da Lei de Proust ou Lei das proporções constantes ou definidas, que indica que cada composto químico possui proporções fixas e constantes em massa dos elementos constituintes (LAW, 2017). Isto implica que, o consumo total do reagente limitante, limitará a produção de NPs de ZnO e, por conseguinte, o aumento do rendimento percentual da reação química. Por outro lado, pode-se observar que, os maiores rendimentos da reação foram na faixa de 5 a 10% s.m.t. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para as três concentrações de NaOH estudadas, especialmente para a concentração de 0,8 g/L de NaOH.

Gráfico 2 – Rendimento percentual da reação entre 0,4; 0,6 e 0,8 g/L de NaOH com 5, 10, 20, 30 e 40% s.m.t. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

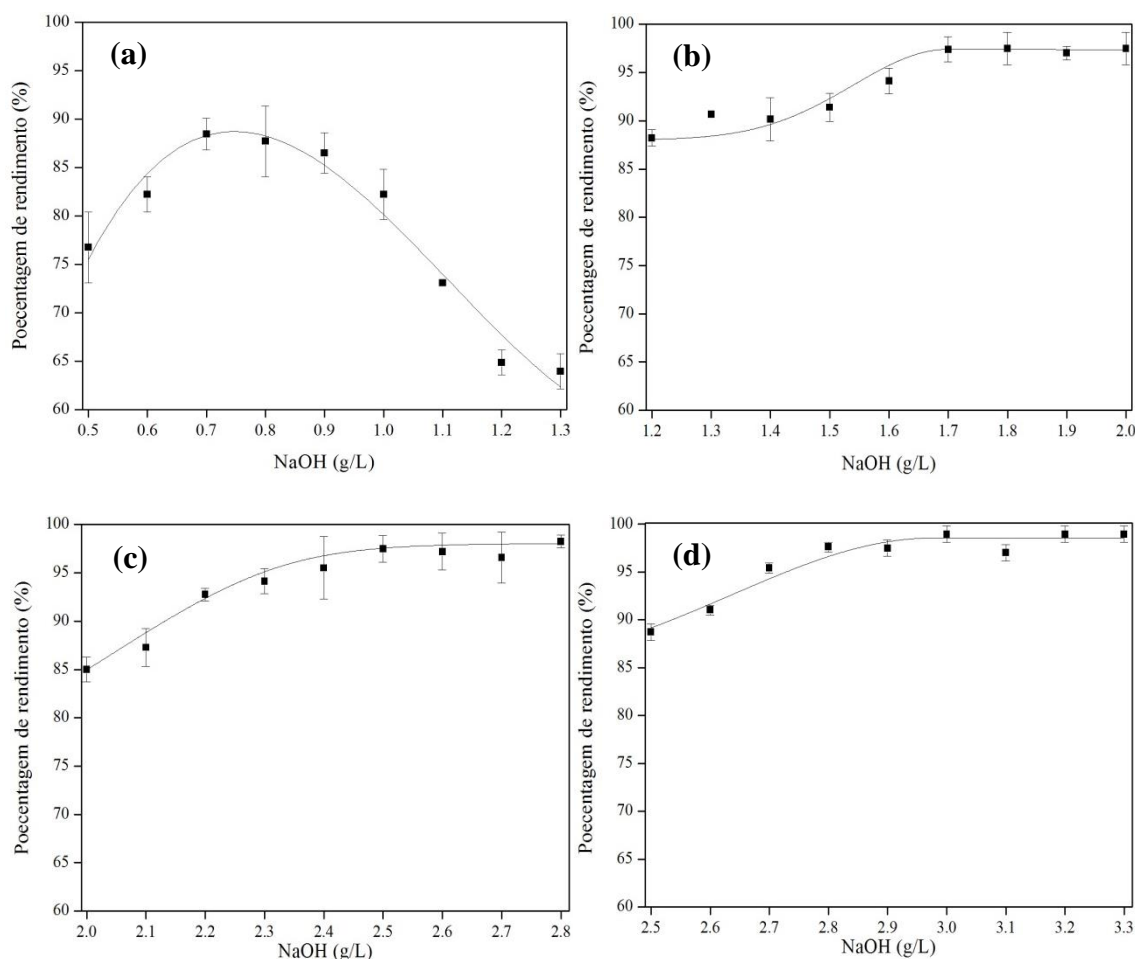
Em função destes resultados, novos experimentos foram propostos para verificar os efeitos da concentração do reagente limitante na porcentagem de rendimento. Realizou-se novamente uma série de reações químicas, mantendo constantes as concentrações de nitrato de zinco em valores de 2, 5, 8 e 10% s.m.t., tal como se observa no Gráfico 3.

No Gráfico 3a observa-se a curva de rendimento da reação química entre 2% s.m.t. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando uma concentração de NaOH variando de 0,5 a 1,3 g/L. Neste gráfico podemos observar que à medida que se aumentou a concentração de hidróxido de sódio de 0,5 a 0,7 g/L, teve-se um notável aumento no rendimento da reação, atingindo um valor máximo de 88,46%. Por outro lado, com o contínuo aumento da concentração de hidróxido de sódio, os rendimentos começaram a diminuir, produzindo porcentagens de rendimento da ordem de 63,97% para 1,3 g/L de NaOH. Esta diminuição do rendimento pode estar associada ao excesso da quantidade de hidróxido de sódio na reação, o qual produz, como resultado de uma reação química secundária, e nitrato de sódio aquoso ($\text{NaNO}_3(\text{aq})$) do que ZnO sólido. Os gráficos 3b, 3c e 3d mostram os resultados do rendimento da reação química de 5, 8 e 10% s.m.t. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 1,2-2,0; 2,0-2,8 e 2,4-3,3 g/L de NaOH, respectivamente. Pode-se ver que os rendimentos das reações aumentaram gradualmente em função da concentração de hidróxido de sódio, atingindo porcentagens de rendimento de 97,38 (Gráfico 3b); 97,48 (Gráfico 3c) e 98,94 (Gráfico 3d) para 1,7; 2,5 e 3,0 g/L de NaOH,

respectivamente. A partir destas concentrações de hidróxido de sódio, os rendimentos das três concentrações de nitrato de zinco analisadas, permaneceram constantes.

Portanto, nos estudos realizados do parâmetro de concentração dos reagentes químicos para a síntese de NPs de ZnO em sistema fechado, obtiveram-se os rendimentos máximos de 88,46; 97,38; 97,48 e 98,94% para a reação química, entre as concentrações de 2, 5, 8 e 10% s.m.t. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 0,7; 1,7; 2,5 e 3,0 g/L de NaOH, respectivamente. A nomenclatura destas NPs de ZnO são mostrados na Tabela 5.

Gráfico 3 – Porcentagem de rendimento da reação entre: (a) 2%, (b) 5%, (c) 8% e (d) 10% s.m.t. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 0,5 a 3,3g/L de NaOH



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

Tabela 5 – Nomenclatura de nanopartículas de ZnO obtidos em sistema fechado

Amostra de NPs de ZnO	Zn(NO₃)₂.6H₂O (% s.m.t.)	NaOH (g/L)	Porcentagem de rendimento (%)
NSF-1	2,0	0,7	88,46
NSF-2	5,0	1,7	97,38
NSF-3	8,0	2,5	97,48
NSF-4	10,0	3,0	98,94

Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

5.3 Caracterizações das nanopartículas de ZnO

Os resultados das caracterizações de vibração molecular, estrutural e morfológica das NPs de ZnO obtidas em sistema aberto e sistema fechado serão mostrados nos tópicos 5.3.1 - 5.3.3.

5.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

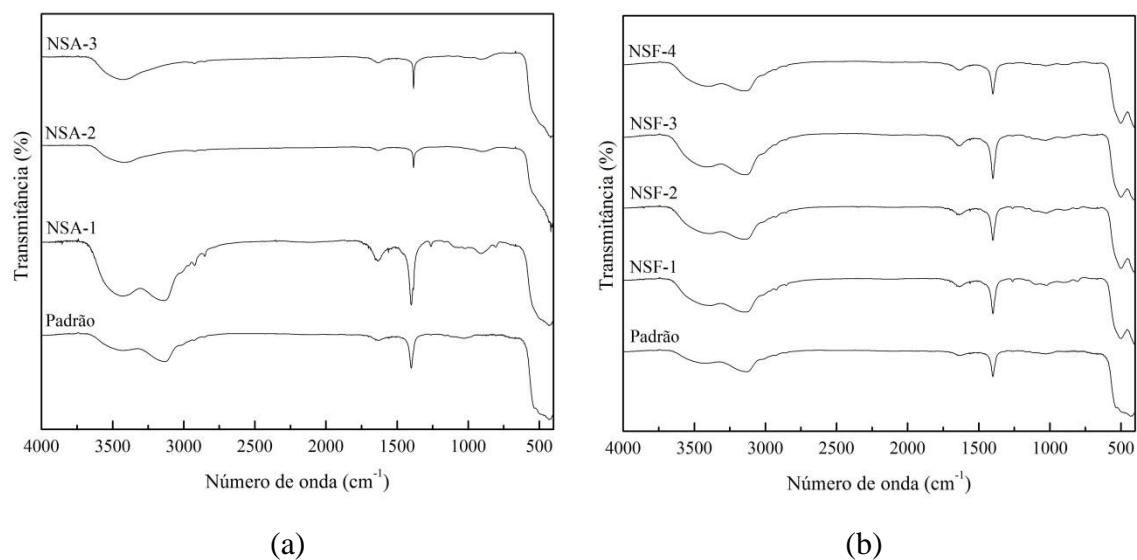
A Figura 11 mostra os espectros de FTIR das partículas de ZnO adquiridas da empresa Sigma Aldrich, St. Louis USA (amostra padrão), das NPs de ZnO sintetizadas em sistema aberto (NSA-1, NSA-2 e NSA-3) e das amostras de NPs de ZnO sintetizadas em sistema fechado (NSF-1, NSF-2, NSF-3 e NSF-4).

Os espectros da amostra padrão de ZnO das Figuras 11a e 11b mostram amplas bandas na região de 3000 - 3700 cm⁻¹ e bandas cerca da região de 1633 cm⁻¹ e 1384 cm⁻¹, que são correspondentes ao modo de vibração de estiramento e modo de vibração de deformação das ligações O-H das moléculas de água absorvida, respectivamente (SHARMA; GHOSE, 2015; SUNTAKO, 2015). Estas bandas também aparecem nos espectros da Figura 11a, pertencentes às amostras obtidas a 80°C (NSA-1) e as amostras calcinadas a 130°C (NSA-2) e 150°C (NSA-3), as quais decrescem gradualmente com aumento da temperatura, indicando assim a evaporação das moléculas de água absorvidas. No entanto, a banda de absorção em 1384 cm⁻¹ após a aplicação da temperatura, especialmente a 150°C (amostra NSA-3), não reduziu tanto como a banda na região de 1633 cm⁻¹, ao contrário se reduziu e converteu em uma banda mais aguda e estreita; este comportamento poderia estar relacionado ao modo de vibração de estiramento do íon nitrato (NO₃⁻) gerado pela presença de algum remanescente de Zn(NO₃)₂.6H₂O ou presença de NaNO₃ obtido na reação química (JAPIC et al., 2014;

WANG et al., 2018). Finalmente, foi observada em todos os espectros da Figura 11a, a banda de absorção, característica ao modo de vibração de estiramento da ligação Zn-O no intervalo de $500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (LANJE et al., 2013; MARUTHUPANDY et al., 2017; SUNTAKO, 2015), além disso, pode-se ver que esta banda do Zn-O se torna mais aguda e definida com o aumento da temperatura.

No caso da Figura 11b, todos os espectros das amostras NSF-1, NSF-2, NSF-3 e NSF-4, mostraram bandas de absorção nos número de onda de $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, 1633 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} e 500 cm^{-1} que são as mesmas bandas apresentadas na Figura 11a. Além disso, estes mesmos espectros são muito semelhantes ao padrão é dizer são mais estáveis. Com estes resultados se evidencia que as NPs de ZnO sintetizadas, tanto em sistema aberto como em sistema fechado, possuem similares características vibracionais; podendo-se garantir que as nanopartículas presentes nos tecidos após a funcionalização serão de ZnO com alguns remanescentes do produtos químicos utilizados.

Figura 11 – Espectros FTIR das partículas padrão e das nanopartículas de ZnO sintetizadas em: (a) Sistema aberto e (b) sistema fechado.



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

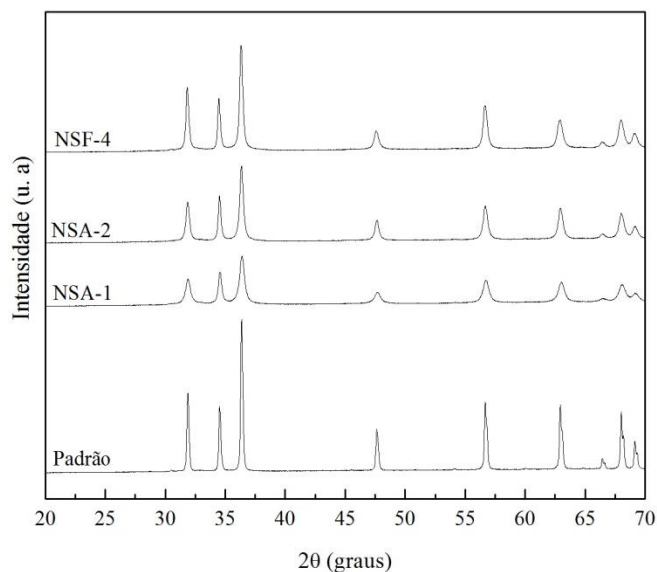
Para as seguintes caracterizações de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão por varredura (METV) foram selecionadas duas amostras de NPs de ZnO sintetizadas em sistema aberto (NSA-1 e NSA-2) e uma amostra do sistema fechado (NSF-4), esta ultima foi selecionada por sua alto porcentagem de rendimento de reação.

5.3.2 Difração de raios X

A Figura 12 mostra os padrões de difração de raios X das partículas de ZnO obtidas da empresa Sigma Aldrich, St. Louis USA (amostra padrão), e das NPs de ZnO sintetizadas em sistema aberto (NSA-1 e NSA-2) e sistema fechado (NSF-4).

Pode-se observar que, tanto para a amostra padrão de ZnO como para as NPs de ZnO sintetizadas na pesquisa, os difratogramas mostram picos característicos da estrutura hexagonal wurtzite, isto segundo a ficha N° 36-1451 da base de dados dos padrões difratométricos disponibilizados pelo ICDD (International Center of Diffraction Data). Os planos cristalinos correspondentes as NPs de ZnO sintetizadas foram (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201) (RAOUFI, 2013; SHARMA; GHOSE, 2015). O tamanho do domínio cristalino das NPs de ZnO foi estimado com a fórmula de Scherrer (Equação 3.8, tópico 3.3.5), obtendo valores de 15 nm e 23 nm para as nanopartículas sintetizadas em sistema aberto, amostras NSA-1 e NSA-2, respectivamente. Para a amostra seca a 80°C (NSA-1), se observa que a base dos picos foi mais larga, isto denota um tamanho cristalino menor, mas com um aumento da temperatura até 130°C (NSA-2), os picos se tornaram mais intensos e estreitos. Por conseguinte, as nanopartículas adquiriram um maior tamanho cristalino, tal como se reportou anteriormente. Finalmente, para a amostra de NPs de ZnO sintetizadas em sistema fechado (NSF-4), o tamanho do domínio cristalino foi de 25 nm, cujos picos obtidos foram mais estreitos e intensos do que os picos das NPs de ZnO sintetizadas em sistema aberto, que indica o aumento do tamanho do cristal.

Figura 12 – Difratoogramas de raios X das partículas padrão e das nanopartículas de ZnO sintetizadas em sistema aberto e fechado

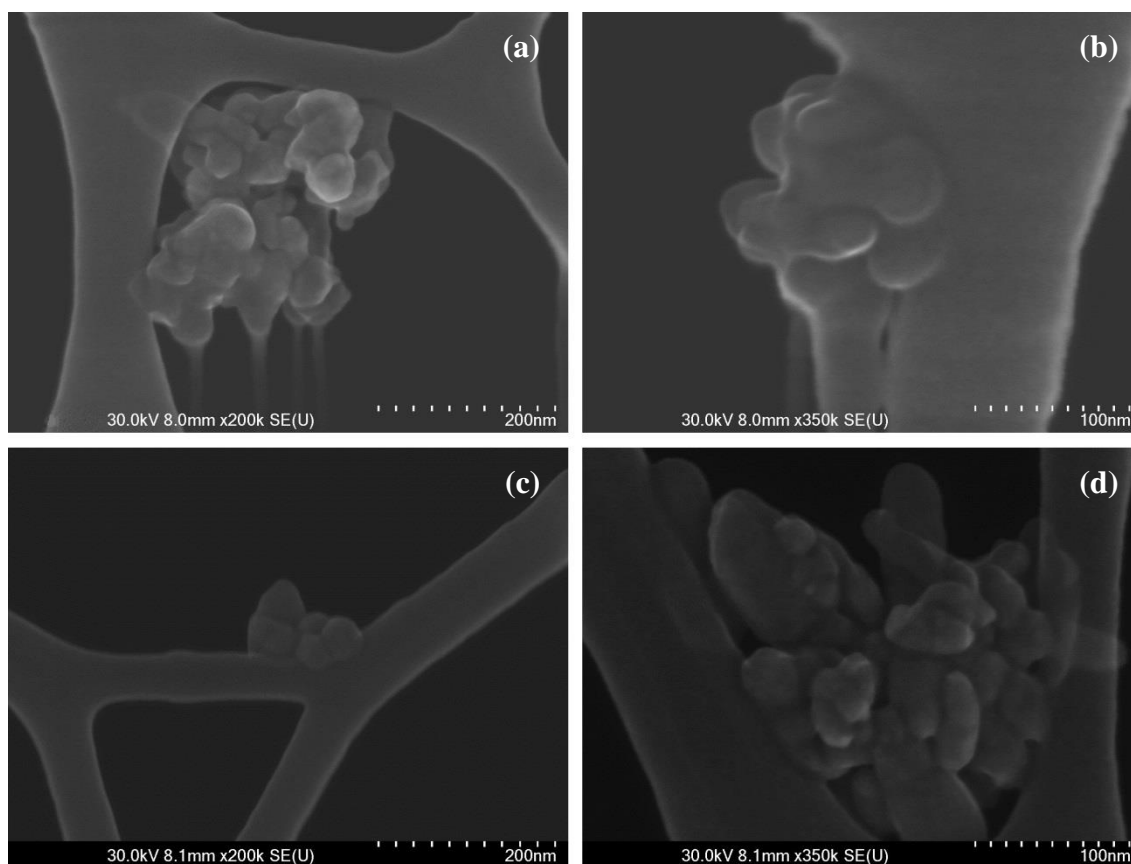


Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

5.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão por varredura

As micrografias eletrônicas de transmissão por varredura das nanopartículas de ZnO sintetizadas em sistema aberto em diferentes ampliações de 200kX e 350kX são mostradas na Figura 13. As Figuras 13a - b são correspondentes às micrografias das NPs de ZnO da amostra NSA-1, pode-se observar que as nanopartículas apresentam formas ovoides irregulares que se encontram unidas em algumas zonas de contato, com tamanho de 50 nm. Este tamanho é maior do que o tamanho dos monocristais de 15 nm determinados por DRX, este resultado indica a aglomeração dos monocristais em NPs de ZnO. Para o caso das Figuras 13c - d que pertencem às NPs de ZnO da amostra NSA-2 se observa que as nanopartículas apresentam formas heterogêneas, dentro delas a forma esférica (Figura 13c) com tamanhos entre 38 a 63 nm, que são maiores do tamanho do monocristal obtido por DRX (23 nm), que também sugere a aglomeração dos monocristais. Esta forma de aglomeração foi reportada por Lanje et al., 2013, que sintetizou NPs de ZnO pelo método de precipitação partindo de nitrato de zinco e hidróxido de sódio, onde as nanopartículas foram secas a 100°C por 2 horas, obtendo uma morfologia esférica com tamanho médio de 40 nm. Com esta informação poderíamos dizer, no nosso caso, que a aglomeração morfológica das nanopartículas está relacionada com o método e os parâmetros de temperatura e tempo de secagem empregados na síntese das NPs de ZnO, sendo estes parâmetros de 130°C e 1 h, respectivamente.

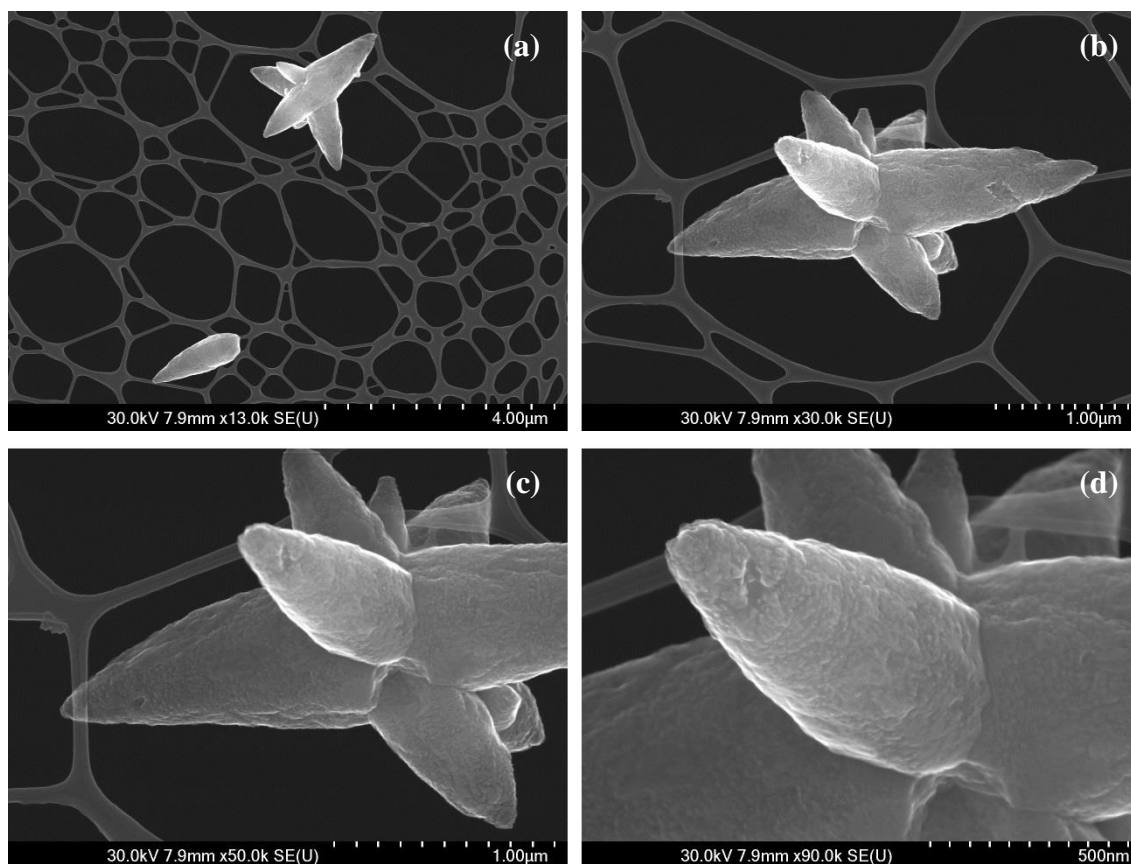
Figura 13 – Micrografias de METV das nanopartículas de ZnO sintetizadas em sistema aberto: (a - b) NSA-1 e (c - d) NSA-2



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

Por outro lado, na Figura 14 se observa as micrografias eletrônicas de transmissão por varredura das NPs de ZnO sintetizadas em sistema fechado para a amostra NSF-4 para diferentes ampliações. Segundo Rezaie et al., 2017, a forma das nanopartículas é o resultado da agregação ou aglomeração de partículas, isto revela que as nanopartículas podem crescer juntas para formar diferentes estruturas através da sua aglomeração irregular, e proporcionar uma maior área superficial (REZAIIE; MONTAZER; RAD, 2017). Na imagem panorâmica das NPs de ZnO (Figura 14a), mostra-se que as partículas de ZnO se aglomeraram proporcionando um aspecto similar de estrela (ENGELKEMEIER; GRYDIN; SCHAPER, 2017; MAO et al., 2013), conformada por um eixo central de onde nascem umas pontas estendidas radialmente. Claramente na Figura 14b verifica-se a conglomeração do ZnO em forma de uma estrela de diâmetro aproximado de 2 μm e com 6 pontas que estão interconectados no eixo com tamanho de 3 μm de comprimento. Na ampliação desta imagem (Figura 14(c - d)) se observa nitidamente o surgimento das pontas da estrela no eixo.

Figura 14 – Micrografias METV das nanopartículas de ZnO sintetizadas em sistema fechado (NSF-4): (a) 13kX; (b) 30kX; (c) 50kX e (d) 90kX



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

5.4 Funcionalização do têxtil com nanopartículas de ZnO

Com base nos resultados da síntese das nanopartículas em sistema fechado foi realizada a funcionalização de dois tecidos sarja de algodão (229,0 e 308,0 g/m²), utilizando para isso, as concentrações de 2, 5, 8 e 10% s.m.t. de Zn(NO₃)₂.6H₂O e 0,7; 1,7; 2,5 e 3,0 g/L de NaOH, que foram determinadas no tópico 5.2.1.

A Tabela 5 mostra a nomenclatura dos tecidos obtidos após o processo de funcionalização com as NPs de ZnO.

Tabela 6 – Nomenclatura dos tecidos funcionalizados com as nanopartículas de ZnO

Tecidos tipo sarja		Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	NaOH
Amostra 01	Amostra 02	(% s.m.t.)	(g/L)
S01-0	S02-0	---	---
S01-1	S02-1	2,0	0,7
S01-2	S02-2	5,0	1,7
S01-3	S02-3	8,0	2,5
S01-4	S02-4	10,0	3,0

Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

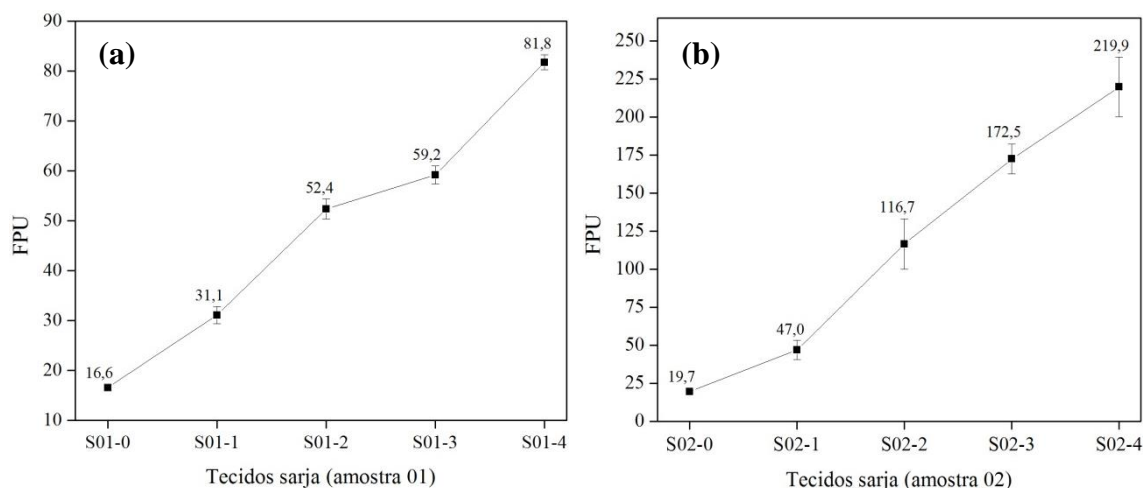
5.5 Avaliação do fator de proteção UV do têxtil

Os resultados da avaliação do fator de proteção UV (FPU) dos tecidos sarja (amostra 01 e amostra 02) segundo a norma técnica AATCC 183:2004 encontram-se no Gráfico 4. Nestes gráficos, pode-se observar que os tecidos sem nanopartículas, S01-0 (229,0 g/m²) e S02-0 (308,0 g/m²) tiveram valores de FPU de 16,6 e 19,7, respectivamente. Esta diferença de FPU pode ser devido ao efeito da gramatura, pois, segundo a pesquisa realizada por Wilson et al. (2008), a massa por unidade de área (gramatura) tem relação inversa com transmissão da radiação UV através do tecido, portanto, relação direta com o fator de proteção UV (WILSON et al., 2008). Podemos observar que a amostra S02-0 que possui uma maior gramatura, apresentou maior FPU do que a amostra S01-0 de menor gramatura. Por outro lado, foi possível observar que todos os tecidos funcionalizados com NPs de ZnO, apresentaram um aumento do FPU, como apresentado no gráfico 4a e 4b.

Além disso, os valores do FPU para todas as amostras dos tecidos sarja (amostra 01 e amostra 02) mostraram uma tendência linear crescente, conforme se foi aumentando as porcentagens de nitrato de zinco no processo de funcionalização. Por conseguinte, estes resultados do FPU indicaram que, ao aumentar a quantidade de ZnO sobre o têxtil, teve-se um aumento da eficiência de proteção UV. Esta eficiência se deve à propriedade de absorção de UV das NPs de ZnO localizadas na superfície do tecido, tal como foi reportado na pesquisa de Pandimurugan e Thambidurai (2017), (PANDIMURUGAN; THAMBIDURAI, 2017). Finalmente, para as diferentes concentrações de nitrato de zinco, o FPU de todos os tecidos com NPs de ZnO, excederam o valor de 40, o qual é correspondente à categoria de proteção UV excelente, com exceção da amostra S01-1 que obteve um FPU de 31,1 cuja categoria proteção UV

é boa. A classificação do FPU dos tecidos foi segundo a Tabela 3 descritas no tópico 3.4.4.

Gráfico 4 – Avaliação do FPU dos tecidos sarja: (a) Amostra 01 e (b) Amostra 02, segundo norma AATCC 183:2004



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

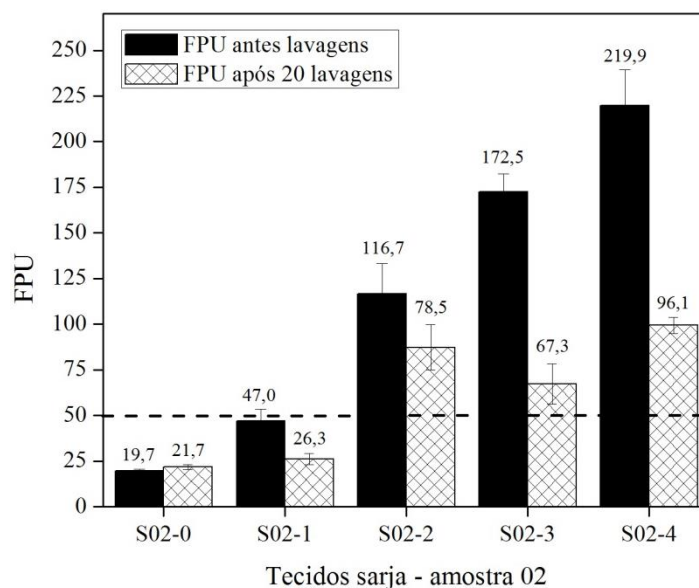
5.6 Testes de resistência à lavagem do têxtil

Após o processo de funcionalização dos tecidos com as NPs de ZnO e a avaliação do FPU, foram testados sua resistência aos ciclos de lavagem doméstico. Para este teste foram selecionados todos os tecidos sarja (amostra 02), em função dos excelentes resultados do FPU. O Gráfico 5 mostra os valores de FPU da amostra sem nanopartículas (S02-0) e das amostras funcionalizados com NPs de ZnO (S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4), antes e após as 20 lavagens. Neste gráfico se observa um aumento de 10% do FPU para a amostra S02-0 após as 20 lavagens. Segundo Kozlowski, R. (2012), os processos a úmidos promovem alterações das dimensões dos tecidos, aumentando a densidade dos fios que é resultado de um encolhimento do tecido e este efeito reflete diretamente nas propriedades de proteção UV (KOZLOWSKI, 2012). Portanto, o aumento do FPU da amostra S02-0 pode ser devido ao encolhimento característico da fibra de algodão quando submetido aos processos da lavagem. Com o processo de lavagem ocorre um encolhimento da estrutura dos tecidos de algodão, levando a uma redução do tamanho dos poros do tecido entre os fios da trama e do urdume. Também, nos estudos realizados por Kan e Au, (2014), foi reportado que o aumento do FPU está diretamente relacionado com a redução da porosidade do tecido (KAN; AU, 2014). Este estudo confirma os resultados obtidos e descritos anteriormente.

Para o caso as amostras S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4 após 20 lavagens mostraram uma redução do FPU em torno de 30%. Esta redução da proteção UV, provavelmente está relacionada à diminuição da quantidade de NPs de ZnO na superfície do tecido, produzido pelo constante atrito das esferas de aço no momento das lavagens.

Após o processo de lavagem a classificação das amostras foi alterada. A amostra S02-1 passou de excelente para boa e as amostras S02-2, S02-3 e S02-4, mesmo com redução, mantiveram a classificação na categoria proteção UV excelente. A linha tracejada no valor de 50 FPU apresentada no gráfico 5, destaca o ponto máximo da classificação de excelência do fator de proteção UV. Segundo a norma AS/NZS 4399:1996, a classificação do FPU de 50 já atingiu o valor máximo de proteção excelente para a pele humana, o seja acima do fator de 50 é desnecessário o aumento do mesmo, pois se mantém dentro da categoria excelente.

Gráfico 5 – Avaliação do FPU dos tecidos sarja (amostras 02) antes e após as 20 lavagens, segundo norma AATCC 183:2004



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

5.7 Acabamento utilizando resinas comerciais

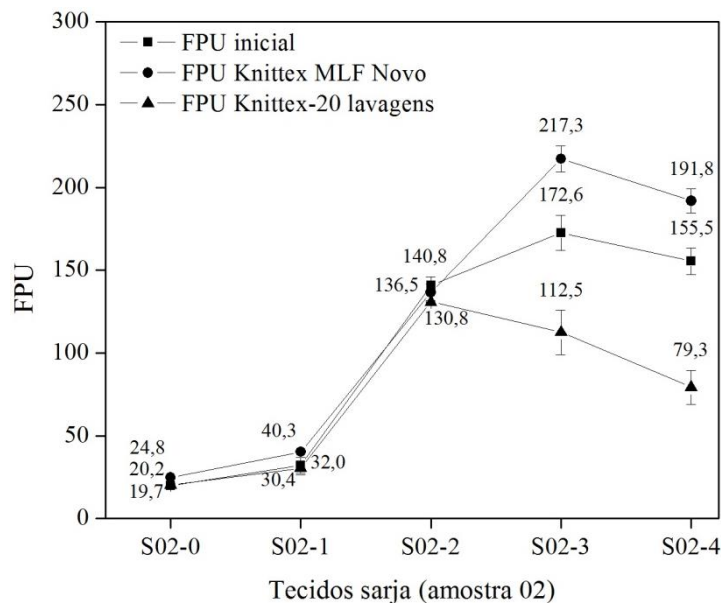
Em função dos resultados obtidos anteriormente onde ocorreu uma redução do FPU durante as lavagens dos tecidos sarja funcionalizados com NPs de ZnO (amostra 02), foram selecionadas duas resinas comerciais utilizadas como acabamentos têxteis

para aplicar sobre as mesmas amostras, com a finalidade de melhorar a fixação das nanopartículas durante os ciclos de lavagem doméstico.

O Gráfico 6 mostra os resultados do FPU da amostra sem nanopartículas (S02-0) e das amostras funcionalizadas com NPs de ZnO (S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4) com a aplicação da resina Knittex MLF Novo, antes e após as 20 lavagens. Segundo a ficha técnica do produto, a resina Knittex MLF Novo é um composto de melamina-formaldeído, usada em acabamentos resistentes a amarrotamento e encolhimento para fibras celulósicas, além de ser empregada como agente de reticulação. Neste Gráfico 6, pode-se observar que a proteção UV das amostras S02-0, S02-1, S02-3 e S02-4, depois do acabamento aumentaram o FPU em mais de 23%. Além disso, observa-se para a mostra S02-2 que houve uma ligeira redução de 3% do FPU. Segundo Ameri Dehabadi et al., (2013), as resinas a base de formaldeído podem inibir o movimento das cadeias moleculares da celulose nas regiões amorfas do algodão, e podem promover a reticulação das cadeias da celulose (AMERI DEHABADI; BUSCHMANN; GUTMANN, 2013). De acordo com o autor, podemos atribuir o aumento do FPU das amostras acabadas com a resina Knittex MLF Novo, devido ao preenchimento das zonas amorfas das fibras de celulosa com a resina, desta forma permitindo um aumento do FPU.

Também, após a aplicação da resina Knittex MLF Novo foram feitos testes de resistência à lavagem das mesmas amostras e, os resultados obtidos são mostrados no Gráfico 6. Observa-se que após as 20 lavagens, o FPU de todas as amostras diminuiu entre 4 a 59%. Segundo Kim; Kim, (2005) e Marsal et al., (2017), as resinas compostas de formaldeído são susceptíveis a hidrólise (KIM; KIM, 2005; MARSAL et al., 2017). Portanto, a perda de proteção UV poderia estar relacionada com a hidrólise da própria resina durante os ciclos de lavagem e com a remoção das NPs de ZnO. Desta forma, concluímos a partir destes estudos que, a resina Knittex MLF Novo aplicada nas amostras funcionalizadas com NPs de ZnO não fornece resistência às lavagens e porem não mantém o FPU das mesmas.

Gráfico 6 – Avaliação do FPU dos tecidos sarja (amostra 02) com resina Knittex MLF Novo, antes e após as 20 lavagens, segundo norma AATCC 183:2004



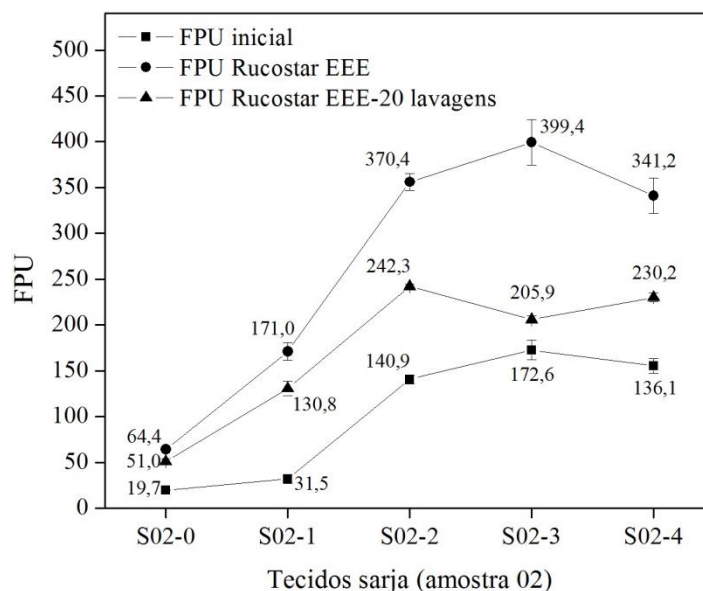
Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

O Gráfico 7 mostra os resultados do FPU da amostra sem nanopartículas (S02-0) e das amostras funcionalizadas com NPs de ZnO (S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4), aplicadas com a resina Rucostar EEE, antes e após as 20 lavagens. Pode-se observar que para todas as amostras acabadas com a resina Rucostar EEE houve um aumento do FPU em mais de 120% com respeito ao FPU inicial das amostras. Segundo a ficha técnica do produto Rucostar EEE, esta resina é composta por cadeias de fluorocarbono. Esta resina é normalmente aplicada nos materiais têxteis para fornecer acabamento hidrofóbico. Nos estudos realizados por Zanini et al., (2016), os autores determinaram que a resina de fluorocarbono é capaz de recobrir a superfície dos tecidos e que a maior quantidade da resina encontra-se nas regiões interfibrilares dos tecidos, além disso, mostraram que a resina forma um filme entre as fibras (ZANINI et al., 2016). Desta forma, o aumento do FPU das amostras analisadas (S02-0, S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4), possivelmente foi em função da composição química da resina, o qual formou um filme polimérico na superfície do tecido e/ou cobriu parcialmente as fibras de algodão, o que impediu a transmissão da radiação UV através do tecido, melhorando com isso a proteção UV.

Também, no Gráfico 7 observa-se ainda uma queda do valor do FPU de todas as amostras após os 20 ciclos de lavagens. Foi verificada uma redução mínima de 20% para a amostra S02-0 e máxima de 48% para a amostra S02-3. Segundo Rahmatinejad et al., (2016) e Arunyadej et al., (2015), os tecidos com acabamento de resinas de

fluorocarbono, após os processos de lavagens reduzem a concentração de flúor na superfície dos tecidos, isto devido à reorientação das cadeias poliméricas do fluorocarbono após as repetidas lavagens (ARUNYADEJ et al., 2015; RAHMATINEJAD et al., 2016). Desta forma, para este tratamento a redução do FPU das amostras S02-0, S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4 após lavagens, está relacionadas com a perda de fluorocarbono da superfície dos tecidos e com a própria eliminação das NPs de ZnO. Por outro lado, constata-se que apesar da redução no FPU de todas as amostras, elas continuam com a classificação de proteção UV excelente. Desta forma, podemos concluir que a resina Rucostar EEE possui resistência às lavagens, mantendo o FPU acima dos 50 após as 20 lavagens.

Gráfico 7 – Avaliação do FPU dos tecidos sarja (amostra 02) com resina Rucostar EEE, antes e após as 20 lavagens, segundo norma AATCC 183:2004

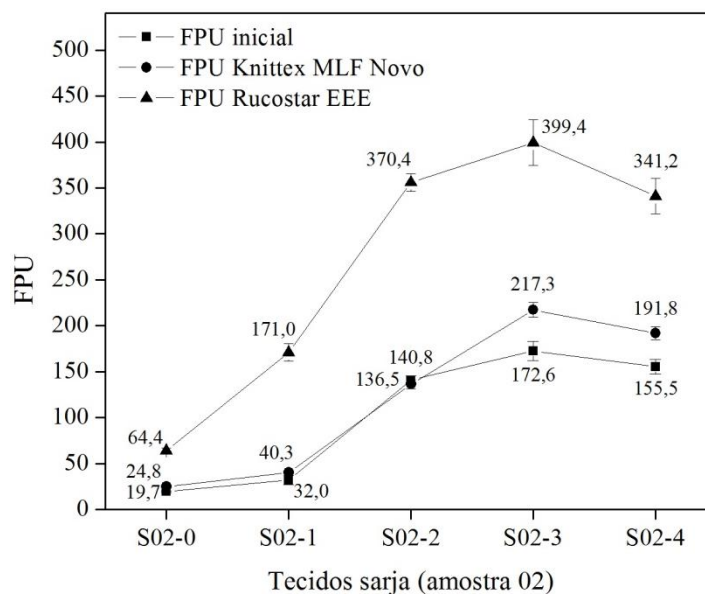


Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

O Gráfico 8 mostra um comparativo dos FPU entre as amostras S02-0, S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4, após os acabamentos das resinas Knittex MLF Novo e Rucostar EEE. Pode se observar que a resina Rucostar EEE produziu um aumento da proteção UV em mais de 62% quando comparado com a resina Knittex MLF Novo. Além disso, a resina Rucostar EEE também melhorou o FPU do tecido sem nanopartículas (S02-0) em mais de 200%. Observando-se os resultados poderíamos concluir que não seria necessário a aplicação das resinas nos substratos têxteis com NPs de ZnO. Entretanto,

foi efetuada uma tentativa de melhorar uma fixação das nanopartículas durante os processos de lavagens domésticos.

Gráfico 8 – Comparativo da avaliação do FPU dos tecidos sarja (amostra 02) com resinas Knittex MLF Novo e Rucostar EEE



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

5.8 Caracterizações dos tecidos funcionalizados com nanopartículas de ZnO

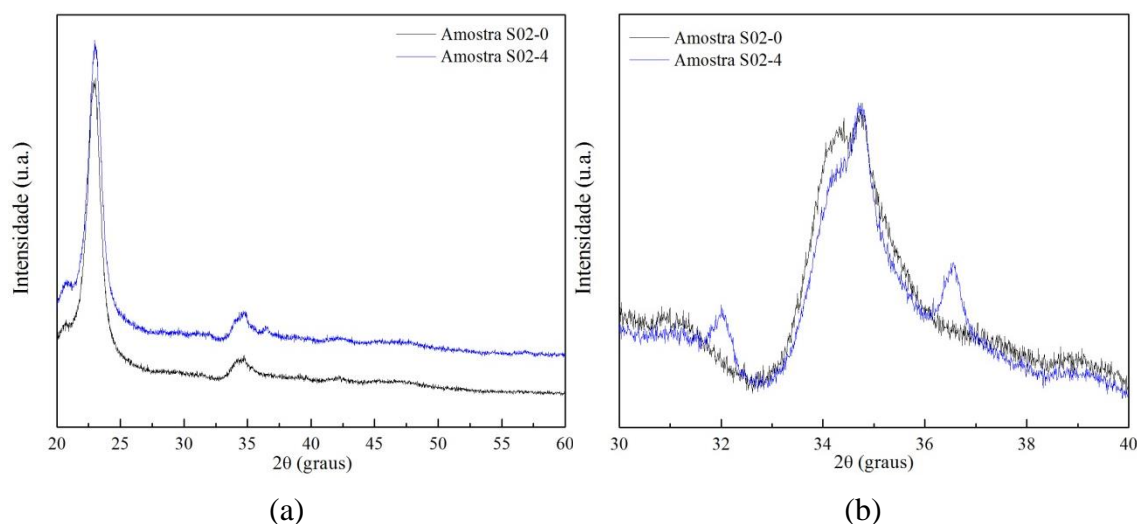
Para as caracterizações dos tecidos por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA) foi selecionada a amostra têxtil S02-4, a qual apresentou um maior FPU.

5.8.1 Difração de raios X

A caracterização de DRX do material têxtil funcionalizado foi realizada com a finalidade de confirmar a presença das NPs de ZnO sobre o tecido. A Figura 15 mostra os padrões de difração de raios X da amostra sem nanopartículas (S02-0) e da amostra funcionalizada com NPs de ZnO (S02-4). Na Figura 15a observa-se que as duas amostras de tecidos apresentam picos cerca dos ângulos $2\theta = 22, 9^\circ$ e $34,7^\circ$ que são correspondentes aos planos de difração de (002) e (040) da fibra de algodão (LIN et al., 2008; ZHANG et al., 2013). A Figura 15b mostra os difratogramas das amostras S02-0 e S02-4 na faixa de $30^\circ - 40^\circ$. Observa-se que a amostra funcionalizada S02-4

apresentou principais picos nos ângulos de 32° ; 34° e 36° aproximadamente, os quais correspondem aos planos cristalinos de (100), (002) e (101), respectivamente e, estes planos obtidos confirmam a estrutura hexagonal wurtzite do ZnO presentes na superfície dos tecidos de algodão (SRICHARUSSIN; THREEPOP NATKUL; NEAMJAN, 2011; ZHANG et al., 2013). Estes mesmos picos foram observados nos padrões de difração de raios X das NPs de ZnO sintetizadas em sistema aberto e sistema fechado (Figura 12), que confirmam a presença das nanopartículas sobre os tecidos de algodão.

Figura 15 – Difratoogramas de Raios X das amostras S02-0 e S02-4 para faixa 2θ de: (a) $20^\circ - 60^\circ$ e (b) $30^\circ - 40^\circ$



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

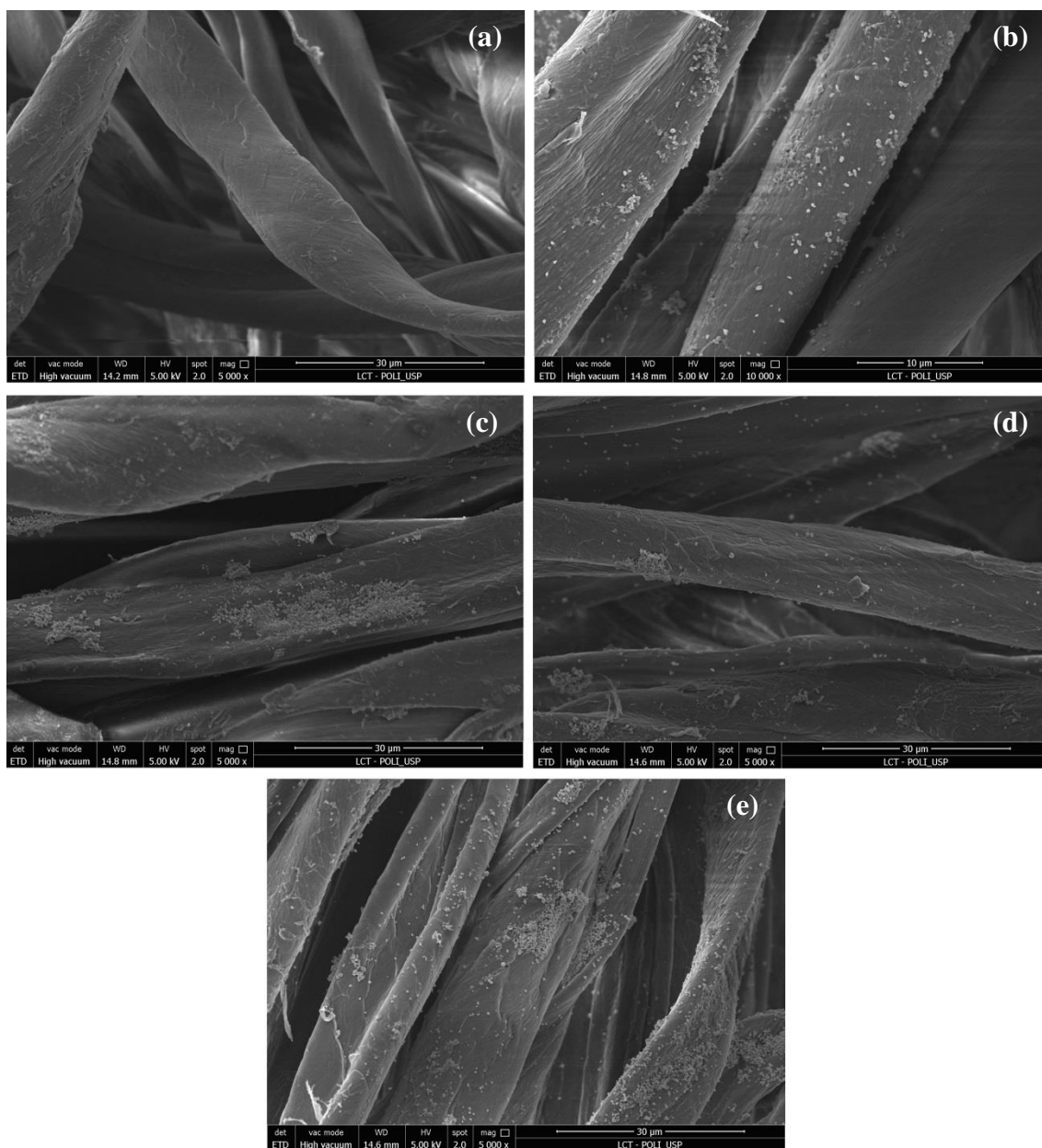
5.8.2 Microscopia eletrônica de varredura

Com o objetivo de verificar a localização e distribuição das NPs de ZnO na superfície das fibras dos tecidos de sarja foi realizado a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura, tanto da amostra sem nanopartículas (S02-0) e das amostras funcionalizadas com NPs de ZnO (S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4).

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras S02-0, S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4 são apresentadas nas Figuras 16 (a – e). A Figura 16a mostra a superfície do algodão sem nanopartículas (S02-0), basicamente se pode observar que a fibra de algodão apresenta uma aparência lisa. O mesmo não foi observado nas Figuras 16(b – e) que são pertencentes às micrografias dos tecidos funcionalizados, onde pode-se verificar

que as NPs de ZnO aparecem como partículas claras acumuladas e distribuídas de forma heterogênea na superfície das fibras de algodão.

Figura 16 – Micrografias de MEV das amostras: (a) S02-0, (b) S02-1, (c) S02-2, (d) S02-3 e (e) S02-4

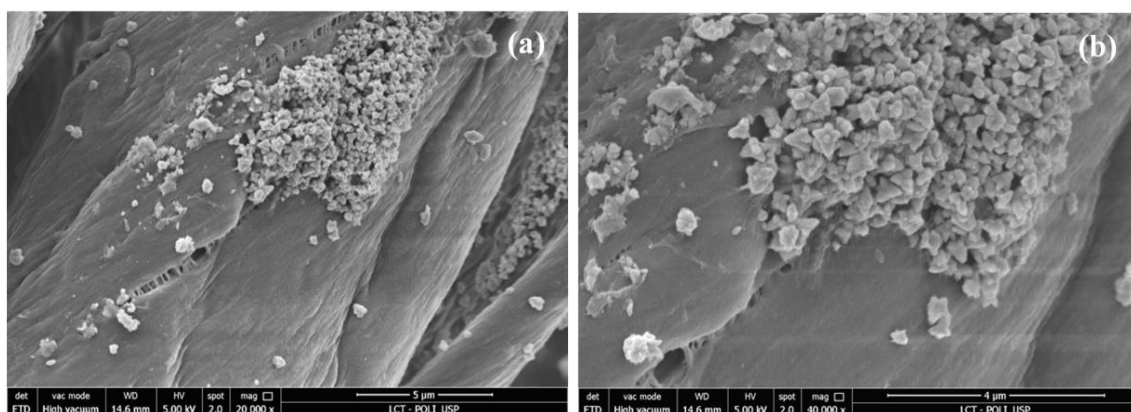


Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2016

A Figura 17 mostra as micrografias eletrônicas de varredura da amostra S02-4. Observa-se na Figura 17a com ampliação 20kX que a maior parte das NPs de ZnO estão acumuladas na superfície do tecido, quanto a imagem foi ampliada para 40kX (Figura 17b) notou-se que as NPs de ZnO se aglomeraram em estruturas de aparência

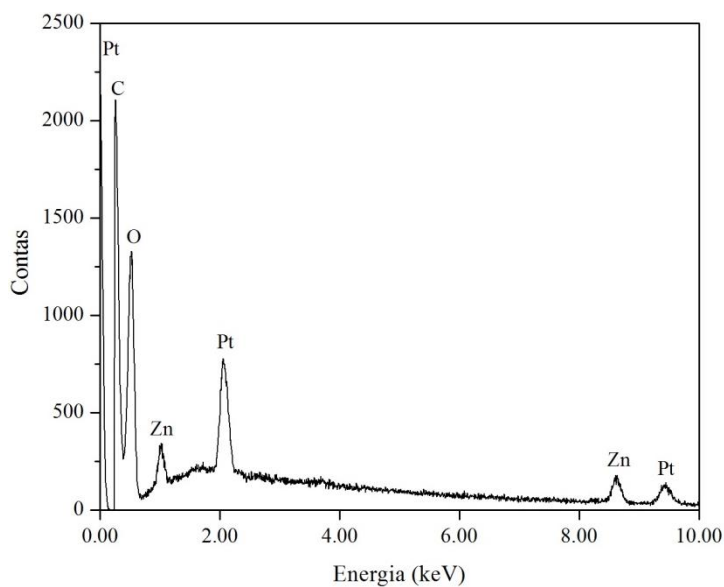
semelhante a estrelas de aproximadamente 550 nm de diâmetro, mas com extremos menos protuberantes e de menor tamanho do que as NPs de ZnO obtidas em sistema fechado (amostra NSF-4) e que foram mostradas nas Figuras 14(a – d). Esta diferença observada na morfologia das NPs de ZnO pode ser devido à presença do tecido de algodão no banho de esgotamento, o qual pode modificar a cinética de crescimento do ZnO.

Figura 17 – Micrografias de MEV da amostra S02-4 em ampliações: (a) 20kX; (b) 40kX



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2016

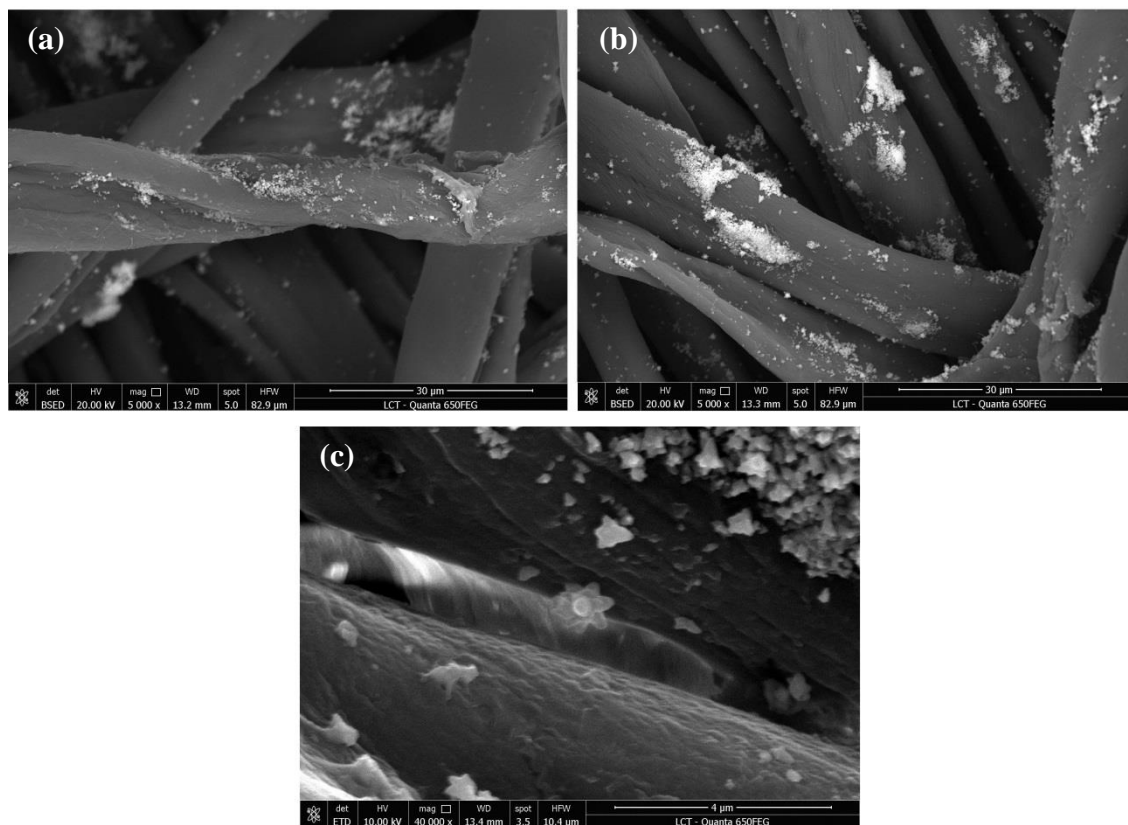
A composição química do tecido funcionalizado com as NPs de ZnO (amostra S02-4) foi confirmada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e os resultados são mostrados na Figura 18. Identificou-se que o tecido de algodão funcionalizado está composto pelos elementos químicos de carbono (C), oxigênio (O) e zinco (Zn). A presença de C e O está relacionada com a celulose do algodão, enquanto a presença de Zn se deve as NPs de ZnO. O elemento platina (Pt) que aparece no espectro está relacionado ao revestimento do tecido antes de fazer as análises de MEV em função do tecido de algodão não ser um material condutor.

Figura 18 – Espectro de EDS da amostra S02-4

Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

A Figura 19 mostra as micrografias da amostra S02-4 com acabamento da resina Knittex MLF Novo e Rucostar EEE após 20 lavagens. Pode-se observar na Figura 19a e 19b, que o FPU não foi atribuído somente em função da presença das resinas e sim das NPs de ZnO que podem ser visualizadas nas micrografias. A morfologia das NPs de ZnO mostrados na Figura 19c de ampliação 40 kX, confirma que mesmo após o acabamento Rucostar EEE e as lavagens, as nanopartículas continuam tendo aparência de estrelas e com diâmetro aproximado de 580 nm.

Figura 19 – Micrografias de MEV da amostra S02-4 com resinas: (a) Knittex MLF Novo, (b) Rucostar EEE e (c) Rucostar EEE após as 20 lavagens



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

5.8.3 Análise termogravimétrica

Os resultados da análise térmica da amostra sem nanopartículas (S02-0) e da amostra funcionalizada com NPs de ZnO (S02-4) são mostradas nas Figuras 20 (a – b). Na curva termogravimétrica da amostra S02-0 (Figura 20a), nota-se um primeiro evento na faixa de 30 a 200°C, que pode ser atribuído à evaporação das moléculas de água (AGATHIAN et al., 2018) absorvidas pela fibra de algodão. Um segundo evento na faixa de 250 a 400°C se produziu devido à formação de compostos voláteis inflamáveis e carbono alifático, posteriormente, com o aumento da temperatura, este carbono sofre uma oxidação e produz monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) (LI et al., 2018). A oxidação térmica do algodão sem nanopartículas teve uma temperatura máxima de decomposição de 374,39°C; deixando 5,39% de cinzas a uma temperatura de 950°C.

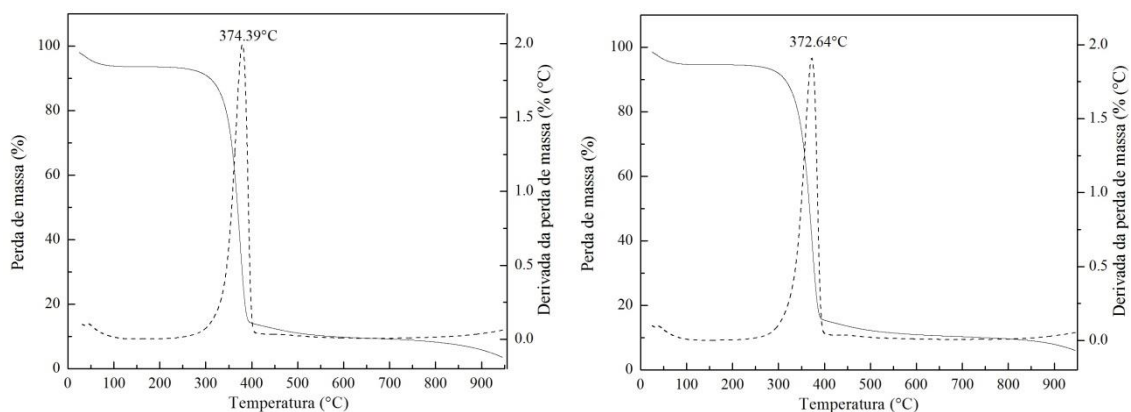
Na figura 20b se pode observar que o comportamento térmico da amostra S02-4 foi similar ao da amostra S02-0, com uma temperatura máxima de decomposição de

372,64°C e massa residual de cinzas de 7,37% a 950°C. A diferença de temperaturas de máxima de decomposição, entre a amostra S02-0 e amostra S02-4 foi de 1,75°C. Esta mínima diferença de temperaturas de decomposição é devido ao tratamento dos tecidos de algodão com ZnO nanométrico, o qual não modifica significativamente a estabilidade térmica e temperatura máxima de pirólise do algodão, tal como foi pesquisado e reportado por (MOHAMED; EL-SHEIKH; WALY, 2014). Por outro lado, o aumento da porcentagem de resíduos de cinzas na amostra S02-4, sugeriu não só a presença do carbono, mas também do ZnO, que tem alta estabilidade térmica, tal como foi descrito no tópico 3.3.2 e que foi aplicado ao tecido de algodão, cuja presença foi confirmada por DRX, MEV e EDS, descritos e discutidos anteriormente.

Finalmente, para calcular a quantidade de NPs de ZnO presentes sobre o tecido de 5 g foi considerado que, a porcentagem de resíduos de cinzas, depois do tratamento térmico da amostra S02-0 foi a mesma que para a amostra S02-4. Portanto, a massa de NPs de ZnO sobre o tecido S02-4 funcionalizada com 10% s.m.t de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,0 g/L de NaOH foi de 0,0990 mg. Esta massa representa aproximadamente 2% da massa do tecido e 73% da quantidade total de NPs de ZnO sintetizadas em sistema fechado a uma concentração de 10% s.m.t de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,0 g/L de NaOH e rendimento percentual de 98,94% (Reportado no Gráfico 3d, Pág. 60).

A funcionalização dos tecidos de algodão com as NPs de ZnO foi através do processo de tingimento têxtil de esgotamento e segundo a pesquisa realizada por Oliveira et al. (2016), a quantidade de corante que se perde diretamente nas águas residuais de um processo de tingimento têxtil, depende do tipo de corante, esta quantidade oscila entre 2% a 50% da concentração inicial do corante (OLIVEIRA et al., 2016). Com base nesta pesquisa e assumindo para nosso caso, que o ZnO representa um tipo de corante, poderíamos atribuir que o 27% restante da quantidade de NPs de ZnO se perde nas águas residuais do banho de esgotamento, banho de neutralização e enxague. Além disso, esta quantidade de nanopartículas perdidas estaria dentro da faixa das porcentagens de corantes que usualmente se perdem na indústria têxtil de processos úmidos.

Figura 20 – Curvas de TGA/DTG* das amostras: (a) S02-0 e (b) S02-4



Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2017

*DTG: Derivada da curva termogravimétrica

5.9 Ensaios físicos do têxtil

Os ensaios físicos foram realizados com o objetivo de determinar e avaliar possíveis mudanças nas propriedades físicas dos tecidos após o processo de funcionalização com as NPs de ZnO. Foram analisados a amostra sem nanopartículas (S02-0) e a amostra funcionalizada com NPs de ZnO (S02-4) que teve o maior FPU de 219,9.

5.9.1 Determinação do título dos fios

A Tabela 6 mostra os resultados do título do fio das amostras S02-0 e S02-4. Observa-se uma mínima diferença entre os títulos dos fios tanto no sentido do urdume como da trama, ao redor de 0,11 e 0,28 respectivamente. Deste modo poderíamos dizer que, o processo de funcionalização dos tecidos com as NPs de ZnO, não modifica significativamente os títulos dos fios que compõem o tecido.

Tabela 7 – Título do fio em sistema inglês (Ne) das amostras S02-0 e S02-4, segundo norma NBR 13216:1994

Amostras	Título (Ne)	
	Urdume	Trama
S02-0	10,45	10,25
S02-4	10,56	10,53

Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

5.9.2 Determinação da densidade dos fios

Na Tabela 7 se observa os resultados da densidade dos fios das amostras S02-0 e S02-4. Pode-se verificar que a quantidade de fios no sentido da trama permanece constante para ambas as amostras, enquanto no sentido dos fios de urdume se tem um incremento de quantidade de fios para amostra S02-4. Este incremento de fios poderia estar associado com um leve encolhimento do tecido no sentido da urdume, pois é sabido que, uma das propriedades típicas do algodão é o encolhimento durante o processo a úmido têxtil ou uma simples lavagem (KOZLOWSKI, 2012; ALGABA 2004), não podemos desta forma, atribuí-lo ao processo de funcionalização e/ou à ação das NPs de ZnO sobre o mesmo.

Tabela 8 – Densidade dos fios das amostras S02-0 e S02-4, segundo norma NBR 10588:2015

Amostras	N° fios/cm	
	Urdume	Trama
S02-0	30,0	18,0
S02-4	30,5	18,0

Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

5.9.3 Resistência à tração dos tecidos – Método Grab test

Os resultados da resistência à tração das amostras S02-0 e S02-4 são mostrados na Tabela 8. Conseguem-se observar que tanto no sentido dos fios de urdume como dos de trama, ocorreu um pequeno aumento da resistência à ruptura e no alongamento após o processo de funcionalização do tecido com as NPs de ZnO. Foi possível concluir com estes resultados, que as nanopartículas não variaram a propriedade física de resistência à tração dos tecidos.

Tabela 9 – Resistência à tração dos tecidos – Método Grab test das amostras S02-0 e S02-4, segundo norma NBR ISO 13934-2:2016

Amostras	Carga de ruptura (N)		Alongamento (%)	
	Urdume	Trama	Urdume	Trama
S02-0	707,1	434,9	18,3	14,6
S02-4	715,0	450,9	25,7	15,1

Fonte: Luz Esmeralda Roman Mendoza, 2018

6 CONCLUSÃO

Foram sintetizadas NPs de ZnO em sistema aberto e sistema fechado através do método de precipitação. Para ambos os sistemas, as nanopartículas apresentaram um aspecto de pó e uma coloração branca. Além disso, suas caracterizações de vibração molecular mostraram bandas relacionadas com as ligações zinco – oxigênio (Zn – O), o qual foi confirmado por meio da análise de DRX, onde se mostraram os picos característicos da estrutura hexagonal wurtzite do ZnO. O tamanho dos monocristais das NPs de ZnO foi de 15 nm e 23 nm para as amostras NSA-1 e NSA-2, respectivamente e, de 25 nm para a amostra NSF-4. Suas caracterizações morfológicas mostraram que apresentaram formas heterogêneas e formas semelhantes a estrelas.

A funcionalização *in situ* dos tecidos sarja de algodão com as NPs de ZnO foi através do processo de tingimento têxtil de esgotamento. O FPU dos tecidos sarja funcionalizados com as NPs de ZnO, amostra 01 (S01-1, S01-2, S01-3 e S01-4) e amostra 02 (S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4), apresentaram uma tendência linear crescente conforme se foi aumentando a quantidade de nitrato de zinco no banho de esgotamento, o FPU obtidos indicaram que as NPs de ZnO sobre os tecidos ofereceram uma ação de proteção UV entre boa até excelente.

O FPU das amostras S02-1, S02-2, S02-3 e S02-4 após os 20 ciclos de lavagens, diminuiu em mais de 30 %, não obstante, estas amostras continuaram tendo uma categoria boa proteção UV. A aplicação da resina Rucostar EEE sobre estes mesmos tecidos e após as 20 lavagens melhorou a resistência à lavagem do FPU, obtendo-se uma categoria excelente de proteção UV, isto garantiu uma maior durabilidade da proteção UV dos tecidos funcionalizados com as NPs de ZnO.

Os tecidos funcionalizados mostraram principais picos de difração de raios X do composto ZnO, confirmando assim que as partículas sobre os tecidos foram de ZnO. Além disso, na sua caracterização morfológica foi observado que as NPs de ZnO se acumularam na superfície da fibra e aglomeraram em aparência de estrelas, sendo esta morfologia parecida com as NPs sintetizadas em sistema fechado, mas em menor tamanho e com menos extremos pontiagudos. Determinou-se também a massa de NPs de ZnO sobre o tecido foi de 0,0990 mg que representa aproximadamente o 73% das NPs de ZnO obtidas em sistema fechado. Finalmente podemos concluir que a funcionalização dos tecidos sarja com as NPs de ZnO não modificaram suas propriedades físicas, mas modificaram o toque, os tecidos ficaram ligeiramente ásperos.

REFERÊNCIAS

- AFSHARI, S.; MONTAZER, M. *In-Situ* sonosynthesis of Hedgehog-like nickel nanoparticles on polyester fabric producing magnetic properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, p. 679-688, Abr. 2018. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29429717>>. Acesso em: 28 fev. 2018.
- AGATHIAN, K. et al. Synthesis, characterization and adsorption behavior of cotton fiber based Schiff base. **International journal of biological macromolecules**, v. 107, p. 1102-1112, Fev. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813017325734>>. Acesso em: 22 dez. 2017.
- ALGABA, I. M. **Protección ultravioleta proporcionada por los textiles: estudio de la influencia de las variables más significativas y aplicación de productos específicos para su mejora**. 2004. 459 p. Tese (Doutorado em Engenharia Textil y Papelera) - Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Cataluña, Terrasa, 2004. Disponível em: <<https://upcommons.upc.edu/handle/2117/93804>>. Acesso em: 23 jan. 2016.
- ALTMAYER, P.; HOFFMANN, K.; STÜCKER, M. **Skin cancer and UV radiation**. Berlin: Springer-Verlag, 1997. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/bfm%3A978-3-642-60771-4%2F1.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2017.
- AMERI DEHABADI, V.; BUSCHMANN, H. J.; GUTMANN, J. S. Durable press finishing of cotton fabrics: An overview. **Textile Research Journal**, v. 83, n. 18, p. 1974–1995, Set. 2013. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0040517513483857>>. Acesso em: 09 mar. 2018.
- AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. **AATCC 183-2004: transmittance or blocking of erythemally weighted ultraviolet radiation through fabrics**. North Carolina, 2009. p. 318-321.
- AMÉZQUITA, M. J. **Obtención de textiles antimicrobianos funcionalizados *in situ* con nanopartículas de óxido de cobre por el método de agotamiento**. 2016. 131 p. Dissertação (Bacharelado em Engenharia Textil) - Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 2016.
- ANDRADE, R. C. **Estimativa da irradiância solar ultravioleta horária no semi-árido do Pernambucano**. 2007. 101 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/10005>>. Acesso em: 22 fev. 2017.
- ARPANSA. [homepage]. Sun protective using clothing. Australia, 2015. Disponível em: <<https://www.arpana.gov.au/understanding-radiation/radiation-sources/more-radiation-sources/sun-protection-clothing>>. Acesso em: 23 fev. 2017.

ARUNYADEJ, S. et al. An investigation into the effect of laundering on the repellency behaviour of a fluorochemical-treated cotton fabric. **The Journal of The Textile Institute**, v. 89, n. 4, p. 696-702, Fev. 2015. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00405000.1998.11090908>>. Acesso em: 12 mar. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. [homepage]. Releases. Muito mais força para o setor e para o Brasil. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/releases>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

_____. [homepage]. **Indústria têxtil e de confecção brasileira: cenários, desafios, perspectivas e demandas**. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/cartilha-industria-textil>>. Acesso em: 27 jul. 2016.

ATTIA, N. F. et al. Effect of different nanoparticles based coating on the performance of textile properties. **Progress in organic coatings**, v. 104, p. 72-80, Mar. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944016304908>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

BABATUNDE, E. B. **Solar radiation, a friendly renewable energy source**. Nigeria: INTECH Open Access Publisher, 2012. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/search?term=solar%20radiation>>. Acesso em: 04 ago. 2016.

BAJPAI, S. K.; JADAUN, M.; TIWARI, S. Synthesis, characterization and antimicrobial applications of zinc oxide nanoparticles loaded gum acacia/poly(SA) hydrogels. **Carbohydrate polymers**, v. 153, p. 60-65, Nov. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716308086>>. Acesso em: 20 mar. 2017.

BALOGH, T. S. et al. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **An Bras Dermatol**, v. 86, n. 4, p. 732-742, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0365-05962011000400016>. Acesso em: 23 fev 2017.

BARRERA BASSOLS, N.; PALMA RUIZ, A. **Geografía**. Veracruz: Secretaria de educación, 2012. Disponível em: <https://biologicaseba.files.wordpress.com/2012/08/geografc3ada_todo.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2017.

BARRETO, G. P.; MORALES, G.; QUINTANILLA, M. L. L. Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles: effect of precursor reagents, temperature, irradiation time, and additives on nano-ZnO morphology development. **Journal of Materials**, v. 2013, p. 1-11, Mar. 2013. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jma/2013/478681/>>. Acesso em: 02 mar. 2017.

BISHT, G.; RAYAMAJHI, S. ZnO nanoparticles: a promising anticancer agent. **Nanobiomedicine**, v. 3, p. 9, Jan. 2016. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.5772/63437>>. Acesso em: 13 out. 2017.

BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/431>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

BRASIL MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. [homepage]. Séries históricas. Classificação uniforme para o comércio internacional Brasília, 2017. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/series-historicas>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 2013. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/sol-gel-science/brinker/978-0-08-057103-4>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. New York: Kluwer Academic, 2004. Disponível em: <<https://www.springer.com/br/book/9781402002113>>. Acesso em: 13 dez. 2017.

BRUNO, F. D. S. **A quarta revolução industrial do setor têxtil e de confecção a visão de futuro para 2030**. São Paulo: Estação das Letras e Cores, 2016. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/a-quarta-revolucao-industrial>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

BUSI, E. et al. Environmental sustainability evaluation of innovative self-cleaning textiles. **Journal of cleaner production**, v. 133, p. 439-450, Out. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616305364>>. Acesso em: 29 mar. 2017.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering an introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CARVALHO, E. A. D.; ARAÚJO, P. C. D. **Leituras cartográficas e interpretações estatísticas I**. 2. ed. Natal: EDUFRN, 2011. Disponível em: <<http://sedis.ufrn.br/bibliotecadigital/site/geografia.php>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

CEGARRA, J. S. **Fundamentos de la maquinaria de tintorería**. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 1987.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS. [homepage]. Satélite. Índice ultravioleta maximo diario sem nuvens. 2018. Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/home/index.jsp>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead, 2011. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/handbook-of-textile-and-industrial-dyeing/clark/978-1-84569-695-5>>. Acesso em: 28 fev. 2017.

CONTRERAS, J. E.; RODRIGUEZ, E. A.; TAHA-TIJERINA, J. Nanotechnology applications for electrical transformers - a review. **Electric power systems research**, v. 143, p. 573-584, Fev. 2017. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378779616304655>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

CHEARY, R. W.; COELHO, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, p. 109-121, 1992. Disponível em: <<https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?hw0001>>. Acesso em: 04 maio 2017.

CHEN, C.; LIU, P.; LU, C. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. **Chemical engineering journal**, v. 144, n. 3, p. 509-513, Nov. 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894708004440>>. Acesso em: 27 fev. 2017.

CHERIAN, B. M. et al. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate polymers**, v. 86, n. 4, p. 1790-1798, Out. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711005856>>. Acesso em: 01 set. 2016.

CHRISTOPHERSON, W. R.; BIRKELAND, G. **Geosystems: an introduction to physical geography**. 8. ed. New Jersey: Pearson Education, 2015.

DI SIA, P. Nanotechnology among innovation, health and risks. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 237, p. 1076-1080, Fev. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877042817301581>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

DIAS, C. L. D. A. et al. Performance estimation of photovoltaic technologies in Brazil. **Renewable Energy**, v. 114, p. 367-375, Dez. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148117306468>>. Acesso em: 28 fev. 2018.

DOLEZ, P. I. **Nanomaterials definitions, classifications, and applications: nanoengineering**. Amsterdam: Elsevier, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444627476000014>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

EL-NAHHAL, I. M. et al. Nanostructured zinc oxide cotton fibers: synthesis, characterization and applications. **Journal of materials science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 10, p. 3970-3975, Out. 2013. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10854-013-1349-1>>. Acesso em: 09 abr. 2017.

ENGELKEMEIER, K.; GRYDIN, O.; SCHAPER, M. Structured zinc oxide powder materials: synthesis and further investigations of their thermal morphological stability. **Powder Technology**, v. 319, p. 204-209, Set. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591017304916>>. Acesso em: 07 jan. 2018.

ESCOBEDO-MORALES, A. et al. Structural and vibrational properties of hydrothermally grown ZnO₂ nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 316, p. 37-

41, Fev. 2011. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024810012182>>. Acesso em: 27 fev. 2017.

ESMAT, S. et al. Phototherapy: the vitiligo management pillar. **Clinics in dermatology**, v. 34, n. 5, p. 594-602, Set. 2016. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27638438>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

FERLAY, J. et al. Cancer incidence and mortality worldwide: sources, methods and major patterns in GLOBOCAN 2012. **International journal of cancer**, v. 136, n. 5, p. E359-386, Mar. 2015. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25220842>>. Acesso em: 16 fev. 2017.

FERREIRA, H. S.; RANGE, M. D. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000700033>. Acesso em: 27 fev. 2017.

FIOLETOV, V.; KERR, J. B.; FERGUSON, A. The UV index: Definition, distribution and factors affecting it. **Canadian Journal of Public Health**, v. 101, n. 4, p. I5-I9, 2010. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21033538>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

FU, Q. **Encyclopedia of atmospheric science**. 2. ed. Washington: Elsevier, 2015. v. 5. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123822253003340>>. Acesso em: 20 dez. 2016.

GARCÍA, M. I. et al. **Análisis de la radiación solar ultravioleta en Tenerife como posible herramienta para el uso de tratamientos fotocatalíticos de oxidación avanzada en la depuración de aguas residuales**. Madrid: Agencia Estatal de Meteorología: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2012. 28 p. (Nota técnica de la Agencia Estatal de Meteorología, 11). Disponível em: <<http://biblioteca.aemet.es/abnetopac/abnetopac.exe/O7076/ID55947073/NT2>>. Acesso em: 20 dez. 2016.

GARIMELLA, R.; ELTORAI, A. E. Nanotechnology in orthopedics. **Journal of orthopaedics**, v. 14, n. 1, p. 30-33, Mar. 2017. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27821998>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

GELLER, V. E. Prospects for preparing nanocomposite textile yarn (review). **Fibre chemistry**, v. 45, n. 2, p. 3-9, Jul. 2013. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10692-013-9481-5>>. Acesso em: 17 fev. 2017.

GOH, E. G.; XU, X.; MCCORMICK, P. G. Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles. **Scripta Materialia**, v. 78-79, p. 49-52, Maio 2014. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646214000372>>. Acesso em: 02 jul. 2017.

GONZÁLEZ-PÚMARIEGA, M.; VERNHES TAMAYO, M.; SÁNCHEZ-LAMAR, A. La radiación ultravioleta. Su efecto dañino y consecuencias para la salud humana.

Theoria, v. 18, n. 2, p. 69-80, 2009. Disponível em:

<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=29917006006>>. Acesso em: 03 jul. 2017.

HAINES, P. **Principles of thermal analysis and calorimetry**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-1-78262-051-8>>. Acesso em: 13 dez. 2017.

HORNE, L. **New product development in textiles**. Cambridge: Woodhear Publishing, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/book/9781845695385>>. Acesso em: 22 jul. 2016.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. [homepage]. Imprensa. IEMI lança relatório setorial da indústria têxtil brasileira. São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www.iemi.com.br/press-release-iemi-lanca-relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira-2/>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA. [homepage]. Publicações. **Estimativa 2018**: Incidência de câncer no Brasil. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <<http://www.inca.gov.br/estimativa/2018/>>. Acesso em: 28 jan. 2018.

JAPIĆ, D. et al. The impact of nano-milling on porous ZnO prepared from layered zinc hydroxide nitrate and zinc hydroxide carbonate. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p. 738-745, Dez. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540814005637>>. Acesso em: 05 dez. 2017.

KAN, C. W.; AU, C. H. Effect of biopolishing and UV absorber treatment on the UV protection properties of cotton knitted fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 451-456, Jan. 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24299797>>. Acesso em: 06 mar. 2018.

KHANDUAL, A. et al. Enhancement of functional properties of cotton by conventional dyeing with TiO₂ nanoparticles. **Materials today: Proceedings**, v. 2, n. 4-5, p. 3674-3683, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785315003739>>. Acesso em: 09 abr. 2016.

KIM, S.; KIM, H.-J. Comparison of standard methods and gas chromatography method in determination of formaldehyde emission from MDF bonded with formaldehyde-based resins. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 13, p. 1457-1464, Set. 2005.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852404004298>>. Acesso em: 09 mar. 2018.

KONG, F. et al. A biocompatible and magnetic nanocarrier with a safe UV-initiated docetaxel release and cancer secretion removal properties increases therapeutic potential for skin cancer. **Materials Science and Engineering: C**, v. 76, p. 579-585, Jul. 2017.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493116315570>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

KOZLOWSKI, R. **Handbook of natural fibres**: ultraviolet blocking properties of natural fibres. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. v. 2. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/book/9781845696986>>. Acesso em: 22 fev. 2017.

KURSUN, S.; OZCAN, G. An investigation of UV protection of swimwear fabrics. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 17, p. 1811-1818, Abr. 2010. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0040517510369401?journalCode=trjc>>. Acesso em: 03 abr. 2017.

LAI, J. et al. Solvothermal synthesis of metal nanocrystals and their applications. **Nano Today**, v. 10, n. 2, p. 240-267, Abr. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013215000316>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

LANJE, A. S. et al. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, p. 331-335, Jan. 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883112001318>>. Acesso em: 03 mar. 2017.

LAW of definite proportions. In: Britannica Academic. S. L.: Encyclopædia Britannica, 2017. Disponível em: <<http://academic-eb-britannica.ez67.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/law-of-definite-proportions/29743>>. Acesso em: 09 fev. 2018.

LEITE, M. L.; DA CUNHA, N. B.; COSTA, F. F. Antimicrobial peptides, nanotechnology, and natural metabolites as novel approaches for cancer treatment. **Pharmacology & therapeutics**, v. 183, p. 160-176, Mar. 2018. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29024740>>. Acesso em: 28 fev. 2018.

LI, Y. et al. Durable flame retardant and antibacterial finishing on cotton fabrics with cyclotriphosphazene/polydopamine/silver nanoparticles hybrid coatings. **Applied Surface Science** v. 435 p. 1337–1343, Mar. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217335626>>. Acesso em: 22 dez. 2017.

LIN, H. et al. Structure and properties of silk fibroin modified cotton. **Fibers and Polymers**, v. 9, n. 2, p. 113-120, Abr. 2008. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12221-008-0019-z>>. Acesso em: 11 dez. 2017.

LU, P.-J. et al. Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 23, n. 3, p. 587-594, Set. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1021949815000423>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

LUCAS, R. et al. **Solar ultraviolet radiation: global burden of disease from solar ultraviolet radiation**. 13. ed. Geneva: World Health Organization, 2006. Disponível em: <http://www.who.int/uv/health/solaruvradfull_180706.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2017.

MAO, Z. et al. Controlled morphology and size of ZnO nanocrystals using the continuous hot compressed water technique. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 79, p. 268-273, Jul. 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844613001034>>. Acesso em: 07 jan. 2018.

MARSAL, A. et al. Reduction of the formaldehyde content in leathers treated with formaldehyde resins by means of plant polyphenols. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 518-526, Abr. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617302111>>. Acesso em: 09 mar. 2018.

MARUTHUPANDY, M. et al. Synthesis of metal oxide nanoparticles (CuO and ZnO NPs) via biological template and their optical sensor applications. **Applied Surface Science**, v. 397, p. 167-174, Mar. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216324862>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

MARZO-CASTILLEJO, M. et al. Recomendaciones de prevención del cáncer. Actualización 2016. **Atención Primaria**, v. 48, p. 39-59, Jun. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0212656716301871>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

MATOS, J. C. et al. Greensilica(R) vectors for smart textiles. **Carbohydrate polymers**, v. 156, p. 268-275, Jan. 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27842823>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

MIRZAEI, H.; DARROUDI, M. Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 907-914, Jan. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216318144>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

MOHAMED, A. L.; EL-SHEIKH, M. A.; WALY, A. I. Enhancement of flame retardancy and water repellency properties of cotton fabrics using silanol based nano composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 727-737, Fev. 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24507341>>. Acesso em: 14 mar. 2018.

MONTENEGRO, D. **Crecimiento cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD** 2013. 218 p. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo, Universidad de Valencia, Valencia, 2013. Disponível em: <<http://roderic.uv.es/handle/10550/32854>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

MOSQUERA, E. et al. Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titânio obtenidas por el método de Sol-Gel. **Revista Politécnica**, v. 36, n. 3, p. 7-13, 2015. Disponível em: <https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/525>. Acesso em: 13 out. 2017.

NGO, S. et al. Development and optimisation of focused ion beam/scanning electron microscopy as a technique to investigate cross-sections of organic coatings. **Progress in organic coatings**, v. 106, p. 33-40, Maio. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944017301182>>. Acesso em: 03 abr. 2017.

OLIVEIRA, D. N. D. et al. *In vitro* evaluation of sun protection factor and stability of commercial sunscreens using mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 988, p. 13-19, Abr. 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25743700>>. Acesso em: 03 abr. 2017.

OLIVEIRA, G. A. D. et al. Textile dyes induce toxicity on zebrafish early life stages. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 35, n. 2, p. 429-434, Fev. 2016. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26267709>>. Acesso em: 16 mar. 2018.

OLIVEROS, M. E. M. **Produção e caracterização analítico, estrutural, propriedades de nanocompósitos Cu-MWCNT**. 2012. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=21808@1>. Acesso em: 04 jan. 2018.

PAN, N.; SUN, G. **Functional textiles for improved performance, protection and health**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/book/9781845697235>>. Acesso em: 26 ago. 2017.

PANDIMURUGAN, R.; THAMBIDURAI, S. UV protection and antibacterial properties of seaweed capped ZnO nanoparticles coated cotton fabrics. **International journal of biological macromolecules**, v. 105, pt. 1, p. 788-795, Dez. 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28732734>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

PATRA, J.; GOUDA, S. Application of nanotechnology in textile engineering: an overview. **Journal of Engineering and Technology Research** v. 5, n. 5, p. 104-111, Jan. 2013. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/291214220>>. Acesso em: 24 jul. 2015.

PETELA, R. **Engineering thermodynamics of thermal radiation for solar power utilization**. New York: McGraw-Hill, 2010. Disponível em: <<http://www.accessengineeringlibrary.com/browse/engineering-thermodynamics-of-thermal-radiation-for-solar-power-utilization>>. Acesso em: 04 ago. 2016.

PETRUCCI, R. H. et al. **Química general**. 10. ed. Madrid: Pearson, 2011.

PRASAD, V. et al. Durable multifunctional finishing of cotton fabrics by *in situ* synthesis of nano-ZnO. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 936-940, Dez. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216318207>>. Acesso em: 02 mar. 2017.

RAHMATINEJAD, J. et al. Polyester hydrophobicity enhancement via UV-Ozone irradiation, chemical pre-treatment and fluorocarbon finishing combination. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 51-58, Dez. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944016300686>>. Acesso em: 12 mar. 2018.

RAMYA, P. Review on application of nanotechnology. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 4, p. 466-474, 2014. Disponível em: <<http://indiasciencetech.com/index.php?journal=nanotechnology&page=article&op=view&path%5B%5D=115>>. Acesso em: 18 mar. 2017.

RAOUFI, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. **Renewable Energy**, v. 50, p. 932-937, Fev. 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148112005460>>. Acesso em: 27 fev. 2017.

REZAIIE, A. B.; MONTAZER, M.; RAD, M. M. Photo and biocatalytic activities along with UV protection properties on polyester fabric through green in-situ synthesis of cauliflower-like CuO nanoparticles. **J Photochem Photobiol, B**, v. 176, p. 100-111, Nov. 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28985611>>. Acesso em: 19 out. 2017.

ROSHAN, P. **Functional finishes** for textiles: improving comfort, performance and protection. Manchester: Woodhead Publishing, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/book/9780857098399>>. Acesso em: 22 fev. 2017.

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis: modern instrumentation method and techniques**. 2. ed. England: John Wiley & Sons, 2007. Disponível em: <<https://pubs-acs-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ed085p373>>. Acesso em: 05 dez. 2017.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SALIM, V. A. **Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação da retenção de CO₂ em substrato sólido**. 2005. 112 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Estudos Gerais, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005. Disponível em: <<http://www.ppgq.uff.br/index.php/br/teses-e-dissertacoes>>. Acesso em: 13 dez. 2017.

SAMANIEGO, D.; FERREIRA, A. D.; GAMEIRO, M. Cumulative and momentary skin exposures to solar radiation in central receiver solar systems. **Energy**, v. 137, p. 336-349, Out. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217303547>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

SANCHEZ, G.; DELAPORTE, R. **Sol e Saúde: fotoproteção**. São Paulo: Pharmabooks, 2008. Disponível em: <<http://www.pharmabooks.com.br/livros/Details.aspx/sol-e-saude-fotoprotecao/?isbn=8589731219>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

SCOTT, R. A. **Textiles for protection**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/book/9781855739215>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

SCHALKA, S.; REIS, V. M. S. Fator de proteção solar: significado e controvérsias. **An Bras Dermatol**, v. 86, n. 3, p. 507-515, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0365-05962011000300013>. Acesso em: 22 fev. 2017.

SCHINDLER, W. D.; HAUSER, P. J. **Chemical finishing of textiles**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/book/9781855739055>>. Acesso em: 10 abr. 2016.

SCHODEK, D. L.; FERREIRA, P.; ASHBY, M. F. **Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects**. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/book/9780750681490>>. Acesso em: 18 fev. 2017.

SHAHEEN, T. I. et al. Durable antibacterial and UV protections of in situ synthesized zinc oxide nanoparticles onto cotton fabrics. **International journal of biological macromolecules**, v. 83, p. 426-432, Nov. 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26546870>>. Acesso em: 07 maio. 2016.

SHARMA, R. K.; GHOSE, R. Synthesis of zinc oxide nanoparticles by homogeneous precipitation method and its application in antifungal activity against *Candida albicans*. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 967-975, Jan. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214014011>>. Acesso em: 02 mar. 2017.

SHIH, S. T. et al. Economic evaluation of future skin cancer prevention in Australia. **Preventive medicine**, v. 99, p. 7-12, Jun. 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28131778>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

SILVA, E. A. P. C. D. et al. Percepção da qualidade do ambiente e vivências em espaços públicos de lazer. **Revista Brasileira de Ciências do Esporte**, v. 38, n. 3, p. 251-258, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0101328916000329>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

SIMÕES, M. C. F.; SOUSA, J. J. S.; PAIS, A. A. C. C. Skin cancer and new treatment perspectives: a review. **Cancer Letters**, v. 357, p. 8-42, Fev. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304383514006557>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

SIN, C. et al. Understanding and use of the global solar UV index ("UV index") by French dermatologists. **Annales de dermatologie et de venerologie**, v. 140, n. 1, p. 15-20, Jan. 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23328355>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principios de análisis instrumental**. Distrito Federal: Cengage Learning, 2008. v. 6.

SMIJS, T. G.; PAVEL, S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. **Nanotechnology, science and applications**, v. 4, p. 95-112, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24198489>>. Acesso em: 03 ago. 2015.

SOLARGIS. Solar resource maps of Brazil. Bratislava, 2018. Disponível em: <<https://solargis.com/maps-and-gis-data/download/brazil>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

SRICHARUSSIN, W.; THREEPOPNAKUL, P.; NEAMJAN, N. Effect of various shapes of zinc oxide nanoparticles on cotton fabric for UV-blocking and anti-bacterial properties. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 8, p. 1037-1041, Dez. 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12221-011-1037-9>>. Acesso em: 11 dez. 2017.

SUNTAKO, R. Effect of zinc oxide nanoparticles synthesized by a precipitation method on mechanical and morphological properties of the CR foam. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 4, p. 1033-1038, Ago. 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12034-015-0921-0>>. Acesso em: 27 fev. 2017.

THOMAS, S. et al. **Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization**. Amsterdam: Elsevier, 2017. v. 3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/book/9780323461399>>. Acesso em: 04 jan. 2018.

TOMA, H. E. **Nanotecnologia molecular: materiais e dispositivos**. São Paulo: Blucher, 2016.

UK GOVERNMENT OFFICE FOR SCIENCE. [homepage]. Foresight. **The future of manufacturing: a new era of opportunity and challenge for the UK**. London, 2013. Disponível em: <<https://www.gov.uk/government/publications/future-of-manufacturing>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

UTRILLAS, M. P. et al. UVER and UV index at high altitude in Northwestern Argentina. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 163, p. 290-295, Out. 2016. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27607308>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

VIJAYAKUMAR, S. et al. Laurus nobilis leaf extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: characterization and biomedical applications. **Biomedicine & pharmacotherapy**, v. 84, p. 1213-1222, Dez. 2016. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27788479>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

VILLEGAS, S. E. **Optimización de la fase de jabonado en la tintura de algodón 100% con colorantes reactivos mediante la evaluación y elección de una fórmula técnicamente desarrollada**. 2012. 186 p. Dissertação (Bacharelado em Engenharia Textil) - Facultad de Ingeniería en Ciencias Aplicadas, Universidad Técnica del Norte, Ibarra, 2012.

WANG, P. et al. Hygroscopicity of internally mixed particles glycine/NaNO₃ studied by FTIR-ATR technique. **Journal of Aerosol Science**, v. 116, p. 25-33, Fev. 2018.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850217302380>>. Acesso em: 05 dez. 2017.

WATSON, M.; HOLMAN, D. M.; MAGUIRE-EISEN, M. Ultraviolet radiation exposure and its impact on skin cancer risk. **Seminars in oncology nursing**, v. 32, n. 3, p. 241-254, Ago. 2016. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27539279>>. Acesso em: 08 fev. 2017.

WIDEL, M. et al. Induction of bystander effects by UVA, UVB, and UVC radiation in human fibroblasts and the implication of reactive oxygen species. **Free radical biology & medicine**, v. 68, p. 278-287, Mar. 2014. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24373962>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

WILSON, C. A. et al. Solar protection - effect of selected fabric and use characteristics on ultraviolet transmission. **Textile Research Journal**, v. 78, n. 2, p. 95-104, Fev. 2008. Disponível em:

<<http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0040517508089660>>. Acesso em: 06 mar. 2018.

WRIGHT, F.; WELLER, R. B. Risks and benefits of UV radiation in older people: More of a friend than a foe? . **Maturitas**, v. 81, n. 4, p. 425-431, Ago. 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26049767>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

YACOBI, B. G. **Semiconductor materials**: an introduction to basic principles. New York: Kluwer Academic, 2004. Disponível em:

<<https://www.springer.com/us/book/9780306473616>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

YETISEN, A. K. et al. Nanotechnology in textiles. **ACS Nano**, v. 10, n. 3, p. 3042-3068, Mar. 2016. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26918485>>. Acesso em: 10 ago. 2017.

YOUNG, A. R.; CLAVEAU, J.; ROSSI, A. B. Ultraviolet radiation and the skin: photobiology and sunscreen photoprotection. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 76, n. 3S1, p. S100-S109, Mar. 2017. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28038885>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

ZANELLA, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. **Mundo nano**, v. 5, n. 1, p. 69-81, Enero -Febrero 2012. Disponível em: <<http://www.revistas.unam.mx/index.php/nano/article/view/45167>>. Acesso em: 27 abr. 2017.

ZANINI, S. et al. Characterization of hydro- and oleo-repellent pure cashmere and wool/nylon textiles obtained by atmospheric pressure plasma pre-treatment and coating with a fluorocarbon resin. **Surface and Coatings Technology**, v. 292, p. 155-160, Abr. 2016. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216301451>>. Acesso em: 11 mar. 2018.

ZHANG, D. et al. In situ generation and deposition of nano-ZnO on cotton fabric by hyperbranched polymer for its functional finishing. **Textile Research Journal**, v. 83, n. 15, p. 1625-1633, 2013. Disponível em:
<<http://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/0040517512474362>>. Acesso em: 18 fev. 2018.

APÊNDICE A – FICHAS TÉCNICAS DAS RESINAS TEXTEIS COMERCIAIS



Technical Data Sheet

KNITTEX® MLF NOVO Resina melamínica

COMFORT & EASY CARE

Resina melamínica para acabamentos easy care, toque encorpado e como aditivo para os acabamentos retardantes a chama.

1. Usos

Acabamento resistente a amarrotamento e encolhimento para fibras celulósicas.

Efeitos de calandra duráveis à lavagem.

Toque rígido em fibras sintéticas.

Agente de reticulação e efeito buffering para acabamentos com a linha de retardantes a chama PYROVATEX® CP e acabamentos de repelência a água.

Características	Benefícios
<ul style="list-style-type: none"> • Teor de formaldeído mais baixo que as resinas melamínicas convencionais, como, por exemplo, LYOFIX® CHN. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa emissão de formaldeído no ambiente de trabalho.
<ul style="list-style-type: none"> • Boa resistência ao encolhimento durante lavagem e passagem a ferro. 	<ul style="list-style-type: none"> • Os artigos têxteis não encolhem e mantêm sua forma, mesmo após lavagens.
<ul style="list-style-type: none"> • Boa resistência anti-ruga em úmido e em seco e propriedades de lave-e-use com mínimo ataque à resistência a tração. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificilmente aparecem rugas durante o uso e após lavagens múltiplas.
<ul style="list-style-type: none"> • Boa estabilidade do banho. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pouco risco de pré-reticulação da resina no banho, durante a aplicação no material têxtil.
<ul style="list-style-type: none"> • Aumenta a durabilidade à lavagem dos acabamentos de repelência a água. 	<p>A repelência a água se mantém mesmo após várias lavagens.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Pouca influência no grau de branco. 	<ul style="list-style-type: none"> • Permite a produção de artigos com alto grau de branco.
<ul style="list-style-type: none"> • Bom efeito buffering. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reduz o dano à fibra causada por liberação de produtos ácidos durante a estocagem (ex: tecidos tintos com corantes ao enxofre).

2. Propriedades

Constituição química	: Derivado alquil modificado de melamina formoldeído.
pH	: 8,0 – 10,0
Peso específico a 20°C	: 1,240 – 1,260
Forma física	: Líquido límpido, viscoso.
Estabilidade ao armazenamento	: KNITTEX® MLF NOVO é estável por 12 meses quando apropriadamente estocado a 20°C, em embalagens fechadas. O produto não é sensível a temperaturas abaixo de 0°C, mas é sensível a temperaturas acima de 40°C.
Ecologia/Toxicologia	: As regras de higiene e de segurança devem ser observadas durante a estocagem, manuseio e uso do KNITTEX® MLF NOVO. O produto não deve ser ingerido.
Compatibilidade	: KNITTEX® MLF NOVO pode ser usado com a maioria dos químicos normalmente aplicados em acabamentos têxteis. Na combinação com produtos da linha PHOBOTONE® a estabilidade pode ser limitada. Efeito na nuance e solidez à luz: acabamentos com KNITTEX® MLF NOVO podem afetar a nuance e solidez a luz de corantes reativos e substantivos. Por isso, recomenda-se uma seleção prévia de corantes.

3. Aplicação

O produto é aplicado por foulardagem.

Diluição/Dissolução

KNITTEX® MLF NOVO pode ser diluído em água fria.

Quantidades requeridas

Fibras celulósicas		30 – 140 g/L KNITTEX® MLF NOVO
Fibras sintéticas	- Toque ligeiramente cheio.	5 – 15 g/L KNITTEX® MLF NOVO
	- Toque duro, rígido.	60 – 200 KNITTEX® MLF NOVO

Aplicação

Foulardagem	: pick-up de 60 – 90%
Temperatura de banho	: aprox. 20°C
Secagem	: 110 – 130°C
Polimerização	: 4 – 5 min a 150°C (Polimerizadeira)
Ou secagem e polimerização em rama	: Zona 1 aprox. 110°C Zona 2 aprox. 130°C Zona 3, etc 150 - 180°C
Tempo de tratamento total	: 40 – 70 s



[®]RUCOSTAR EEE

Composition : Fluorocarbon resin with polymeric, hyperbranched dendrimers in a hydrocarbon matrix, cationic.

Uses : For the water-, oil- and soil-repellent finishing of fabric of all fibre types; confers excellent wash resistance.

Properties : - Confers resistance to aqueous and oily soilings.
 - High wash resistance.
 - Confers a soft, full handle.
 - High curing temperatures not necessary.
 - Usually highly compatible with many N-methylol compounds.
 - Better abrasion resistance than previous fluorocarbon finishes.
 - Readily dilutable with cold water.
 - Liquor preparation with soft water recommended.
 - Solvent-free.
 - Non-flammable.

Technical data : - Beige emulsion
 - Specific gravity at 20°C ca. 1.03 g/cm³
 - pH value ca. 2 – 5

Application : RUCOSTAR EEE can be used alone or in combination with other finishing agents for the permanent water, oil and soil repellent finishing of textile goods made from cellulosic fibres or blends with synthetics. Before adding RUCOSTAR EEE, the pH of the liquor should be adjusted with 1 ml/l acetic acid (60%).

In general, the shear resistance of finishing liquors with perfluorinated compounds is limited. There should therefore be as little liquor turbulence as possible.

Prolonged stirring of the liquor with high-speed impellers produces a creamy foam due to the shearing influence on the emulsion. Such breaking of emulsion components must be avoided. Accumulated foam on the surface of the liquor has to be removed.

Shear forces, which arise e. g. when using high-speed impellers or pumps, may damage the product irreversibly.

The material to be finished has to be thoroughly pretreated and to be free of surface-active residues.

RUCOSTAR EEE has a reduced liquor stability in combination with melamine crosslinking agents. It can be improved by adding:

5 – 10 g/l RUCO-GUARD WEB

Permanent water and stain repellency

To achieve an excellent permanent stain-repellent finish against oily, fatty, and aqueous soilings with a simultaneous water-repellent effect on CO and its blends with synthetic fibres, we recommend:

40 – 60 g/l	RUCOSTAR EEE
Wet pick up	60 – 80%
Drying	under usual conditions
Curing	2 min at 140°C 1 min at 160°C

Select curing conditions which will ensure the article is fully cured, ready for further processing.

In case of low curing temperatures

Fluctuations of the curing temperature and time are largely offset by the high reactivity of RUCOSTAR EEE. At the same time, the curing temperature and time can be reduced.

In the case of white goods or pastel shades, curing conditions of 150°C/2 min are sufficient.

In case of penetration problems

In the case of penetration problems, we recommended to add:

10 – 20 g/l RUCOWET FN

To the finishing liquor to ensure a good and uniform liquor pick-up.
The wetting agent must be added before the other liquor components.

It is not recommended to use hydrophobic or softening agents on the basis of silicone in combination with this product, since the stain-repellent effect in particular against oily soilings is reduced.

RUCOSTAR EEE is compatible with many cationic and non-ionic finishing agents.
Their suitability has to be established in pretrials.

Influence of nitrogen oxides and UV-light on optically brightened, FC finished with goods

During production, storage and sale textiles can be exposed to damaging influences from the environment. Damaging influences are, amongst other things, UV and heat radiation, nitrogen oxides, ozone, etc. with optically brightened white goods and pale shades one or several damaging influences in connection with insufficient fastness properties of optical brighteners and/or dyestuffs applied on the textile. Especially a high application quantity/add-on of RUCOSTAR EEE can intensify this effect.

Hence pretrials are recommended to identify any weaknesses of the optical brightener/dyestuff.

Remark

When preparing the liquor and batching off the product, the usual safety measures when handling chemicals (eye and skin protection) are to be observed.