

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ALAN FERNANDO YOSHIAKI MATSUSHITA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS de Ag e ZnO E  
INCORPORAÇÃO EM FIBRAS DE TECIDOS DE ALGODÃO

PONTA GROSSA  
2014

ALAN FERNANDO YOSHIAKI MATSUSHITA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS de Ag e ZnO E  
INCORPORAÇÃO EM FIBRAS DE TECIDOS DE ALGODÃO

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa

Coorientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

PONTA GROSSA  
2014

**Ficha Catalográfica**  
**Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG**

M434 Matsushita, Alan Fernando Yoshiaki  
Preparação e caracterização de nanopartículas de Ag e ZnO e incorporação em fibras de tecidos de algodão/ Alan Fernando Yoshiaki Matsushita. Ponta Grossa, 2014.  
143 f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Christiana Andrade Pessoa.  
Coorientador: Prof. Dr. Jarem Raul Gracia.

1.Nanopartículas. 2.Polieletrólitos. 3.Filmes LbL. I.Pessoa, Christiana Andrade. II. Gracia, Jarem Raul. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. IV. T.

CDD: 546

## TERMO DE APROVAÇÃO

ALAN FERNANDO YOSHIKI MATSUSHITA

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS  
DE Ag e ZnO E INCORPORAÇÃO EM FIBRAS DE TECIDOS DE  
ALGODÃO.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:

  
Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa  
UEPG/PR

  
Prof. Dr. Felipe José Pavinatto  
USP-São Carlos/SP

  
Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro  
UEPG/PR

Ponta Grossa, 07 de março de 2014.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus pelas oportunidades concedidas.

À minha noiva Jéssica Gaudêncio pela compreensão, apoio e incentivo durante todas as etapas do curso de mestrado.

À meus pais Fernando e Marlene que sempre me incentivaram e acreditaram em mim.

À Profª Dra. Christiana Andrade Pessoa pela orientação, confiança e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao Profº Dr. Jarem Raul Garcia pela ideia do trabalho, confiança e amizade ao longo do curso de mestrado.

À todos os professores do Departamento de Química que contribuíram mesmo que indiretamente com a realização deste trabalho.

À todos os técnicos do LABMU que me ajudaram com todas as análises.

À todos os amigos do Laboratório L-10 (Borracharia) pelos experiências trocadas e pelos momentos de descontração.

À Fundação Araucária e a Capes pelo auxílio financeiro.

Obrigado!

A melhor maneira de ter uma boa ideia é ter muitas ideias.

**Linus Pauling**

## RESUMO

Os tecidos são utilizados para várias aplicações em nosso dia a dia, e principalmente os tecidos naturais como o algodão são suscetíveis ao crescimento bacteriano devido ao fato de acumularem umidade o que facilita esse processo, além das próprias fibras servirem como nutrientes para o crescimento de microorganismos. Neste trabalho foi realizada a síntese de nanopartículas de prata e óxido de zinco para incorporação em fibras de algodão através do método *Layer-by-layer*. As nanopartículas de prata conferem alta atividade biocida quando incorporada em tecidos e as nanopartículas de óxido de zinco promovem um bloqueio contra radiação ultra-violeta e também pode tornar o tecido auto limpante através da oxidação de compostos na sua superfície. Portanto o objetivo deste trabalho foi promover essas características em um tecido de algodão. A síntese das nanopartículas de prata e óxido de zinco foram realizadas utilizando-se polieletrólitos como estabilizantes da suspensão. As sínteses foram realizadas em 4 proporções (1, 2, 5 e 10%) do metal em relação a concentração do polieletrólito. Para as nanopartículas de prata utilizou-se o cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano ( $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) como estabilizante obtendo-se nanopartículas de 5 nm de diâmetro enquanto que para o ZnO utilizou-se o Poli(cloreto de dialildimetilamônio) PDDA, obtendo-se neste caso nanopartículas com tamanhos maiores que 400 nm. Esses nanocompósitos foram utilizados para realizar um revestimento sobre fibras de algodão. Para isto utilizou-se a técnica *LbL*, onde se foi necessário realizar um tratamento químico prévio no tecido para haver uma interação entre a superfície do tecido e os polieletrólitos. As bicamadas foram crescidas no tecido com a utilização do poliestireno sulfonado (PSS) como poliânion. A caracterização dos tecidos revestidos com os nanocompósitos  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  foi realizada variando-se o número de bicamadas. A partir de imagens de MEV observou-se o revestimento crescido sobre a superfície do tecido e a análise de EDS foi utilizada como tentativa de estimar a quantidade de prata adsorvida nos tecidos. Através de imagens de TEM observou-se nanopartículas com tamanhos entre 2 – 10 nm. Os testes antibacterianos para estes tecidos apresentaram bons resultados para as bactérias *E. coli* e *S. aureus* indicando um caráter bactericida e bacteriostático. Também realizou-se a análise de cor através do método CieLab e espectros UV-Vis dos tecidos para estimar a sua homogeneidade. A análise de desprendimento de partículas de prata foi realizada através da análise de absorção atômica da solução de lavagem até um ciclo de 15 lavagens do tecido, resultado que indicou uma alta estabilidade do nanocompósito revestido sobre o tecido. A caracterização dos tecidos revestidos com o nanocompósito ZnO/PDDA foi realizada através das imagens de MEV, onde observou-se o crescimento das bicamadas bem como o aumento da quantidade de ZnO nos tecidos visto pela análise de EDS. A análise do fator de proteção UV destes tecidos apresentou um resultado de até 60% do bloqueio das radiações UVA e UVB. Os testes de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno apresentaram bons resultados degradando totalmente o corante em 8 horas para tecidos revestidos com poucas bicamadas, aumentando esse efeito à medida que aumentou-se o número de bicamadas no tecido e na presença de nanopartículas de prata a degradação do corante apresentou-se mais acentuada. A análise de desprendimento de partículas de zinco também foi realizada através da análise de absorção atômica da solução de lavagem até um ciclo de 15 lavagens do tecido, o resultado para este nanocompósito revestido sobre o tecido também apresentou resultados satisfatórios.

Palavras chave: nanopartículas, polieletrólitos, filmes *LbL*.

## ABSTRACT

The fabrics are used for various applications in our daily life, and particularly natural fabrics such as cotton are susceptible to bacterial growth due to moisture that it can accumulate which facilitates this process and also the fibers themselves may serve as nutrients for the growth of microorganisms. In this work, the synthesis of silver and zinc oxide particles was carried out for their incorporation into cotton fibers by the Layer-by-layer method. The silver nanoparticles provide high biocidal activity when incorporated into fabrics textiles and zinc oxide particles promote a block against ultraviolet radiation and also provide the self-cleaning properties for the fabric by the oxidation of compounds on its surface. Therefore the aim of this work was to promote these characteristics in a cotton fabric. The synthesis of silver nanoparticles and zinc oxide were performed using polyelectrolytes as suspension stabilizers. The syntheses were carried out using four ratios related to the metal concentration and polyelectrolyte (1, 2, 5 and 10%). For silver nanoparticles, the 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride ( $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) was used as stabilizer obtaining nanoparticles of 5 nm in diameter and for ZnO nanoparticles it was used the poly(dialildimethylamonium chloride) PDDA, obtaining in this case particles with sizes larger than 400 nm. These nanocomposites were used to obtain a thin coating on the cotton fibers. For the construction of the films on the cotton fibers, it was used the *LbL* technique, where it was necessary to perform a prior chemical treatment on the fabric in order to provide an interaction between the cotton fabric surface and the polyelectrolytes. The bilayers were grown in fabrics with the use of polystyrenesulfonate (PSS) as polyanion. Characterization of the fabrics coated with  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  nanocomposites was performed by varying the number of bilayers. From the SEM images, it was observed the *LbL* coating on the fabric surface and EDS analysis enabled to estimate the amount of AgNps adsorbed on fabrics. The antibacterial tests for these fabrics showed good results for *E. coli* and *S. aureus* bacteria indicating a bactericidal and bacteriostatic character. From the color analysis and UV-Vis spectra of cotton fabrics, it was possible to estimate its homogeneity. Studies of the release of silver nanoparticles were performed by atomic absorption analysis of the washing solution up to 15 washing cycles of the fabric, indicating a high stability of the nanocomposite coating. SEM characterization of the fabrics coated with the nanocomposite ZnO/PDDA showed the growth of the bilayers as well as increase of the ZnO amount on the cotton fiber by the EDS analysis. Through TEM images observed nanoparticles with sizes between 2-10 nm. The analysis of the UV protection factor of these fabrics showed a 60% blockage of UVA and UVB radiations. Studies of photocatalytic degradation of methylene blue dye showed good results degradando totalmente o corante em 8 horas para tecidos revestidos com poucas bicamadas, which increased with the number of bilayers in the fabric. It was observed that in presence of silver nanoparticles, the degradation of the dye becomes more pronounced. The analysis of the shedding of particles of zinc oxide was also performed by atomic absorption analysis of the wash solution until 15 washing cycles. The results for this nanocomposite coated on the fabric also showed satisfactory results.

Keywords: nanoparticles, polyelectrolytes, *LbL* films.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

**Figura 1** - Um desenho esquemático da condensação de vapor por um processo químico. Adaptado de TAVAKOLI et al. (2007).

**Figura 2** - Representação esquemática do processo sol-gel. Adaptado de: <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>.

**Figura 3** - Esquema da polimerização do GMA-IDA na estrutura do algodão.

**Figura 4** - Passos para a formação de uma bicamada (1-100 nm) pela método *LbL*. Adaptado de (GULRAJANI e GUPTA, 2011).

**Figura 5** - Espectro de absorção UV-Vis das nanopartículas de prata preparadas via redução de  $\text{AgNO}_3$  na presença de SDS em diferentes proporções.

**Figura 6** - Espectros FTIR do PAMAM puro e do filme *LbL* PAMAM-Au.

**Figura 7** - Espectro FTIR dos filmes: (a) PVS cast (b)  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  cast (c)  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  cast (d)  $(\text{PVS/Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-)_{40}$  e (e)  $(\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{PVS})_{40}$ .

**Figura 8** - Ilustração da difração de raios X em um plano cristalino de uma nanopartícula metálica. Cada átomo de metal na estrutura cristalina age como espelho refletindo o feixe de raios X. O feixe refletido pode ser descrito pela lei de Bragg  $2d\sin\theta = \lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe.

**Figura 9** - Padrões de difração de raios X para o ZnO, compósitos ZnO/Poliestireno e Poliestireno.

**Figura 10** - Representação da dupla camada elétrica e da variação do potencial Zeta com a distância de uma partícula carregada negativamente. (BEDE, 2010)

**Figura 11** - Variação do Potencial Zeta de uma solução em função do pH. (BEDE, 2010)

**Figura 12** - Dependência do potencial Zeta em função do pH das duas amostras do nanocompósito Ag/PVA com a concentração de PVA de 10 mM e 20 mM. (NETO, et al., 2008)

**Figura 13** - Esquema da incorporação de nanopartículas de prata em  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ . Adaptado de SANTOS, et. al., (2012)

**Figura 14** - Espectros de absorção UV-Vis das AgNps preparadas via redução com  $\text{AgNO}_3$  na presença e ausência do polieletrólito  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .

**Figura 15** - Espectros de absorção UV-Vis das AgNps preparadas com diferentes percentagens de  $\text{AgNO}_3$  (1%, 2%, 5% e 10%) na presença do polieletrólito  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .

**Figura 16** - Imagens de MET do nanocompósito (a) e (b)  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 1%, (c) e (d)  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 2%, (e) e (f)  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5%, (g) e (h)  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10%.

**Figura 17** - Espectros de FTIR das amostras liofilizadas de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 1%,  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 2%,  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% e  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10%.

**Figura 18** - Espectros Raman das amostras liofilizadas de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 1%,  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 2%,  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% e  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10%.

**Figura 19** - Difractogramas das amostras de  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% e  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10%.

**Figura 20** - Estrutura da celulose e da celulose oxidada após a reação.

**Figura 21** - Espectro FTIR para as amostras de (a) algodão puro e (b) algodão tratado quimicamente com os ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{NaNO}_2$  1,4% (m/V).

**Figura 22** - Imagens de MEV obtidas para (a) algodão puro, (b) algodão tratado quimicamente.

**Figura 23** - Imagens de MEV obtidas para tecidos revestidos com o nanocompósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% contendo (a) 1 bicamada, (b) 5 bicamadas, (c) 10 bicamadas, (d) 15 bicamadas, (e) 20 bicamadas, (f) 25 bicamadas, (g) 30 bicamadas.

**Figura 24** - Relação da porcentagem de prata (obtida a partir de dados da análise de EDS) para as amostras do compósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% com diferentes números de bicamadas depositadas.

**Figura 25** - Imagem do tecido revestido com o nanocompósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% após a realização do EDS.

**Figura 26** - (a) Relação da porcentagem de Luminância L e (b) Relação das intensidades das gamas de  $a^*$  e  $b^*$  em função do número de bicamadas

**Figura 27** - Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos revestidos com o compósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% com diferentes números de bicamadas.

**Figura 28** - Imagens de MEV obtidas para tecidos revestidos com o nanocompósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10% contendo (a) 1 bicamada, (b) 5 bicamadas, (c) 10 bicamadas, (d) 15 bicamadas, (e) 20 bicamadas, (f) 25 bicamadas, (g) 30 bicamadas.

**Figura 29** - Relação da porcentagem de prata (obtida a partir de dados da análise de EDS) para as amostras do compósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10% com diferentes números de bicamadas depositadas.

**Figura 30** - (a) Relação da porcentagem de Luminância L e (b) Relação das intensidades das gamas de  $a^*$  e  $b^*$  em função do número de bicamadas.

**Figura 31** - Fotos obtidas para o (a) Tecido puro e tecidos com diferentes números de bicamadas  $n=1,5, 10, 15, 20, 25$  e 30 bicamadas (b)  $(\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^- - 10\%)_1$ , (c)  $(\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^- - 10\%)_5$ , (d)  $(\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^- - 10\%)_{10}$ , (e)  $(\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^- - 10\%)_{15}$ , (f)  $(\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^- - 10\%)_{20}$ , (g)  $(\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^- - 10\%)_{25}$ , (h)  $(\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^- - 10\%)_{30}$ .

**Figura 32** - Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos revestidos com o compósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10% com diferentes números de bicamadas.

**Figura 33** - Densidade Ótica a 600 nm das amostras de algodão puro e *E. coli* estirpe DH5 $\alpha$  (controle positivo) e algodão contendo 1, 2, 5, e 10% de nanopartículas de prata. (normalizar as legendas)

**Figura 34** - Semeadura em meio sólido LA das amostras cultivadas em meio líquido LB após 24 horas de incubação. Controle Positivo: Amostras com algodão puro (S/1, S/2 e S/3); as legendas Ag1%, 2%, 5% e 10% (normalizar as legendas) tratam-se de triplicatas de amostras de tecido contendo as nanopartículas de prata nas concentrações de 1, 2, 5 e 10%, respectivamente.

**Figura 35** - Densidade Ótica a 600 nm das amostras de algodão puro e *S. Aureus* (controle positivo) e algodão contendo 1, 5, 10, 20 e 30 bicamadas do nanocompósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10%.

**Figura 36** - Semeadura em meio sólido LA das amostras após 48 horas de incubação. Controle Positivo: Amostras com algodão puro (S/1, S/2 e S/3); as legendas Ag 1, Ag 5, Ag 10, Ag 15, Ag 20, Ag 25 e Ag 30 tratam-se de triplicatas de amostras de tecido contendo o nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10% com 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bicamadas crescidas, respectivamente.

**Figura 37** - Mecanismo de Fotocatálise. Adaptado de WONG et al. (2006).

**Figura 38** - Distribuição de tamanho das nanopartículas nos nanocompósito ZnO/PDDA com diferentes porcentagens de ZnO.

**Figura 39:** Imagens de MET do nanocompósito (a) ZnO/PDDA – 5% e (b) ZnO/PDDA – 10%.

**Figura 40** - Espectro FTIR para o PDDA e para os nanocompósitos ZnO/PDDA nas concentrações de 1%, 2%, 5% e 10% de ZnO.

**Figura 41** - Difractogramas das amostras de de ZnO/PSS 5% e 10%.

**Figura 42** - Imagens de MEV obtidas para tecidos revestidos com o nanocompósito ZnO/PDDA 10% contendo (a) 1 bicamada, (b) 5 bicamadas, (c) 10 bicamadas, (d) 15 bicamadas, (e) 20 bicamadas, (f) 25 bicamadas, (g) 30 bicamadas.

**Figura 43** - Relação da porcentagem de ZnO (obtida a partir de dados da análise de EDS) para as amostras do compósito ZnO/PDDA - 10% com diferentes números de bicamadas depositadas.

**Figura 44** - Espectro UV-Vis das amostras de tecido puro e os tecidos revestidos com compósito ZnO/PDDA – 10% com diferentes bicamadas.

**Figura 45:** Estrutura do Azul de Metileno. (ROCHA, 2011)

**Figura 46** - Espectro UV-Vis da solução de azul de metileno.

**Figura 47** - Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos: puro (Puro-AM), tratado(Tratado-AM) e modificado (PDDA-AM) com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS (PDDA-AM) na presença do corante azul de metileno.

**Figura 48** - Fotos dos tecidos (a) puro, (b) tratado, (c) revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS.

**Figura 49** - Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos: puro, tratado e revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS na presença do corante azul de metileno após 8 horas de exposição à luz solar.

**Figura 50** - Fotos dos tecidos (a) puro, (b) tratado, (c) revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS após 8 horas de exposição à luz solar.

**Figura 51** - Espectros UV-Vis no modo reflectância dos tecidos revestidos com (a) 1, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA-10% na presença do corante azul de metileno.

**Figura 52** - Variação da Luminância L para as amostras de tecido revestidos com (a) 1, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% em função do tempo de exposição à luz solar.

**Figura 53:** (a) Passos da degradação do Azul de Metileno adsorvido em fibras de algodão revestidas com ZnO. (b) Espécies monoméricas e poliméricas estão simultaneamente presentes na fibra antes da exposição a luz solar. (c) Após a exposição a luz solar, as espécies agregadas tendem a desaparecer primeiro. (d) A fibra degrada as espécies remanescentes. (Adaptado de UDDIN et al. 2007)

**Figura 54** - Variação das gamas de  $a^*$  e  $b^*$  para as amostras de tecido revestidos com (a) 1, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% em função do tempo de exposição à luz solar.

**Figura 55** - Fotos dos tecidos com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% (a) com corante azul de metileno, (b) após 2 horas de exposição ao sol, (c) após 4 horas de exposição ao sol e (d) após 8 horas de exposição ao sol.

**Figura 56:** Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos revestidos com 1, 10, 20, e 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA-10% na presença do corante azul de metileno após 4 horas de exposição a luz solar.

**Figura 57:** Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos revestidos com 1 bicamada do compósito ZnO/PDDA-10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%, na presença do corante azul de metileno e após 2 e 4 horas de exposição a luz solar.

**Figura 58** - (a) variação da Luminância L e (b) variação das gamas de  $a^*$  e  $b^*$  em função do tempo de exposição ao sol, para a amostras de tecido revestidos com 1 bicamada do compósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%.

**Figura 59** - Fotos do tecido com 1 bicamada do compósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10% (a) com corante azul de metileno, (b) após 2 horas de exposição ao sol, (c) após 4 horas de exposição ao sol.

**Figura 60** - Espectros UV-Vis modo reflectância dos tecidos revestidos com 10 bicamadas do compósito ZnO/PDDA-10% com 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%, na presença do corante azul de metileno e após 2 e 4 horas de exposição a luz solar e espectro do compósito ZnO/PDDA-10% após 4 horas de exposição à luz solar.

**Figura 61** - (a) Variação da Luminância L e (b) variação das gamas de  $a^*$  e  $b^*$  em função do tempo de exposição ao sol, para a amostras de tecido revestidos com 10 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%.

**Figura 62** - Fotos do tecido com 10 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10% (a) com corante azul de metileno, (b) após 2 horas de exposição ao sol, (c) após 4 horas de exposição ao sol.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** - Valores de potencial Zeta e tamanho médio das partículas das amostras.

**Tabela 2** - Análise de absorção atômica da solução de lavagem dos tecidos crescidos com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10%.

**Tabela 3** - Valores de potencial zeta e tamanho médio das partículas das amostras.

**Tabela 4** - Fator de proteção UPF. (ARPANSA, 2014)

**Tabela 5** - Tabela com os parâmetros CIELab do tecido puro, tecido tratado e tecido revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS, na presença do corante azul de metileno.

**Tabela 6** - Tabela com os parâmetros CIELab do tecido puro, tecido tratado e tecido revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS, na presença do corante azul de metileno após 8 horas de exposição a luz solar.

**Tabela 7** - Análise de absorção atômica da solução de lavagem dos tecidos crescidos com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do  $\text{ZnO/PDDA}$  - 10%.

## LISTA DE ABREVIATURAS

**Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** - Nanopartículas de prata estabilizadas no polieletrólito Cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano

**AgNps** – Nanopartículas de prata

**AM** – Azul de metileno

**Cel-Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/PSS** - Filme revestido sobre a superfície de tecido de algodão composto por nanopartículas de prata estabilizadas no polieletrólito Cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e o polieletrólito Poli estireno sulfonado

**Cel-ZnO/PDDA/PSS** – Filme revestido sobre a superfície de tecido de algodão composto por nanopartículas de óxido de zinco estabilizadas no polieletrólito Poli(cloreto de dialildimetilamônio) e o polieletrólito Poli estireno sulfonado

**DLS** – Espalhamento de luz dinâmico (*dynamic light scattering*)

**DRX** - Difração de raios x

**EDS** – Espectroscopia de energia dispersiva

**EDX** - Espectroscopia de dispersão de raios x

**FTIR** - Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier

**LbL** – layer-by-layer

**MET** - Microscopia eletrônica de transmissão

**MEV** - Microscopia eletrônica de varredura

**MNps** – Nanopartículas metálicas

**PDDA** - Poli(cloreto de dialildimetilamônio)

**PSS** - Poli estireno sulfonado

**SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** - Cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano

**ZnO/PDDA** – nanopartículas de óxido de zinco estabilizadas no polieletrólito Poli(cloreto de dialildimetilamônio)

**ZnONPs** – Nanopartículas de óxido de zinco

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Síntese por moagem.....	18
1.2 Síntese em Fase Vapor.....	19
1.3 Síntese por Via Úmida.....	20
1.3.1 Método Sol-Gel.....	20
1.3.2 Método de precipitação em Solução.....	22
1.4 Propriedades das Nanopartículas de Prata.....	23
2. Tecido Têxtil.....	26
3. Propriedade Antibacteriana.....	26
4. Incorporação de nanopartículas a tecidos.....	27
5. Técnicas e seus fundamentos.....	32
5.1 Espectroscopia UV-Vis.....	32
5.2 Espectroscopia no Infravermelho.....	34
5.3 Espectroscopia Raman.....	37
5.4 Difração de Raios X.....	38
5.5 Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS.....	40
5.6 Potencial Zeta.....	41
5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	44
6. OBJETIVOS.....	46
7. PARTE EXPERIMENTAL.....	48
7.1 Materiais e Reagentes.....	48
7.2 Síntese do Nanohíbrido Ag/SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	48
7.3 Caracterização do nanohíbrido Ag/SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	49
7.3.1 Espectroscopia Uv-Vis.....	49
7.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão.....	49
7.3.3 Difração de Raios X.....	49
7.3.4 Espectroscopia FTIR.....	49
7.3.5 Espectroscopia Raman.....	50
7.4 Incorporação do nanohíbrido Ag/SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> às fibras de algodão.....	50
7.4.1 Tratamento do tecido.....	50
7.4.2 Crescimento de filmes dos nano nanocompósitos Ag/SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> - 5% e Ag/SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> - 10%.....	50
7.5 Caracterização do tecido com as nanopartículas de prata incorporadas.....	51
Espectroscopia FTIR das fibras de algodão.....	51
7.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
7.5.2 Espectroscopia UV-Vis e Análise de Cor.....	51
7.6 Determinação da inibição de crescimento microbiano pelos tecidos modificados.....	52
7.7 Avaliação do desprendimento de nanopartículas de prata através da análise de Absorção Atômica.....	52
8. Resultados e Discussão.....	54
8.1 Síntese e Caracterização das AgNps incorporadas no SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	54
8.2 Incorporação do Ag/SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> em tecidos de algodão.....	65
8.3 Análise da atividade antimicrobiana dos tecidos modificados com filmes LbL Ag/SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	81
8.4 Análise do desprendimento de prata dos tecidos.....	87
9. CONCLUSÕES.....	90
10. REFERÊNCIAS.....	92
1. INTRODUÇÃO.....	98
1.1 Propriedades das Nanopartículas de Óxido de Zinco.....	98

1.2	Proteção à radiação UV .....	99
1.3	Tecidos Auto Limpantes .....	99
2.	OBJETIVOS .....	102
3.	PARTE EXPERIMENTAL .....	103
3.1	Materiais e Reagentes .....	103
3.2	Síntese do nanohíbrido ZnO/PDDA .....	103
3.3	Caracterização dos nanohíbridos ZnO/PDDA .....	103
3.4	Tratamento do tecido .....	104
3.5	Crescimento de filmes Cel-ZnO/PDDA/PSS .....	105
3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	105
3.7	Avaliação da atividade fotocatalítica dos tecidos revestidos com o nanocompósito ZnO/PDDA – 10% através de degradação do corante azul de metileno	105
3.8	Avaliação do desprendimento de nanopartículas de óxido de zinco através da análise de Absorção Atômica .....	106
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	106
4.1	Síntese e Caracterização das ZnONps incorporadas no PDDA.....	106
4.2	Incorporação do ZnO/PDDA em tecidos de algodão .....	113
4.3	Ação bloqueadora de raios UV de tecidos com nanopartículas de ZnO incorporadas.....	116
4.4	Avaliação da atividade fotocatalítica da degradação do corante azul de metileno em tecidos com nanopartículas de ZnO incorporadas .....	118
4.5	Análise do desprendimento de Zn dos tecidos.....	137
5.	CONCLUSÕES .....	139
6.	PERSPECTIVAS .....	140
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	141



## APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Tecidos antimicrobianos que contêm prata representam um grande desafio tanto para meio acadêmico como para indústria. Estes materiais chamam atenção devido a sua novidade em ser um material biocida de longa duração com uma estabilidade à temperatura elevada e baixa volatilidade. O grande aumento no número e na ocorrência de cepas bacterianas resistentes a antibióticos levou um renovado interesse no uso da prata como um agente antibacteriano. Além disso, tecidos com propriedades autolimpantes tem recebido grande atenção, pois estes podem eliminar manchas através da luz solar, bem como eliminar bactérias que causam mau odor, conferindo bem estar ao consumidor e também ao meio ambiente pois a frequência de lavagem dessas peças pode ser muito menor do que aquela necessária considerando as peças tradicionais (MONTEIRO, 2009).

A prata é um metal conhecido pelo seu largo espectro antimicrobiano, sua atividade contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos, protozoários e vírus, incluindo estirpes resistentes a antibióticos. Ela pode ser usada para reduzir infecções no tratamento de queimaduras, para prevenir a colonização bacteriana em dispositivos médicos, assim como em tecidos. A prata, como um agente antisséptico, tem sido eficaz em uma variedade de materiais, incluindo titânio, vidro, polímeros e também tecidos (MONTEIRO, 2009). Já as nanopartículas de ZnO são conhecidas por conferir a propriedade “auto limpante” a um tecido, podendo eliminar manchas, bactérias e atuar como protetor a radiação UV.

No nosso trabalho realizamos a incorporação de nanopartículas em fibras de algodão através do método *LbL* (*layer-by-layer*). Para isto realizou-se as sínteses das nanopartículas em polieletrólitos, os quais são polímeros que apresentam características

de eletrólitos possuindo grupos ionizáveis que podem apresentar cargas positivas (policação) ou cargas negativas (poliânion). A síntese das nanopartículas de prata foram realizadas no polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano ( $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ), o qual possui cargas positivas devido aos grupos piridínicos presentes. As nanopartículas de ZnO foram sintetizadas no polieletrólito poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) que também apresenta cargas positivas, devido ao grupo amônio presente. Para criação das bicamadas utilizou-se outro polieletrólito o poli estireno sulfonado (PSS) que apresenta cargas negativas devido ao grupo sulfônico permitindo realizar a adsorção eletrostática destes polieletrólitos na superfície de um tecido de algodão puro.

A dissertação foi dividida em dois capítulos.

No Capítulo 1 é abordada a temática de nanopartículas de Ag em tecidos, métodos de síntese e incorporação e os nossos resultados obtidos para a síntese, caracterização e incorporação de nanopartículas de prata em fibras de algodão.

O Capítulo 2 é focado nas nanopartículas de ZnO. Primeiramente apresentando suas características e propriedades que estas podem conferir a um tecido, e por fim, nossos resultados obtidos para a síntese, caracterização e incorporação destas em fibras de algodão.

## **CAPÍTULO 1**

### **1. INTRODUÇÃO**

Atualmente uma revolução vem acontecendo na ciência e tecnologia desde o entendimento de que os materiais em escala nanométrica - nanoescala - podem apresentar comportamentos e/ ou propriedades diferentes daquelas que os materiais geralmente apresentam em escala macroscópica. Ao ramo da ciência que estuda esses novos materiais/ comportamentos foi atribuído o nome de nanociência, ou, mais comumente, nanotecnologia (DURAN et al. 2006).

A nanotecnologia pode ser definida como a ciência e a engenharia envolvida na síntese, caracterização e aplicação de materiais e dispositivos cuja menor organização funcional em pelo menos uma dimensão está na escala nanométrica. De uma maneira geral uma partícula tem tamanho considerado como nanométrico quando esta apresenta tamanho inferior a 100 nm (SAHOO, et. al. 2007; FARAJI, et. al. 2009).

Como já citado, na nanoescala surgem novos fenômenos que não aparecem na macroescala. As propriedades das nanopartículas, diferentes das partículas em escalas maiores, podem se basear no fato de que as superfícies envolvidas são muito maiores propiciando assim maiores áreas de contato. Na realidade, quando uma partícula decresce em tamanho, uma grande proporção de seus átomos é encontrada na superfície comparada às camadas mais internas, ou seja, quanto menor forem as partículas maior será a superfície de contato. Pode-se deduzir então que nanopartículas possuem uma superfície muito maior por unidade de massa comparada as partículas maiores. Assim, como as reações químicas ocorrem geralmente na superfície, significa que materiais nanoparticulados são extremamente mais reativos em relação a uma mesma massa de material composto de partículas maiores (GARCIA, 2011).

Porém as mudanças mais importantes de comportamento não são causadas apenas pela ordem de magnitude da redução do tamanho, mas por novos fenômenos intrínsecos observados ou que se tornam predominantes em nanoescala, e que não são necessariamente previsíveis a partir do comportamento observável em escalas maiores. Esses novos comportamentos/propriedades estão diretamente relacionados com a reatividade química, resistência mecânica e comportamento sob a ação da luz (DURAN et al. 2006; GARCIA, 2011).

Dessa forma, a síntese controlada das nanopartículas e seu subsequente arranjo para formar materiais e/ ou dispositivos nanoestruturados constituem os objetivos centrais da nanotecnologia (DURAN et al. 2006).

Existem basicamente dois procedimentos gerais para a síntese de nanopartículas metálicas. O procedimento “de baixo para cima” (*bottom up*) representa a construção de um nanomaterial a partir de seus componentes básicos, tais como, átomos ou moléculas. Este procedimento abre a possibilidade de criar materiais projetados exatamente para obter as propriedades desejadas (TAVAKOLI et al. 2007).

Além disso, é possível construir um nanomaterial pela deposição de átomos sobre uma superfície regular. Os átomos depositados podem se organizam espontaneamente, formando estruturas bem definidas de tamanho nanométrico. Os materiais em escala nanométrica também podem ser obtidos por uma reação química controlada. Nanopartículas de materiais metálicos, como por exemplo, a prata, são obtidas em reações químicas em meios aquosos, nas quais os átomos de prata na solução são reduzidos e se juntam para formar agregados de tamanho nanométrico (GARCIA, 2011).

O segundo procedimento “de cima para baixo” (*top down*) envolve a reconfiguração ou eliminação de excesso de um material existente em maior escala de

modo a criar um nanomaterial. O método “de cima para baixo” geralmente não é muito adequado para sintetizar partículas uniformes e de tamanhos muito pequenos. Já o método “de baixo para cima” é muito mais adequado para gerar partículas uniformes com tamanho, estruturas e formas definidas (TAVAKOLI et al. 2007).

Os métodos de síntese de nanopartículas são baseados nesses dois procedimentos acima citados. Vários pesquisadores vêm estudando novos métodos de síntese de nanopartículas, pois esse é um processo complexo. Existem basicamente três principais categorias de síntese de nanopartículas que são: Síntese no estado sólido, fase em vapor e precipitação em solução (GARCIA, 2011). As principais técnicas são descritas a seguir.

### **1.1 Síntese por moagem**

A síntese por moagem é um método físico e o mais comum utilizado na literatura para a síntese de nanopartículas. Baseia-se num processamento mecânico de alta energia através de tratamento térmico e uma fina moagem. Partículas finas de até 30 nm podem ser obtidas através de maiores (200 µm). Este processo é característico da técnica “*Top Down*” (GARCIA, 2011; TAVAKOLI et al. 2007).

Apesar da simplicidade e da eficiência do moinho de bolas na síntese de nanopartículas de ligas metálicas, há alguns problemas e limitações do método. A microestrutura dos produtos de moagem é muito sensível às condições de moagem e pode ser afetada pela contaminação indesejada a partir da atmosfera. Além disso, não há um controle do tamanho das partículas, assim para se obter o partículas menores do que 30 nm, podem ser necessários longos períodos de moagem e a distribuição de tamanho é heterogênea (TAVAKOLI et al. 2007).

## 1.2 Síntese em Fase Vapor

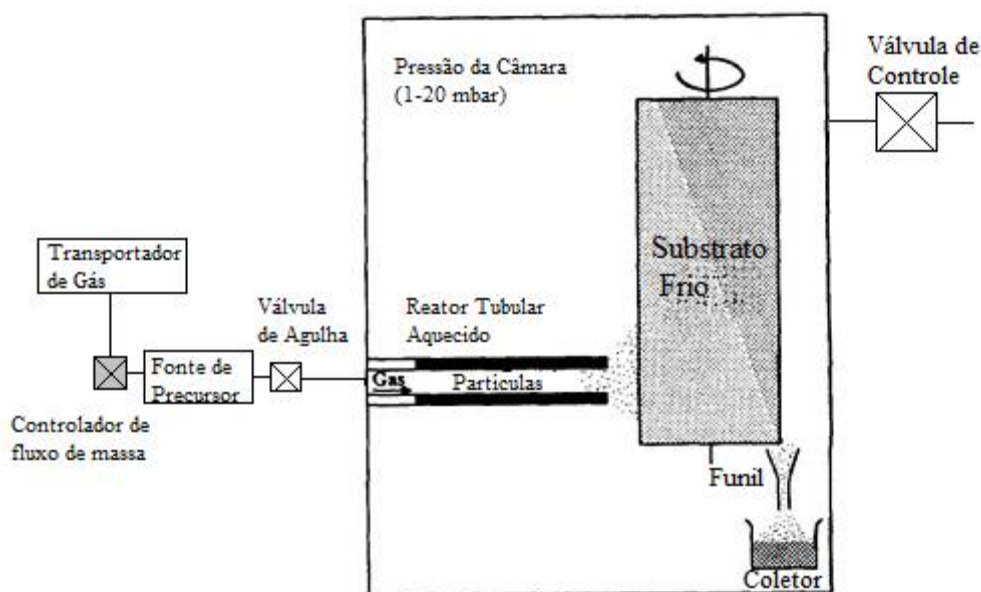
A síntese em fase vapor é um método característico da técnica bottom up, a formação das nanopartículas ocorre na fase gasosa. Nesta técnica, a condensação de átomos e moléculas forma as nanopartículas. O método de vaporização tem sido utilizado com frequência, onde os materiais alvo são vaporizados por uma fonte de calor e, em seguida, rapidamente condensados. O processo de vaporização pode ser dividido em métodos físicos e químicos, dependendo se alguma reação química ocorre. Se as nanopartículas resultantes têm a mesma composição que o material alvo, o processo é chamado de condensação de vapor física (PVC) (TAVAKOLI et al. 2007).

No entanto, as nanopartículas que têm uma composição diferente do alvo são normalmente obtidas por condensação de vapor químico (CVC) porque ocorre uma reação química entre o vapor e outros componentes do sistema durante a vaporização e condensação. O processo CVC tem a vantagem de selecionar a composição, enquanto que o PVC proporciona maior pureza das nanopartículas. O método de condensação de vapor químico foi desenvolvido para a preparação de muitos tipos de nanopartículas com uma distribuição de tamanhos estreita. Apesar de possuir um alto custo, a técnica é considerada como de alto controle de tamanho de partículas.

O processo de condensação de vapor prossegue em basicamente duas etapas, uma câmara de reação, mantida no vácuo e um sistema de fornecimento de precursor operacional à pressão ambiente. Os segmentos são ligados por meio de uma válvula agulha, a qual monitora continuamente e controla a taxa de fluxo de precursor / transportador a partir do fornecimento de gás para a reação da câmara. Durante o curto tempo de residência do precursor no tubo aquecido, as moléculas individuais começam a decompor-se e combinam-se para formar aglomerados pequenos ou nanopartículas. As partículas formadas que nucleiam na fase gasosa são coletadas numa superfície de

cobre refrigerada à água como pode ser observado na Figura 1 (GARCIA, 2011; TAVAKOLI et al. 2007).

**Figura 1** - Desenho esquemático da condensação de vapor por um processo químico. Adaptado de TAVAKOLI et al. (2007).



### 1.3 Síntese por Via Úmida

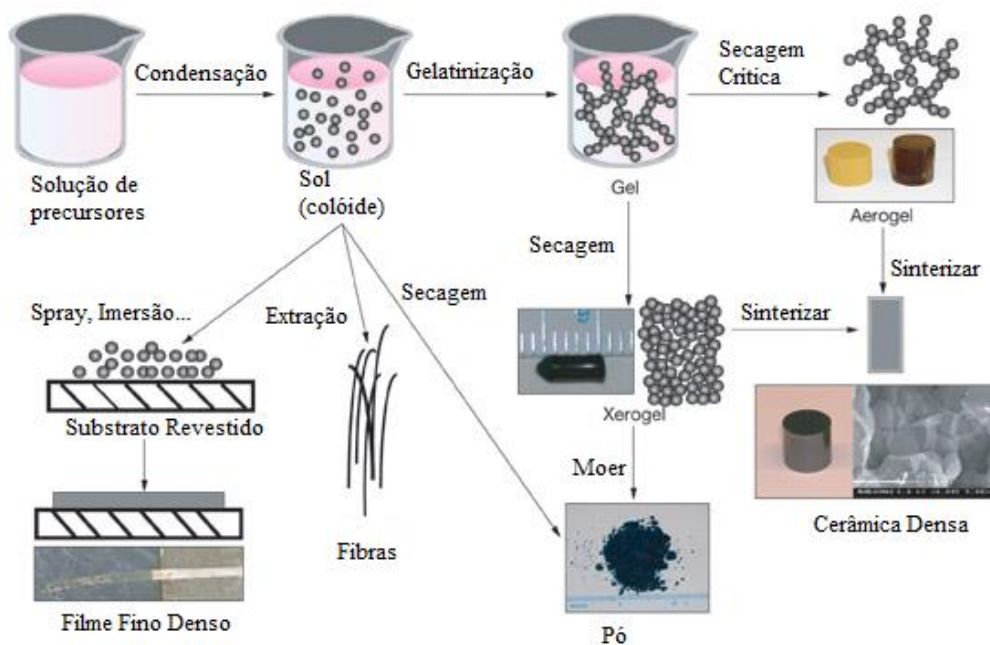
#### 1.3.1 Método Sol-Gel

O método sol-gel é uma síntese que se enquadra na técnica bottom up, e é uma das mais comumente utilizadas para obtenção de nanopartículas por via úmida. É uma técnica muito útil para produzir materiais amorfos bem como materiais estruturalmente ordenados. Este método também permite a obtenção de produtos com alta pureza e homogeneidades, além de outras vantagens como fácil execução e baixo custo (FERREIRA, 2009).

O termo Sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal). Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas que ocorre apenas pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão, esse processo também pode ser chamado de gelatinização (HIRATSUKA et al. 1995).

A remoção do líquido do sistema leva à formação do gel. A transição de sol para gel controla a distribuição de tamanho das partículas. A calcinação do gel (normalmente a temperaturas cerca de 800°C) produz o óxido (GARCIA, 2011). O esquema de síntese pode ser observado na Figura 2.

**Figura 2** - Representação esquemática do processo sol-gel. Adaptado de: <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>.



O tamanho das partículas do sol depende da composição da solução, pH e temperatura. Ao controlar estes fatores, pode-se ajustar a dimensão das partículas. Este



método tem sido utilizado com sucesso para sintetizar nanopartículas de numerosos óxidos de metais tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e outros nanomateriais. (TAVAKOLI et al. 2007)

### **1.3.2 Método de precipitação em Solução**

Um dos mais simples e mais comumente usados é o método da redução de sais de metais em solução, ou método da precipitação. Ultimamente, a produção de partículas metálicas nanométricas com diferentes morfologias e tamanhos de utilizando a redução química de sais tem sido relatada.

Este método de síntese envolve a redução de um sal iônico num meio aquoso na presença de um surfactante, usando agentes redutores (GUZMÁN et al. 2009). Assim são preparados colóides de Ag, Cu, Zn e Au. Os surfactantes poliméricos são geralmente solúveis em água, utilizados para a suspensão de nanopartículas metálicas, alguns exemplos são a Polivinilpirrolidona (PVP), poli (vinil álcool) (PVA), poliestireno sulfonado (PSS) (GARCIA, 2011). Devido à dificuldade em se isolar os processos de nucleação, crescimento e agregação das partículas para seu estudo independente, seus mecanismos ainda não são inteiramente conhecidos (GARCIA, 2011).

Recentemente, um novo polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano ( $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) foi estudado por SANTOS et al., (2012) o qual utilizou o  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  como *template* para síntese de nanopartículas de platina para aplicação em sensores químicos. Esse polieletrólito apresentou várias vantagens como agente estabilizador tais como, alta estabilidade e boa resposta eletroquímica. Devido a isso, neste trabalho utilizou-se este mesmo polieletrólito para a estabilização de nanopartículas de prata visto que este

apresenta várias vantagens para síntese das mesmas, além de ainda não ter sido estudado para a obtenção de AgNps.

As propriedades das nanopartículas em geral são afetadas pela cinética da reação. Fatores que influenciam a velocidade das reações incluem a concentração dos reagentes, temperatura de reação, pH e a ordem em que os reagentes são adicionados à solução (SONG et al. 2009).

As nanopartículas tem um grande potencial comercial para a indústria têxtil, pois podem proporcionar uma elevada durabilidade dos tecidos, além de conferir propriedades de interesse. Além disso, um revestimento de nanopartículas em tecidos não afeta a sua respirabilidade ou sensação ao toque (WONG et al. 2006).

#### **1.4 Propriedades das Nanopartículas de Prata**

Atualmente a demanda por uma vida confortável e saudável tem instigado pesquisas na área de materiais têxteis multifuncionais (WANG et al. 2011). Tecidos com a sua superfície modificada e funcionalizada tem recebido grande atenção com o objetivo de conferir propriedades a estes como: auto limpeza por evitar e eliminar manchas reduzindo assim a frequência de lavagem e o detergente utilizado, bloqueadores de radiação ultravioleta UV devido alta incidência dessa radiação e os riscos que ela apresenta para o ser humano e tecidos antibacterianos que podem prevenir uma gama de infecções e melhorar a qualidade de vida dos seres humanos (WANG et al. 2011; PAUL et al. 2009; CABRALES et al. 2012).

A maior parte dos tecidos têxteis produzidos com fibras naturais, assim como os manufaturados com fibras sintéticas, não são resistentes ao crescimento de bactérias ou fungos patogênicos (FEITOR, 2010). Os materiais têxteis produzidos com fibras naturais são um excelente meio para a proliferação de microrganismos, particularmente

bactérias e fungos, devido ao fato de permitirem a retenção de umidade e agirem como fontes de nutrientes para estes seres vivos. O crescimento de microorganismos em têxteis causa efeitos indesejáveis não só no tecido, mas também para o usuário (FEITOR, 2010).

Agentes antimicrobianos são utilizados para prevenir três efeitos indesejáveis na indústria têxtil. O primeiro inclui os fenômenos de degradação, como corantes, coloração e deterioração de fibras. O segundo devido ao desagradável odor que as bactérias podem causar e o terceiro e mais prejudicial efeito é o aumento do potencial de riscos de infecções para a saúde (FEITOR, 2010; DASTJERDI e MONTAZER, 2010).

Em um ambiente clínico, os materiais têxteis podem ser encontrados em diversas formas como lençóis, jalecos, cortinas, máscaras e podem ser uma fonte importante de bactérias que podem contaminar os pacientes, pessoas e o ambiente direta ou indiretamente (BORKOW e GABBAY 2008). Os materiais têxteis utilizados em clínicas são geralmente confeccionados em poliéster ou fibras sintéticas similares, os quais não servem de alimento para o desenvolvimento de bactérias. Contudo, a porosidade encontrada nos tecidos têxteis, causado pelo processo de fabricação, permite que sujeiras e umidade se acumulem entre os fios do tecido, criando um ambiente úmido e quente propício para o desenvolvimento de microorganismos (FEITOR, 2010). Assim, aumenta-se o risco da ocorrência de infecções nosocomiais. Uma infecção nosocomial ou infecção hospitalar é uma infecção que se desenvolve em um paciente durante uma internação. Infecções hospitalares podem ser bacterianas, virais, fúngicas ou mesmo parasíticas. Entre os patógenos incluem-se *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas*, e *Escherichia coli* (BORKOW e GABBAY 2008).

Tem-se relatado que em hospitais, 10% dos pacientes adquirem uma infecção durante a internação. Em geral, as infecções nosocomiais se desenvolvem no trato respiratório e no trato urinário. O tratamento com antibióticos pode conduzir a uma resistência das bactérias patogênicas, e segundo estudos, atualmente 70% das infecções bacterianas nosocomiais são resistentes a um ou mais dos antibióticos tradicionalmente utilizados para eliminá-las (INBANESON et al. 2011; LARA, 2010). Estes patógenos emergentes são as preocupações mais graves, porque eles são mais difíceis de tratar. O aparecimento de resistência a antibióticos dos microorganismos está aumentando extremamente rápido em todo o mundo, criando uma séria ameaça para a propagação e tratamento de doenças infecciosas (BORKOW, G.; GABBAY, J. 2008). Sendo assim pessoas tratadas com os fármacos os quais os microorganismos são resistentes geralmente passam mais tempo no hospital e necessitam de uma forma de tratamento que utiliza dois ou três antibióticos diferentes, sendo menos eficaz, mais tóxico e com maior custo (INBANESON et al. 2011; LARA, 2010).

Atualmente o processo de incorporação de nanopartículas em materiais têxteis tem recebido grande atenção devido à alta área superficial que as nanopartículas possuem e também devido as novas propriedades geradas com a nanoescala.

Particularmente, as nanopartículas de prata (AgNps) possuem propriedades com alto poder biocida sendo portanto um dos metais mais utilizados pela indústria têxtil. Esta é conhecida pelo seu largo espectro de atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos, protozoários e certas viroses, incluindo cepas resistentes a antibióticos. A prata é também usada para controlar crescimento bacteriano em uma variedade de aplicações, incluindo cirurgia dentária, cateteres e feridas de queimaduras, sendo o material inorgânico mais tóxico para os microorganismos e

menos tóxico às células humanas (DASTJERDI e MONTAZER, 2010; EL-RAFIE et al. 2012; ILIC et al. 2009; KIM et. al. 2007).

## **2. Tecido Têxtil**

Os tecidos mais utilizados na área médica são os tecidos produzidos em teares. Os tecidos produzidos em teares geralmente consistem de dois conjuntos de fios, os quais são entrelaçados perpendicularmente uns em relação aos outros. Os fios que estão dispostos ao longo do comprimento do tecido se denominam urdume e os fios que estão dispostos na largura do tecido são denominados trama. Sendo projetados de acordo com a utilidade final desse material. O tecido de tear mais utilizado é o tecido plano, onde o fio de trama se entrelaça alternadamente com o fio de urdume, sendo assim, em um dado momento o fio de trama passará por cima do fio de urdume e no momento seguinte o fio de trama passará por debaixo do fio de urdume (FEITOR, 2010).

Os materiais têxteis produzidos com fibras naturais (tais como, algodão, lã, seda) podem ser um excelente meio para a proliferação de microrganismos, particularmente bactérias e fungos, devido ao fato de permitirem a retenção de umidade e agirem como fontes de nutrientes para estes seres vivos (CHADEAU et al., 2010; FEITOR, 2010).

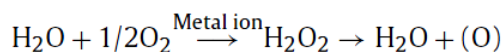
## **3. Propriedade Antibacteriana**

A prata, tanto em sua forma metálica como iônica, possui uma ação antimicrobiana conhecida há séculos, na forma de nanopartículas, no entanto, apresenta uma área superficial infinitamente maior e suas propriedades são enormemente aumentadas (GARCIA, 2011). Esta também é um agente antimicrobiano seguro em comparação com alguns agentes orgânicos que têm sido evitados por causa do risco de

seus efeitos nocivos ao corpo humano. Em contrapartida, a prata possui alta ação bacteriana e baixa toxicidade para as células humanas (FOUDA et al. 2013; FEITOR, 2010).

Geralmente, os íons de prata podem destruir ou passar através da membrana da célula e ligar-se ao grupo SH de enzimas celulares. A redução crítica da atividade enzimática consequente da mudança de metabolismo nos microorganismos inibe o seu crescimento, até a morte da célula (FOUDA et al. 2013).

O mecanismo dos efeitos inibidores do crescimento de microorganismos pelas nanopartículas de prata ainda não foi bem compreendido. Outra possibilidade é a de que a inibição do crescimento pode ser relacionada com a formação de radicais livres a partir da catálise superficial das AgNps. (KIM et al. 2007) Como segue a reação (FOUDA et al. 2013):



Uma geração descontrolada de radicais livres pode atacar os lipídios da membrana e, em seguida, levar a uma ruptura da membrana e assim oxidando a estrutura molecular de bactérias (KIM et al. 2007).

Tal mecanismo não precisa de qualquer contato direto entre as nanopartículas de prata e as bactérias, porque o oxigênio produzido difunde a partir das fibras para o ambiente circundante (FOUDA et al. 2013).

#### **4. Incorporação de nanopartículas a tecidos**

Várias são as maneiras pelas quais as propriedades de interesse podem ser atribuídas em materiais têxteis, tais como: a incorporação das espécies de interesse

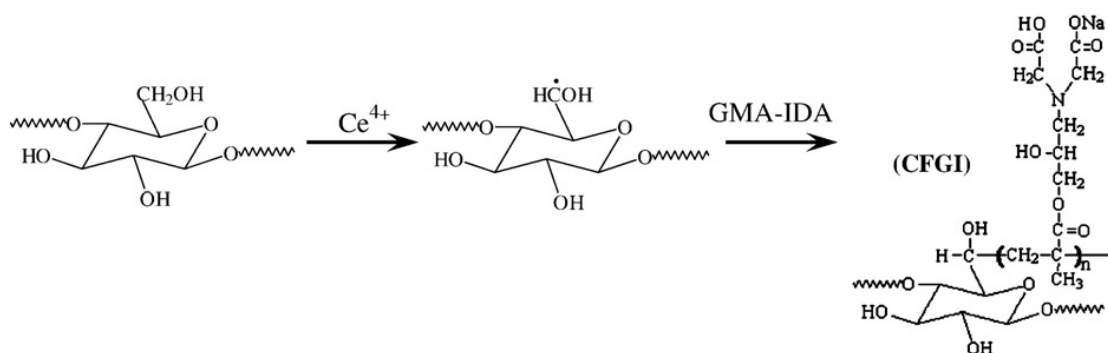
diretamente na produção das fibras, revestimento ou sobre as fibras têxteis e imobilização dessas espécies em fibras através das ligações iônicas ou covalentes (FEITOR, 2010).

Um dos métodos mais simples estudados para a incorporação das nanopartículas em tecidos é método da adsorção. Este processo consiste em tratar o substrato (no caso o tecido) com nanopartículas sob condições adequadas de pH e força iônica, seguido de incubação (GULRAJANI e GUPTA, 2011). Por exemplo, ILIC et al. (2009) imobilizaram nanopartículas de prata em algodão via adsorção superficial utilizando AgNps coloidais sintetizadas por precipitação com NaBH<sub>4</sub> em duas concentrações (10 ppm e 50 ppm). O tecido de algodão foi imerso no meio reacional durante cinco minutos, após isso as amostras foram aquecidas a 100 °C durante cinco minutos, lavou-se duas vezes com água deionizada e secou-se a temperatura ambiente. Com as AgNps adsorvidas no tecido investigou-se a propriedade antimicrobiana a qual apresentou resultados positivos contra as bactérias *E. coli* e *S. aureus*. Porém, após um ciclo de 5 lavagens os tecidos tratados com a concentração de prata em 10 ppm apresentaram uma perda da eficiência antimicrobiana dos tecidos. Já o tecido tratado com a concentração de prata em 50 ppm, mesmo após o ciclo de 5 lavagens ainda apresentou a ação antibacteriana, devido a quantidade de material adsorvido. Também foram realizados testes antibacterianos com estes tecidos após o tingimento dos mesmos. Verificou-se que o tingimento não afeta a ação antibacteriana do tecido tratado com as AgNPs (GULRAJANI e GUPTA, 2011).

Com base no método de adsorção para incorporação de partículas em tecidos, inúmeros estudos tem sido relatados mostrando diferentes métodos para este mesmo fim. Por exemplo, Chen e Chiang (2008) utilizaram monômeros quelatos com nanopartículas de prata adsorvidas ligados as fibras de algodão, para isto as fibras de

algodão foram imersas em uma solução de  $Ce^{+4}/HNO_3$  a 40 °C e em seguida imersos em solução de (GMA-IDA) glicidil metacrilato-ácido aminodiacético a mesma temperatura. A estrutura do algodão possui grupos hidroxilas que podem formar radicais através da reação com  $Ce^{+4}$  em meio ácido, dessa forma ocorreu a polimerização do GMA-IDA na estrutura do algodão conforme a Figura 3:

**Figura 3** - Esquema da polimerização do GMA-IDA na estrutura do algodão.



O algodão polimerizado foi imerso em uma solução de  $AgNO_3$  por 1 hora para adsorver íons  $Ag^+$  e em seguida esses íons foram reduzidos por radiação ultravioleta. Nesse trabalho as estruturas do tecido foram caracterizadas por FTIR e o tamanho das partículas incorporadas no tecido por MEV. Estas apresentaram tamanho médio de 75 nm e apresentaram forte ação contra a bactéria *E. coli*.

### 1.6.1 Incorporação pelo método *LbL*

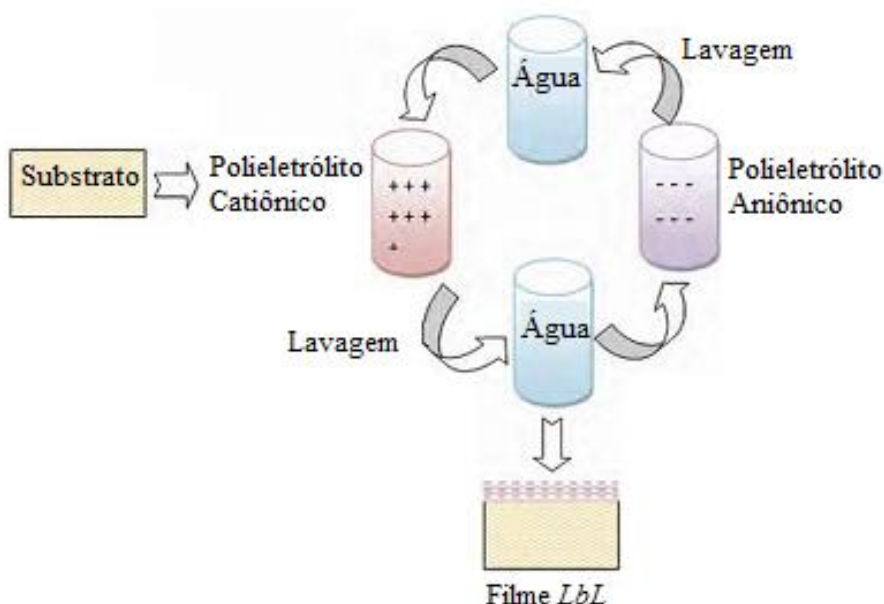
A incorporação das nanopartículas de prata em tecidos pode também ser realizada utilizando o método *LbL* (*Layer by Layer*) (SANTOS et al., 2012; DECHER et al., 1994; PENG et al., 2009). Esta técnica trata-se de um processo sequencial de adsorção de policátions e poliânions de carga oposta, de modo a construir filmes de polieletrólitos no substrato. O processo é iniciado carregando um substrato



apropriadamente, seguindo a sua imersão em um polieletrólito de carga oposta e em seguida, em uma solução de lavagem. A superfície carregada atrai o polieletrólito de carga oposta e assim ligando-se por fortes ligações eletrostáticas. Um polieletrólito é um polímero que apresenta grupos ionizáveis na sua cadeia, conservando assim as propriedades dos polímero e de eletrólito, sendo capaz de se dissolver em água. Assim sendo um polieletrólito pode conter grupos ionizáveis com cargas positivas (polication) ou grupos com cargas negativas (polianion).

Depois da lavagem, o substrato revestido com uma camada única é submetido a uma etapa de secagem e posteriormente é tratado com uma solução de carga oposta. A repetição desse ciclo pode ser utilizada para depositar inúmeras camadas ultrafinas. O processo está representado na Figura 4 (GULRAJANI e GUPTA, 2011).

**Figura 4** - Passos para a formação de uma bicamada (1-100 nm) pela método *LbL*. Adaptado de (GULRAJANI e GUPTA, 2011).



A técnica tem sido extensivamente estudada para aplicações em plásticos, sensores, LEDs e células combustível (CRESPILHO, et al., 2006; SATO, K e ANZAI, J. 2013). Os poucos estudos que foram conduzidos em superfícies têxteis mostram que o método *LbL* pode ser utilizado para preparar fibras têxteis com funcionalidades específicas especialmente adequadas para vestuário de proteção. Uma grande variedade de outras moléculas funcionais como nano partículas carregadas, corantes e enzimas também podem ser incorporados nas camadas de uma forma controlada. (GULRAJANI e GUPTA, 2011)

No trabalho de (KALE, R. D e MEENA, C. R. 2011) os mesmos utilizaram a técnica *LbL* para a adsorção eletrostática de nanocompósitos de ZnO/PEI (polietilenoimina) alternados com o polieletrólito PAA (ácido poliacrílico) em fibras de Nylon. O ZnO foi sintetizado por dois diferentes métodos (Sol-Gel e precipitação) seguido da calcinação do mesmo. As camadas foram crescidas suspendendo as ZnONPs na solução de PEI, assim crescendo as bicamadas com o nanocompósito ZnO/PEI e o polieletrólito PAA. As fibras de Nylon possuem ambas as terminações carboxila e amina, e os polieletrólitos PEI e PAA possuem grupos amina e ácido respectivamente em sua estrutura, portanto são capazes de realizar ligações iônicas com as fibras de Nylon sem tratamento prévio, devido a isto os compósitos ficam fortemente ligados as fibras. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que ambas as sínteses realizadas do ZnO apresentaram resultados similares e a eficácia antimicrobiana aumenta conforme aumenta o número de bicamadas e, conseqüentemente, o número de partículas. Neste trabalho também foi realizado o teste da durabilidade dos tecidos segundo a norma ISO 6330:1984 para o ciclo de 15 lavagens. Observou-se que à medida que o tecido é lavado o mesmo vai perdendo aos poucos sua eficácia, porém mesmo após 15 lavagens este apresentou uma alta ação antimicrobiana contra a bactéria

*Staphylococcus Aureus*. Pelas imagens de MEV após o ciclo de 15 lavagens ainda é possível observar nitidamente a presença de nanopartículas.

Muitas das técnicas de incorporação de nanopartículas em tecidos estudadas atualmente não conferem um efeito permanente ao tecido. O desprendimento das nanopartículas durante a lavagem do tecido podem causar impactos ambientais desfavoráveis como contaminação de rios e morte aquática (FEITOR, 2010). O trabalho de KALE, R. D e MEENA, C. R. (2011) demonstra a incorporação de nanocompósitos de ZnO em fibras de nylon através da técnica *LbL*, promovendo uma forte interação entre estes, conferindo a propriedade antibacteriana mesmo após 15 lavagens consecutivas do tecido, indicando assim uma alta estabilidade desses tecidos. Desse modo, neste trabalho é proposto o método *LbL (Layer by Layer)* para realizar a incorporação das nanopartículas na superfície de tecidos de algodão. Essa técnica fornece filmes de espessura nanométrica com alta homogeneidade (SANTOS et al., 2012; DECHER, et. al., 1994; PENG, et. al., 2009). Além disso, esta apresenta várias vantagens para a incorporação de nanopartículas em tecidos, como por exemplo, o alto controle molecular das nanopartículas adsorvidas, forte interação via adsorção eletrostática dos polieletrólitos utilizados e também a possibilidade de incorporação de duas ou mais espécies de nanopartículas no mesmo tecido, atribuindo assim, propriedades de interesse ao tecido.

## **5. Técnicas e seus fundamentos**

### **5.1 Espectroscopia UV-Vis**

A espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), ou espectrofotometria, utiliza fótons na faixa do ultravioleta próximo (UV:  $200 < \lambda < 380$ -400 nm), do visível (Vis:  $380$ -400 nm  $< \lambda < 700$ -800 nm), e do infravermelho próximo

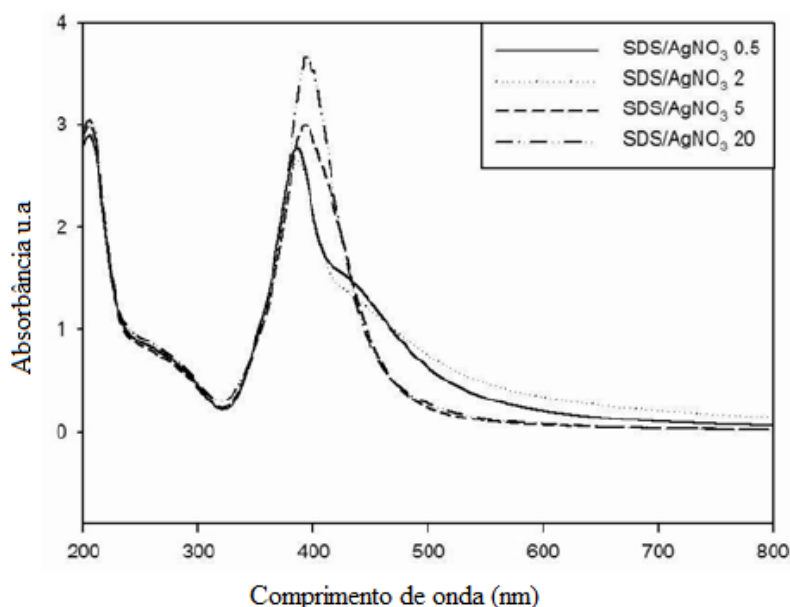
(NIR, do inglês, near infrared:  $800 \text{ nm} < \lambda < 3300 \text{ nm}$ ). Esses fótons (nesta faixa de comprimento de onda) interagem com as moléculas provocando transições eletrônicas moleculares (ANDRADE, 2008).

Na caracterização de nanopartículas metálicas, além da excitação dos elétrons, ocorre outro tipo de interação com a radiação eletromagnética que acontece pelo fato de que na escala nanométrica o caminho livre dos elétrons excede o raio da partícula fazendo com que os elétrons possam ser excitados pela luz visível. Ocorre então uma oscilação coletiva dos elétrons de condução em decorrência da interação com a radiação eletromagnética, induzindo a formação de momentos de dipolo pelo carregamento da superfície. Uma força de restauração nas nanopartículas tenta compensar, resultando em um comprimento de onda ressonante único, gerando a banda plasmon de superfície (MARZÁN, L.M. 2004).

Para que um metal apresente ressonância de plasmon ele deve possuir elétrons de condução livres, como ocorre no Au, Ag e Cu. Fatores como tamanho e forma de partícula, assim como a constante dielétrica e a distância interpartículas influenciam no comprimento de onda de oscilação. Para partículas não esféricas, o comprimento de onda de ressonância depende da orientação do campo elétrico. Portanto, são possíveis duas oscilações: a transversal e a longitudinal, formando duas bandas de absorção no espectro (MARZÁN, L.M. 2004).

Um exemplo desta técnica para a caracterização de nanopartículas coloidais é o trabalho de SONG, et. al. (2009) onde o mesmo estudou a síntese e a estabilidade de nanopartículas de prata em diferentes concentrações dos precursores através de seus espectros de absorção, conforme a Figura 5.

**Figura 5** - Espectro de absorção Uv-Vis das nanopartículas de prata preparadas via redução de  $\text{AgNO}_3$  na presença de SDS em diferentes proporções. SONG, et. al. (2009)



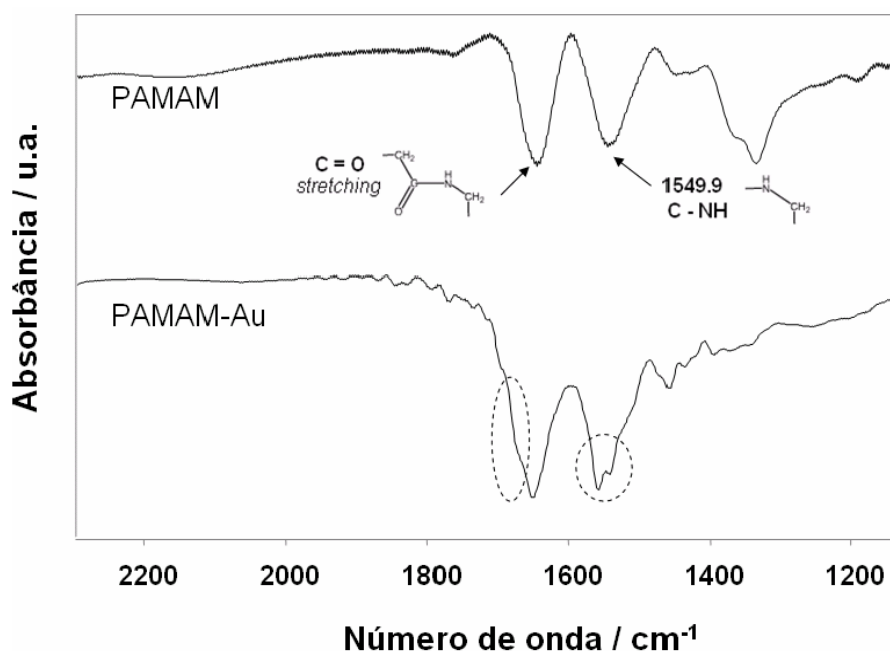
Neste espectro SONG, et. al. (2009) conclui que na medida em que aumenta-se a proporção de SDS/AgNO<sub>3</sub> o pico de absorção em 400 nm ficam mais estreitos, confirmando um estado nanoparticulado e bem disperso da prata. Já em baixas proporções de SDS/AgNO<sub>3</sub> os picos apresentam-se mais largos, indicando a agregação.

## 5.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que permite evidenciar a presença de vários grupos funcionais em uma molécula. A radiação infravermelha tem energia comparável ao momento da amplitude de vibração das ligações covalentes entre os átomos. Para uma vibração ocorrer com absorção de energia na região do infravermelho (FTIR), o momento dipolo da molécula deve variar durante a vibração (GRAHAM SOLOMONS, T.W., 1981).

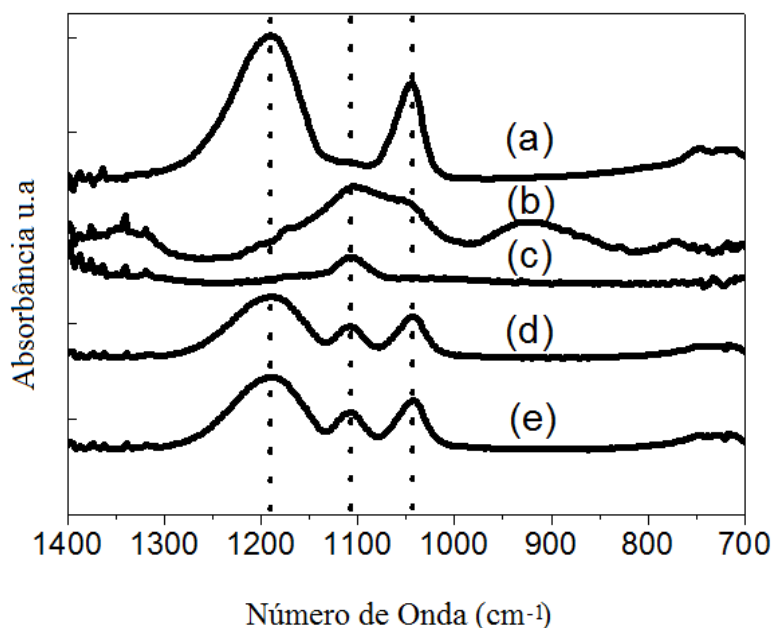
A interação entre as nanopartículas e uma molécula pode ser estudada pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). CRESPILO et. al. (2009) estudou as interações das nanopartículas de ouro com o dendrímero PAMAM, e verificou-se que, após o crescimento das nanopartículas, duas bandas das amidas são influenciadas, conforme a Figura 6, indicando uma perturbação do grupo amida na presença das nanopartículas de ouro. O pico da amida I divide-se em dois novos picos e um ombro aparece por volta de  $1690\text{ cm}^{-1}$  muito próximo do pico da amida II.

**Figura 6** - Espectros FTIR do PAMAM puro e do filme *LbL* PAMAM-Au.



SANTOS et al. (2012) também analisou as interações entre as PtNPS dentro das cavidades do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , a partir dos espectros FTIR, mostrados na Figura 7:

**Figura 7** - Espectro FTIR dos filmes: (a) PVS cast (b)  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  cast (c)  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  cast (d)  $(\text{PVS/Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-)_{40}$  e (e)  $(\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{PVS})_{40}$ .



De acordo com o espectro de FTIR do modo de transmissão para  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  (puro Figura 8 b) e  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  (Figura 8 c), pode ser visto, que no espectro da  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  ocorre uma diminuição na frequência de interação entre os átomos na região de 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente causado pela incorporação de PtNPs nas cavidades da  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ . Além disso, houve um desaparecimento das bandas em 1054 e 924  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si e deformação do mesmo grupo. Isto é devido à presença de PtNPs nas cavidades do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , que altera o seu efeito de vibração. Isto provavelmente está relacionado às mudanças ocorridas na vizinhança do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , devido às PtNPs dentro de suas cavidades (SANTOS, et. al. 2012).

### 5.3 Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman, a amostra é exposta a uma radiação laser intensa monocromática visível ou IR-próximo. A maioria dos fótons são espalhados elasticamente, mas alguns são espalhados inelasticamente, após doarem parte da sua energia para excitar vibrações. Esses fótons têm frequências que diferem daquela da radiação incidente por uma quantidade equivalente a uma frequência vibracional da molécula. A espectroscopia Raman convencional considera que um fóton provoca uma transição para um estado excitado que então retorna para um estado de menor energia, emitindo o fóton que é então medido em um ângulo (geralmente 90°) e detectado (SHRIVER, D.; ATKINS, P. 2008; HOLLER, F. J. et. al. 2009).

As diferenças entre um espectro Raman e um espectro IR não são muito pronunciadas quando se considera que os mecanismos básicos, embora dependentes dos mesmos modos vibracionais, originam-se de processos que são mecanisticamente diferentes. A absorção no IR requer que exista uma variação no momento de dipolo ou na distribuição de carga durante a vibração. Somente então a radiação de mesma frequência pode interagir com a molécula e promove-la para um estado vibracional excitado (HOLLER, F. J. et. al. 2009).

Somente os modos vibracionais que correspondem a uma mudança da polarizabilidade da molécula é que são ativos na espectroscopia Raman. As diferenças entre um espectro Raman e um espectro IR não são surpreendentes quando se considera que os mecanismos básicos, embora dependentes dos mesmos modos de vibração, originam-se de processos que são mecanisticamente diferentes. A absorção no IR requer uma variação no momento dipolo ou na distribuição de carga durante a vibração, assim a radiação de mesma frequência pode interagir com a molécula e promovê-la para um estado vibracional excitado. Em contraste o espalhamento envolve uma distorção



momentânea dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação em uma molécula, seguida pela remissão da radiação quando a ligação retorna ao seu estado normal. Em sua forma distorcida, a molécula está temporariamente polarizada, isto é, desenvolve momentaneamente um dipolo induzido que desaparece na relaxação e na remissão. Devido a essa diferença fundamental no mecanismo, a atividade Raman de um dado modo vibracional pode diferir sensivelmente de sua atividade IR. Sendo assim, a técnica é frequentemente complementar à espectroscopia IV e muito utilizada para caracterizações de materiais (SHRIVER, D.; ATKINS, P. 2008; SALA, O. 1996; NATAN, M. J. et al. 1998 ; HOLLER, F. J. et. al. 2009).

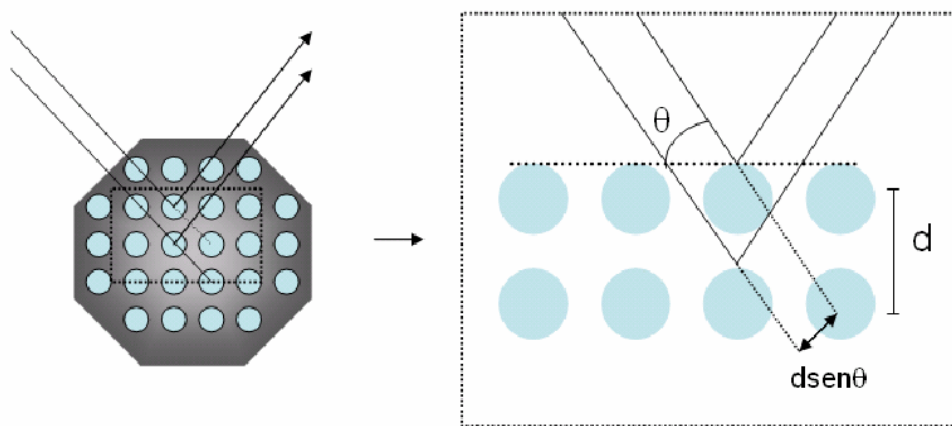
#### **5.4 Difração de Raios X**

As técnicas de difração, particularmente as que usam raios-X, são um dos métodos mais importantes para a determinação estrutural de compostos inorgânicos sólidos cristalinos. A difração é a interferência entre ondas, que ocorre como resultado da presença de um objeto no caminho destas. Os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos e a difração pode ocorrer para um arranjo periódico de centros espalhadores separados por distâncias semelhantes à do comprimento de onda da radiação (cerca de 100 pm), assim como os que existem nos cristais. A intensidade da difração depende da estrutura do cristal e da identidade dos átomos. A facilidade dos átomos espalharem os raios X depende de quantos elétrons eles possuem e das suas posições na célula unitárias, sendo assim, a medida dos ângulos e das intensidades permite que se trabalhe na direção reversa para se obter as informações estruturais (SHRIVER, D.; ATKINS, P. 2008).

A técnica de difração de raios X consiste em incidir um feixe de raios X com ângulo de incidência  $\theta$  sobre o conjunto de planos cristalinos das nanopartículas, cuja distância interplanar é  $d$ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentam

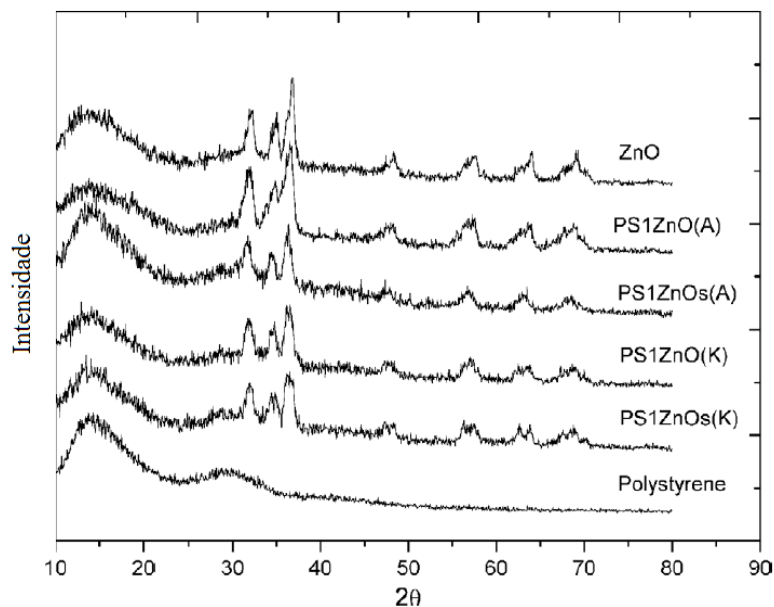
difração. Caso a diferença entre caminhos óticos for um número inteiro de comprimento de onda, haverá interferência construtiva e um sinal será observado. Caso contrário haverá interferência destrutiva, onde não se observará qualquer sinal de raios X. A Figura 8 apresenta um esquema do processo de difração de raios X (SURYANARAYANA, C.; NORTON, M.G., 1998).

**Figura 8** - Ilustração da difração de raios X em um plano cristalino de uma nanopartícula metálica. Cada átomo de metal na estrutura cristalina age como espelho refletindo o feixe de raios X. O feixe refletido pode ser descrito pela lei de Bragg  $2d\text{sen}\theta = \lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe.



A aplicação desta técnica é muito abrangente, desde, identificação de materiais, determinação da pureza de materiais, de parâmetros de rede, do tamanho de cristalito e etc. Um exemplo desta aplicação é no trabalho de CHEN, et. al. (2008) que estudaram a cristalinidade de nanocompósitos de ZnO/Poliestireno, conforme os difratogramas Figura 9.

**Figura 9** - Padrões de difração de raios X para o ZnO, compósitos ZnO/Poliestireno e Poliostireno.



Conforme o difratograma do compósito ZnO/Poliestireno, as nanopartículas apresentam uma estrutura wurtzita com picos em  $2\theta = 32^\circ$ ,  $34,4^\circ$  e  $36,6^\circ$  correspondentes aos planos (100), (002) e (101) respectivamente. Pode-se perceber também que a presença do poliestireno não afeta a pureza das nanopartículas.

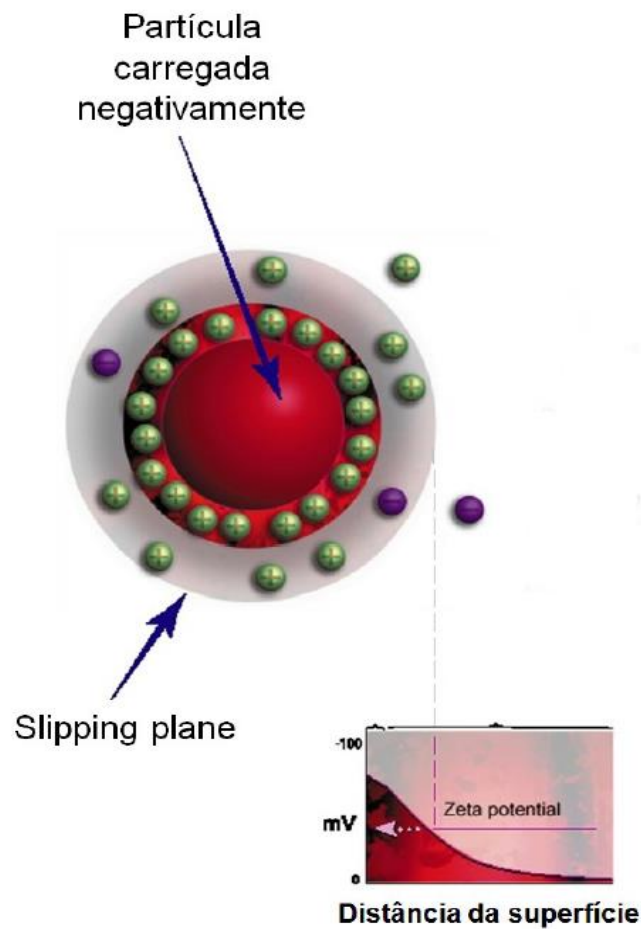
### 5.5 Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS

Espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês, *dynamic light scattering*) é uma técnica utilizada para a determinação do tamanho de partículas em soluções coloidais. Nesta técnica, a amostra é iluminada por um laser e a intensidade da luz espalhada resultante é dependente do tamanho da partícula. As análises dessas flutuações de intensidade dão o coeficiente de difusão e através deste pode-se calcular o tamanho das partículas (ANDRADE, 2008).

## 5.6 Potencial Zeta

Potencial Zeta é uma abreviação de potencial eletrocinético em sistemas coloidais. Do ponto de vista teórico, todos os materiais macroscópicos ou particulados em contato com um líquido, adquirem uma carga elétrica em sua superfície. A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra íons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido, como pode ser observado na Figura 10 (BEDE, 2010).

**Figura 10** - Representação da dupla camada elétrica e da variação do potencial Zeta com a distância de uma partícula carregada negativamente. (BEDE, 2010)

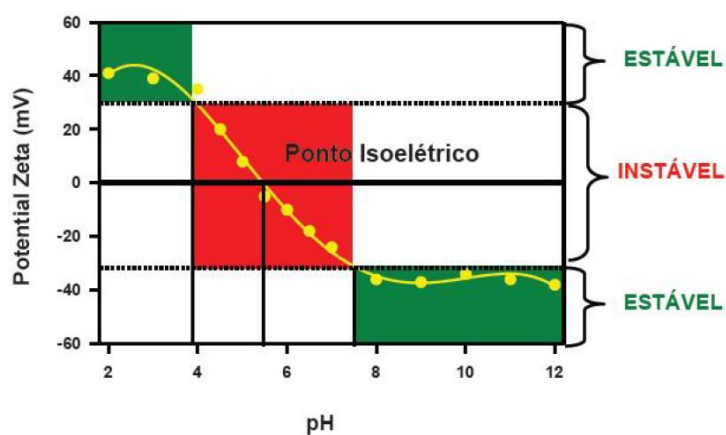


Essa dupla camada divide-se em duas regiões: uma região interna que inclui íons fortemente ligados à superfície e uma região exterior onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico. Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distância da superfície até atingir o potencial da solução, como pode ser visto na Figura 10 imagem inferior. Esse potencial é convencionalizado como Potencial Zero (BEDE, 2010).

O potencial Zeta é um bom índice da magnitude da interação entre partículas coloidais. Medidas de potencial Zeta são usadas para avaliar indiretamente a estabilidade de sistemas coloidais. Em um campo elétrico, como em microeletroforese (movimento de uma partícula carregada em relação ao líquido no qual está suspenso, sob a influência de um campo elétrico aplicado), cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante é chamado Potencial Zeta. Esse potencial é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio, e da natureza e composição do meio que a circunda. Como esse potencial reflete a carga efetiva nas partículas, ele se relaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão. O Potencial Zeta também varia em função do pH da solução que se deseja analisar.

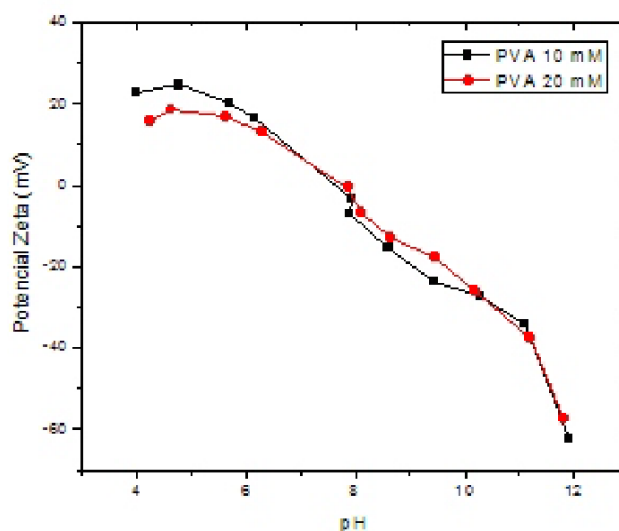
A regra geral para a estabilidade eletrostática da solução é a faixa de Potencial Zeta de +/- 30 mV. Se o potencial da solução estiver dentro dessa faixa, então a solução pode ser considerada instável, conforme ilustrado na Figura 11.

**Figura 11** - Variação do Potencial Zeta de uma solução em função do pH. (BEDE, 2010)



Esta técnica é muito utilizada na caracterização de nanopartículas coloidais. NETO, et al. (2008) estudaram a estabilidade de nanopartículas de prata estabilizadas com o surfactante polivinil álcool (PVA) e verificaram que o ponto isoeletrico do nanocompósito não varia em relação à concentração do surfactante, PVA, presente nas amostras. Também se observou que os pHs mais adequados quanto à estabilidade são aqueles maiores que 10, porém as soluções com o pH levemente ácido, 6,0 à 6,8 apresentam também boa estabilidade, conforme o gráfico da Figura 12 do potencial zeta em função do pH.

**Figura 12** - Dependência do potencial Zeta em função do pH das duas amostras do nanocompósito Ag/PVA com a concentração de PVA de 10 mM e 20 mM. (NETO, et al., 2008)



### 5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) utiliza um feixe de elétrons para a formação de imagens, assim podendo-se obter imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns. O MET é formado basicamente por um canhão de elétrons, lentes eletromagnéticas e um conjunto de aberturas (WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B. 1996; MOREIRA, D. S., LINS, U. G. C. 2010).

A formação da imagem no MET é observada geralmente em uma tela fosforescente ou por uma câmera digital, pois os elétrons não podem ser observados diretamente. O feixe gerado pelo filamento vai produzir uma imagem do material através de uma série de lentes eletromagnéticas. As lentes eletromagnéticas geram campos magnéticos que desviam a trajetória dos elétrons. Quando desviados por essas lentes eletromagnéticas, os elétrons assumem trajetórias helicoidais e vão focar a imagem de um espécime colocado antes das lentes num determinado ponto depois de atravessarem a lente. A imagem projetada pelas lentes sensibiliza uma tela fosforescente, que transforma elétrons invisíveis ao olho humano em fótons, os quais

podem ser observados diretamente ou através de uma binocular (WILLIANS, D.B., CARTER, C.B. 1996; ROA, D. B. 2008).

Alguns elétrons que atingem a amostra sofrem um pequeno desvio e assim são formadas as imagens de campo claro. Por outro lado, quando esses elétrons difratam pelo plano cristalino do material podemos observar o material nas imagens de campo escuro. Interações do feixe com o material geram raios-X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra (WILLIANS, D. B., CARTER, C. B. 1996; MOREIRA, D. S., LINS, U. G. C. 2010; ROA, D. B. 2008).



## 6. OBJETIVOS

Neste trabalho utilizou-se o método *LbL* (*Layer by Layer*) para realizar a incorporação das nanopartículas de Ag na superfície do tecido. Essa técnica fornece filmes de espessura nanométrica com alta homogeneidade (SANTOS et al., 2012; DECHER et al., 1994; PENG et al., 2009). Além disso, esta apresenta várias vantagens para a incorporação de nanopartículas em tecidos, como, por exemplo, o alto controle de filmes das nanopartículas adsorvidas, forte interação via adsorção eletrostática do polieletrólitos utilizados e também a possibilidade de incorporação de duas ou mais espécies de nanopartículas no mesmo tecido, atribuindo assim, propriedades de interesse ao tecido.

Com base nessas informações o nosso objetivo é desenvolver uma metodologia de preparação e caracterização de nanopartículas de prata incorporadas em tecidos para atribuir a este as propriedades de antibacterianas. A seguir estão descritos os objetivos específicos deste trabalho.

- Preparação e caracterização das suspensões de nanopartículas de prata utilizando-se o  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  como agente estabilizante.
- Caracterização das suspensões obtidas por medidas de difração de raios X (XRD), Espectroscopias de UV-visível, infravermelho e Raman, Potencial Zeta, DLS (dynamic light scattering) e imagens de microscopia eletrônica de transmissão MET;
- Realizar o tratamento químico no tecido de algodão a base de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para posterior incorporação das nanopartículas;
- Incorporação das nanopartículas obtidas em fibras de algodão comercial via método *LbL*;
- Estudo do crescimento de bicamadas e quantificação das nanopartículas impregnadas;

- Caracterização das nanopartículas nos tecidos através das análises de MEV, EDS, espectroscopia UV-Vísivel e análise de cor;
- Avaliação da atividade bactericida e bacteriostática dos tecidos revestidos com nanopartículas de prata;
- Avaliação do desprendimento de partículas dos tecidos;

## **7. PARTE EXPERIMENTAL**

### **7.1 Materiais e Reagentes**

Nitrato de Prata ( $\text{AgNO}_3$ ), borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) foram adquiridos da empresa Vetec. O nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) foram adquiridos da empresa Synth. O poliestireno sulfonato (PSS) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. As amostras do tecido 100% algodão foram adquiridas em uma loja de tecidos local. O cloreto de 3-n-propil-silsesquioxano ( $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) foi sintetizado de acordo com procedimento já descrito na literatura (Patente BR9803053-A).

### **7.2 Síntese do Nanohíbrido Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**

A síntese do nanohíbrido Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi realizada com: 20 mL da solução aquosa de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 12 g L<sup>-1</sup>, 20 mL de NaBH<sub>4</sub> usado como agente redutor e 20 mL de AgNO<sub>3</sub>. Utilizou-se a concentração de AgNO<sub>3</sub> em quatro proporções: 1%, 2%, 5% e 10% (m/V) de prata em relação ao polieletrólito SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. A concentração do NaBH<sub>4</sub> foi usada em 10% de excesso sobre a concentração de prata. As nanopartículas de prata foram sintetizadas gotejando-se lentamente a solução de AgNO<sub>3</sub> sobre solução de NaBH<sub>4</sub> com o polieletrólito SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> sob agitação à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

### **7.3 Caracterização do nanohíbrido Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**

#### **7.3.1 Espectroscopia Uv-Vis**

A formação e o estado de agregação dos nanohíbridos foram acompanhadas por espectroscopia UV-Vis (Varian Cary 50 Bio) na faixa de 200 - 800 nm. A distribuição de tamanho das partículas e o Potencial Zeta foram analisados pelo Zetasizer Nano-Zs90 – Nanoseries.

#### **7.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo baixa resolução foram realizadas no equipamento JEOL JEM 1200, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

Para a realização das medidas de FTIR, Raman e Difração de raios x, os nanohíbridos Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foram liofilizadas no Liofilizador Terroni LD 1500.

#### **7.3.3 Difração de Raios X**

A formação e a qualidade dos cristalitos formados foram analisadas por Difração de Raios X (DRX). Os difratogramas de Raios-X foram obtidos com as amostras liofilizadas com o difratômetro de Raios-X (X-ray Diffractometer Rigaku Ultima IV) com as características: Radiação Cu-k $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) na faixa de 5° a 120° a uma velocidade de varredura de 2 $\theta$ /min.

#### **7.3.4 Espectroscopia FTIR**

As análises de espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no modo de transmissão em pastilhas de KBr com as amostras liofilizadas de Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> utilizando o Espectrofotômetro SHIMADZU FTIR Prestige

– 21 na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e número de varreduras de 64.

### **7.3.5 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos a partir de um espectroscópio Raman acoplado a um microscópio ótico da marca BRUKER, modelo Senterra, com resolução de 0,5 nm, laser de 632 nm, objetiva 20 X, potência de 2mW. As medidas foram realizadas diretamente na amostra liofilizada.

## **7.4 Incorporação do nanohíbrido Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> às fibras de algodão**

### **7.4.1 Tratamento do tecido**

Para haver a incorporação do nanohíbrido Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> pelo método *Layer-by-Layer* realizou-se um tratamento químico na superfície do tecido de algodão a fim de gerar celulose oxidada na superfície e assim promover uma adsorção eletrostática entre o nanohíbrido e o tecido. Nesse tratamento utilizou-se HNO<sub>3</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na proporção de 2:1, respectivamente, na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para ambos, NaNO<sub>2</sub> na proporção de 1,4% (m/V). O H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> atua como catalisador da reação e o NaNO<sub>2</sub> como ativador da reação, similar ao descrito na literatura (KUMAR e YANG, 2002).

### **7.4.2 Crescimento de filmes dos nano nanocompósitos Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 5% e Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%.**

Para o crescimento dos filmes nos tecidos de algodão, foram utilizadas as amostras contendo 5% e 10% de prata, as quais apresentaram melhores resultados quanto à estabilidade das nanopartículas. Os filmes foram construídos alternando-se o

nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> com uma solução de poliestireno sulfonato (PSS) a 4 g.L<sup>-1</sup>, em um total de até 30 bicamadas. Como solução de lavagem, utilizou-se água destilada em pH=7,0. Após o crescimento das bicamadas sonificou-se o tecido em água para a retirada das partículas que não adsorveram eletrostaticamente. As amostras foram secas em estufa a 45° C.

## **7.5 Caracterização do tecido com as nanopartículas de prata incorporadas**

### **Espectroscopia FTIR das fibras de algodão**

As fibras de algodão foram caracterizadas por espectroscopia FTIR com o objetivo de verificar se o tratamento químico realizado no tecido causou alguma modificação nas propriedades das fibras. A análise foi realizada em pastilhas de KBr, utilizando o Espectrofotômetro SHIMADZU FTIR Prestige – 21 na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e número de varreduras de 64.

#### **7.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia do Cel-Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/PSS foi examinada por microscopia eletrônica de varredura. A análise química desses tecidos foi realizada por espectroscopia de difração de raios x (EDX) em um espectrofotômetro acoplado no próprio microscópio eletrônico de varredura. (MEV, Shimadzu SSX-550, operando a 15 keV).

#### **7.5.2 Espectroscopia UV-Vis e Análise de Cor**

A superfície do Cel-Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/PSS também foi caracterizada pela técnica de Uv-Vis e análise de cor através de um Espectrometro Uv-Vis Nir Varian Cary 50 através do sistema de coordenadas CieLab. O espectro dos tecidos foi analisado na região de 360 – 800 nm.

### **7.6 Determinação da inibição de crescimento microbiano pelos tecidos modificados**

Os corpos de prova contendo tecidos de algodão não estéreis com e sem modificação por incorporação de nanopartículas de prata nas concentrações de 1, 2, 5 e 10% foram incubados em meio líquido LB *Luria Broth* (SAMBROOK et al., 1989), previamente inoculados com uma colônia isolada de *E. coli* estirpe DH5 $\alpha$ . Os frascos de cultura foram mantidos sob agitação a 120 rpm e 37°C, durante 48h. Após esse período, a densidade óptica das culturas foi avaliada em Espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 50 Bio), em 600 nm. Para avaliar o efeito bacteriostático/bactericida, amostras das culturas obtidas foram coletas por palitos de madeira e reinoculadas em meio sólido LA (SAMBROOK et al., 1989) e mantidos a 37°C, durante 24-48h. O crescimento bacteriano foi avaliado pela formação de unidades formadoras de colônia, UFC, após este período. Esta análise foi realizada com tecidos crescidos com 10 bicamadas do nanohíbrido Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> nas concentrações 1, 2, 5 e 10%.

A inibição de crescimento de bactérias Gram positivas foi realizada de maneira similar à acima descrita, entretanto colônia isolada de *S. Aureus*, porém utilizando-se apenas o compósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10% que apresentou maior estabilidade, variando-se os números de bicamadas (1, 5, 10, 20 e 30) de polieletrólitos incorporadas ao tecido de algodão.

### **7.7 Avaliação do desprendimento de nanopartículas de prata através da análise de Absorção Atômica**

Para realizar a avaliação do desprendimento de prata dos Cel-Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/PSS, utilizou-se um pedaço destes medindo (2 cm x 2 cm), os quais foram submetidos a até 15 lavagens em um béquer contendo 300 mL de água destilada e 5 gotas de detergente

neutro sob agitação vigorosa em um agitador magnético durante 5 minutos. Após cada ciclo de lavagem retirava-se uma alíquota de 5 mL da solução de lavagem e o tecido era retirado e seco em estufa a 45°C. Nas alíquotas retiradas, foi gotejada uma solução de  $\text{HNO}_3$  6 mol.L<sup>-1</sup>, para oxidar a  $\text{Ag}^0$  para  $\text{Ag}^+$ , as quais foram quantificadas pela técnica de absorção atômica por chama em um espectrômetro da marca Varian modelo AA 240FS utilizando uma lâmpada de cátodo oco multielemental Ag/Cr/Cu/Fe/Ni.

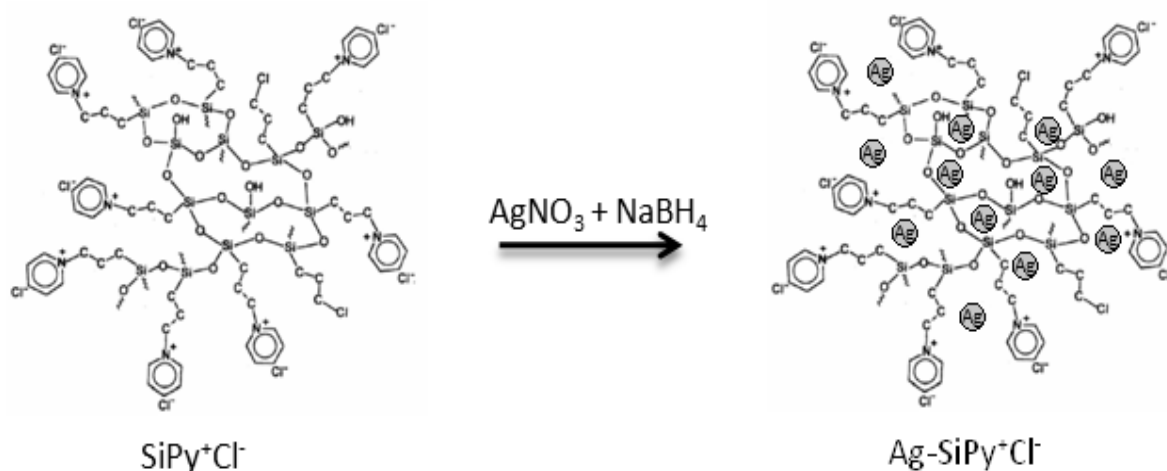


## 8. Resultados e Discussão

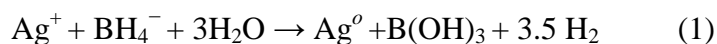
### 8.1 Síntese e Caracterização das AgNps incorporadas no SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

Na síntese de nanopartículas de prata coloidal, o polieletrólito SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi utilizado como um agente estabilizador para a formação de AgNps obtidas por redução dos íons Ag<sup>+</sup> a partir de AgNO<sub>3</sub> com NaBH<sub>4</sub>, de acordo com procedimento similar ao descrito na literatura (SANTOS et al., 2012). O esquema da incorporação de nanopartículas de prata em SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> é mostrado na Figura 13. (SANTOS et al., 2012)

**Figura 13** - Esquema da incorporação de nanopartículas de prata em SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Adaptado de SANTOS, et. al., (2012)



A reação de redução da prata é descrita na equação 1. (SONG et al., 2009).

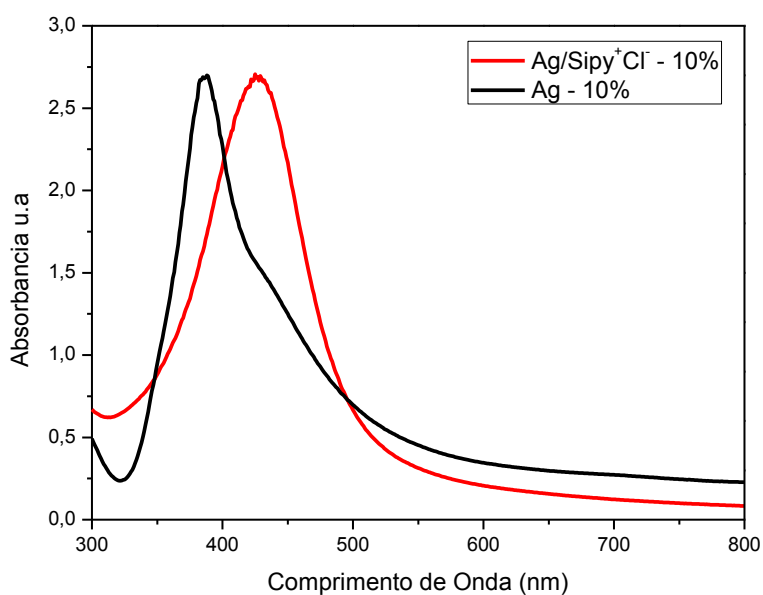


A nucleação e o crescimento das partículas estão diretamente ligados ao agente de redução e estabilizante, além das condições da reação, como a temperatura e o pH.

Fortes agentes redutores tais como borohidreto de sódio, induzem à formação de centros de nucleação que formam pequenos *clusters* cujo tamanho final depende do estabilizador utilizado (GARCIA, 2011). No entanto, o excesso de agente redutor também pode ajudar na estabilidade, devido à carga elétrica formada nas nanopartículas (GARCIA, 2011). Devido a isto, a ordem de adição de reagentes influencia a estabilidade das nanopartículas formadas. Neste trabalho, o  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  foi utilizado como um estabilizador e como agente redutor, o  $\text{NaBH}_4$ . Foi observado experimentalmente que a solução de  $\text{AgNO}_3$  deve ser gotejada à solução de  $\text{NaBH}_4$  contendo  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  para ocorrer a nucleação e formação de partículas menores e estabilizadas, caso contrário as partículas tendem a se agregar (SONG, 2009; GARCIA, 2011; LIU et al., 2007).

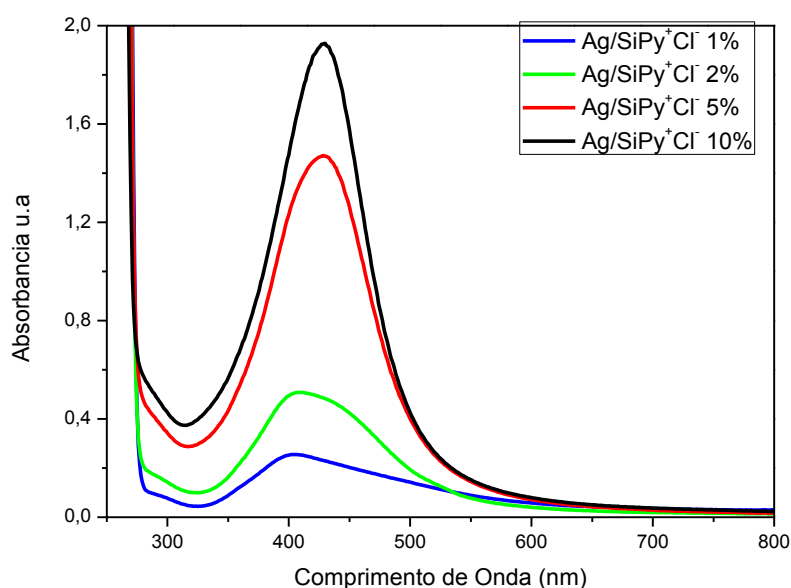
Na Figura 14, são mostrados os espectros de UV-Vis das AgNps obtidas a partir da síntese na presença e ausência do polieletrólito  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .

**Figura 14** - Espectros de absorção UV-Vis das AgNps preparadas via redução com  $\text{AgNO}_3$  na presença e ausência do polieletrólito  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .



Pode-se notar que com a presença do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , a banda plasmônica das AgNps, observada na região de 350-450 nm, é deslocada para maiores comprimentos de onda. Tal fato pode estar associado tanto à interação polímero com as AgNps, que gera mudanças na banda plasmônica ressonante, ou à diferença de tamanho das nanopartículas entre os sistemas, revelando que possivelmente as nanopartículas estabilizadas mostraram um maior tamanho que as AgNps livres (NETO, 2010). Porém foi observado que alguns minutos após a síntese, as partículas de prata sintetizadas na ausência do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  agregaram-se e não se mantiveram suspensas na solução, diferentemente das obtidas na presença do silano. A Figura 15 mostra os espectros de UV-Vis das nanopartículas de prata coloidais preparadas com diferentes percentagens de prata em relação ao polieletrólito  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  (1%, 2%, 5% e 10% de  $\text{Ag-SiPy}^+\text{Cl}^-$  m/V).

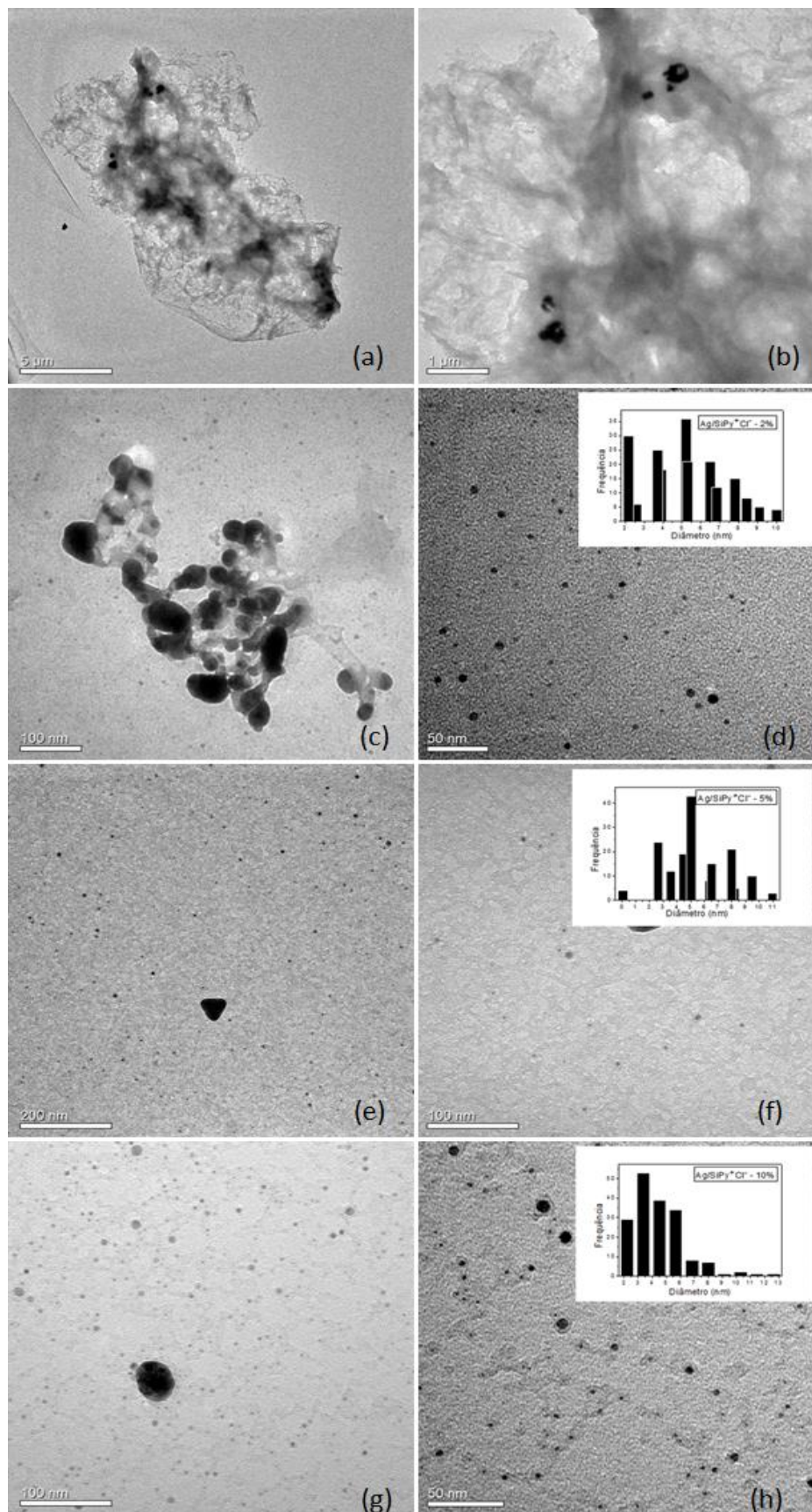
**Figura 15** - Espectros de absorção UV-Vis das AgNps preparadas com diferentes percentagens de  $\text{AgNO}_3$  (1%, 2%, 5% e 10%) na presença do polieletrólito  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .



Para todas as sínteses realizadas, a concentração do agente redutor foi de 10% em excesso em relação à concentração de prata, para assegurar que todos os íons  $\text{Ag}^+$  fossem reduzidos. Pode ser constatado na Figura 15, que com o aumento na concentração de  $\text{AgNO}_3$  utilizada na síntese, maior é o pico de absorção, devido à maior quantidade de AgNps formadas. Para as sínteses de 1% e 2% de prata, o espectro mostrou bandas mais largas e deslocadas para menores comprimentos de onda ( $\sim 410$  nm). Tal comportamento sugere que as partículas formadas nestas condições a princípio apresentam um menor tamanho, no entanto apresentam um maior grau de agregação. Por outro lado, as sínteses contendo 5% e 10% de prata apresentaram picos mais definidos, em cerca de 430 nm, o que indica um melhor o grau de dispersão das nanopartículas (SONG et al., 2009; GARCIA, 2011).

Na Figura 16 estão presentes as imagens de MET destas amostras juntamente com os respectivos histogramas de distribuição de tamanhos. As amostras foram depositadas em uma grade metálica de cobre sem nenhum tratamento prévio. Para o nanocompósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 1% não é apresentado o histograma devido a pouca quantidade de partículas observadas na amostras.

**Figura 16** - Imagens de MET do nanocompósito (a) e (b) Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 1%, (c) e (d) Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 2%, (e) e (f) Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 5%, (g) e (h) Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%.



Nos nanocompósitos Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 1% e 2%, Figura 16 ((a) e (b)) e ((c) e (d)) respectivamente, podemos observar a formação de poucas partículas e aglomerados, o que explica o fato das bandas plasmônicas se apresentarem mais largas e deslocadas para comprimentos de onda menores. Já as imagens dos nanocompósitos Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 5% e 10%, Figura 16 ((e) a (h)) respectivamente, apresentaram tamanhos de partículas uniformes com pequenas exceções. No entanto não é observado uma grande diferença de tamanho médio e distribuição de tamanho entre as amostras pois todas elas apresentaram partículas de 5 nm em média.

As amostras Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 1% e 2% apresentaram uma maior quantidade de eletrólitos em relação a quantidade de prata, pois a concentração do polieletrólito se manteve constante variando-se apenas a quantidade de prata e do agente redutor, sendo assim, a força iônica total do meio foi aumentada e assim favorecendo a agregação das nanopartículas, pois esse aumento da força iônica pode desestabilizar a repulsão eletrostática que mantém as nanopartículas suspensas. Isso ocorre pois como as nanopartículas se mantêm suspensas através de repulsões eletrostáticas, um aumento na força iônica pode desestabilizar o meio, fato que explica os nossos resultados (SOLOMON et al., 2007).

Este fato também pode ser observado pela análise do potencial zeta, como mostrado na Tabela 1. Pode ser constatado que as sínteses realizadas com as proporções de 1% e 2% de prata apresentaram um potencial Zeta negativo próximo à zero, indicando uma baixa estabilidade da suspensão. Já as nanopartículas sintetizadas nas proporções de 5% e 10% de prata mostraram valores de potencial Zeta positivos próximos a 30, indicando uma alta estabilidade (SCHAFFAZICK et al., 2003).

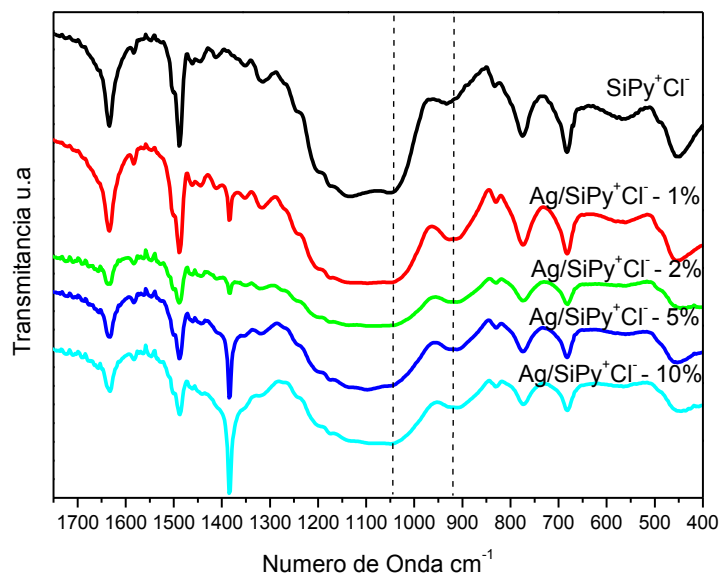
**Tabela 1** - Valores de potencial Zeta e tamanho médio das partículas das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>
Ag-SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> - 1%	-15,49
Ag-SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> - 2%	-0,76
Ag-SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> - 5%	27,48
Ag-SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> - 10%	38,92

Apesar do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 5% apresentar bons resultados de estabilidade, o mesmo, apresentou indícios de agregação após um período de duas semanas, perdendo a coloração amarela característica das nanopartículas de prata.

O estudo das interações das nanopartículas de prata com o polieletrólito SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi investigado por espectroscopia FTIR e Raman, pela comparação entre o espectro do polieletrólito puro e após a inclusão das nanopartículas. Para a realização destas análises utilizou-se as amostras liofilizadas devido a maior facilidade de realizar a análise em estado sólido. Os espectros de FTIR do polieletrólito e os nanocompósitos são mostrados na Figura 17.

**Figura 17** - Espectros de FTIR das amostras liofilizadas de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 1%, Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 2%, Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 5% e Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%.



No espectro FTIR do SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, pode-se observar as bandas características em 452 cm<sup>-1</sup> relativa à deformação angular da ligação Si-O-Si, 775 cm<sup>-1</sup> do estiramento simétrico Si-O-Si, 1055 e 1138 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao estiramento assimétrico Si-O-Si, 1634 e 1484 cm<sup>-1</sup> relativas às vibrações do anel piridínio (SANTOS et al., 2012). As duas bandas em 1055 e 1138 cm<sup>-1</sup> que estão relacionadas com estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si sofreram um alargamento provavelmente causada pela incorporação das AgNPs nas cavidades do SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, que altera seu efeito de vibração, devido a inserção das AgNPs nas cavidades do SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (SANTOS et al., 2012). Pode ser observada uma nova banda em 1383 cm<sup>-1</sup> referente às vibrações do grupo NO<sub>3</sub> (THEIVASANTHI e ALAGAR, 2011; EL-KHESHEN e GAD EL-RAB, 2012; GAJBHIYE et al., 2009), precursor utilizado na síntese. Houve também um decréscimo na intensidade das bandas em 1634 e 1484 cm<sup>-1</sup> referente às vibrações do anel piridínio após a incorporação das nanopartículas. No trabalho de (SANTOS et al., 2012) resultados

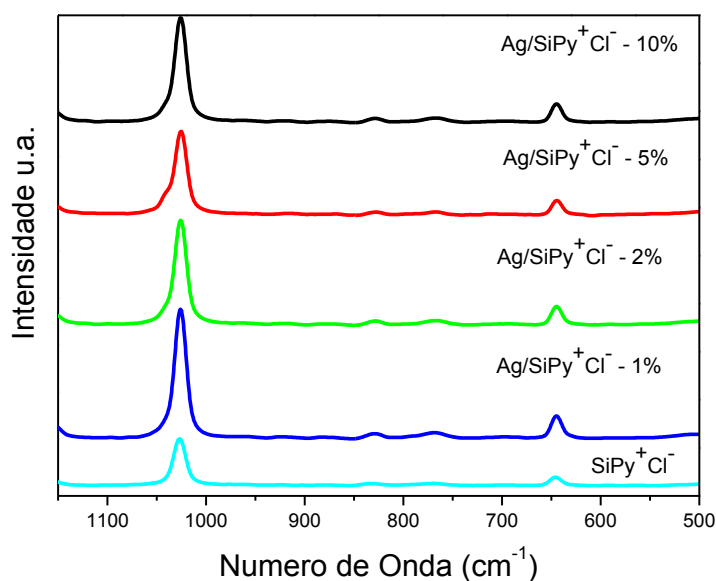


semelhantes foram observados para a obtenção de nanopartículas de platina (PtNps) nas cavidades do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , onde as bandas em  $1054$  e  $924\text{ cm}^{-1}$  desaparecem quando as PtNps são incorporadas. Tal comportamento foi atribuído a presença das PtNps nas cavidades do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , o qual altera o efeito vibracional do silano, proporcionando um decréscimo no número de graus de liberdade do grupo Si-O-Si devido as interações físicas entre as PtNPs e  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ . Em outros trabalhos da literatura relacionados à incorporação de nanopartículas em diferentes matrizes, a caracterização por FTIR mostrou que a incorporação das MNps proporcionam deslocamento nas bandas características da matriz, assim como o aparecimento de novas bandas (Crespilho et al. 2006). Ambas observações podem estar relacionadas a ocorrência de interações químicas entre os grupos da matriz com as nanopartículas. No presente trabalho, tal comportamento não foi constatado, apenas foi observado um decréscimo na intensidade das bandas, o que pode ser um indicativo de que as interações entre o  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e as AgNPs tem apenas um caráter físico ao invés de um caráter químico (SANTOS, et. al. 2012).

A caracterização por espectroscopia Raman é um complemento a técnica de FTIR, onde é possível identificar grupos funcionais e caracterizar os compósitos. Os espectros Raman do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e dos nanocompósitos  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  (Figura 18) apresentaram bandas em  $1028\text{ cm}^{-1}$  (forte) e  $648\text{ cm}^{-1}$  (média), atribuídas, respectivamente ao modo de respiração do anel piridínio e a deformação do plano do anel (SANTOS et al., 2012). Comparando-se os espectros das amostras  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  pode-se constatar que as bandas do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  aparecem mais intensas na presença das nanopartículas de prata., uma vez que a ressonância plasmônicas das nanoestruturas possibilitam uma amplificação do sinal Raman através do efeito SERS

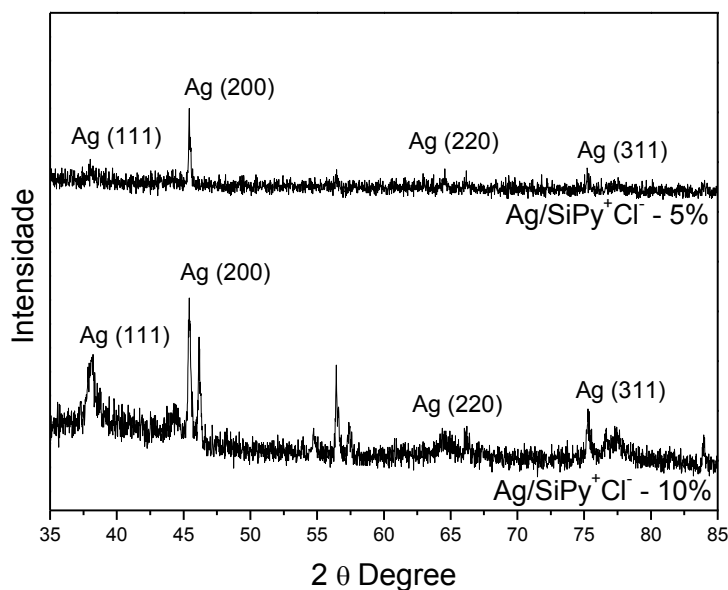
(*Surface-enhanced Raman Scattering*) das AgNps (SANTOS et al., 2012; ALEE e RAO 2012; VIEIRA, 2012).

**Figura 18** – Espectros Raman das amostras liofilizadas de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 1%,  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 2%,  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% e  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10%.



Na Figura 19, estão os difratogramas de raios-X para as amostras liofilizadas contendo 5% e 10% de prata. Pode-se notar quatro picos intensos em  $2\theta = 38^\circ$ ,  $45,44^\circ$ ,  $64,46^\circ$  e  $77^\circ$ , que são atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311) da estrutura cúbica de face centrada da prata. (MALLIKARJUNA et al., 2011; SAHA et al., 2011).

**Figura 19** - Difratomogramas das amostras de Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 5% e Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%.



Os picos observados indicaram que as amostras continham nanopartículas de prata. Para a amostra Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10% podemos observar alguns picos não relacionados ao plano cristalino da prata, alguns desses picos foram identificados em  $2\theta = 46^\circ$ ,  $56^\circ$  e  $67^\circ$ , que são atribuídos aos planos (211), (211) e (222) do óxido de prata Ag<sub>2</sub>O (DHOONDIA e HEMLATTA, 2012).

O tamanho médio de cristalito das amostras foi calculado a partir do padrão de DRX, utilizando a equação de Scherrer (Equação 2) (DARROUDI et al., 2011):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

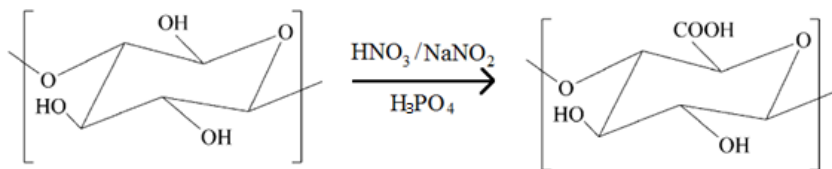
onde, K é uma constante que depende da forma das partículas (esfera = 0.94) β representa a largura do pico mais intenso a meia altura, pico (200), λ é o comprimento de onda para CuKα (λ = 0.15418 nm); e D é o tamanho do cristalito em nanômetros. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado em 42 nm para as amostras com 10% de

prata e 48 nm para as amostras com 5% de prata. Estes resultados são similares aos encontrados por OMER, A. A. et. al. (2011), onde esse sintetizou AgNps estabilizadas com o polieletrólito PVA apresentando um tamanho médio de cristalito de 30 nm. Comparando-se esses resultados com os resultados obtidos pelas imagens de MET, o tamanho médio do cristalito apresenta-se superior, pois pelas imagens de MET, obtivemos um tamanho médio de 5 nm para as nanopartículas de Ag. Porém a equação de Scherrer nos fornece apenas uma estimativa de tamanho, sendo assim os resultados obtidos por MET são mais confiáveis.

## **8.2 Incorporação do Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> em tecidos de algodão**

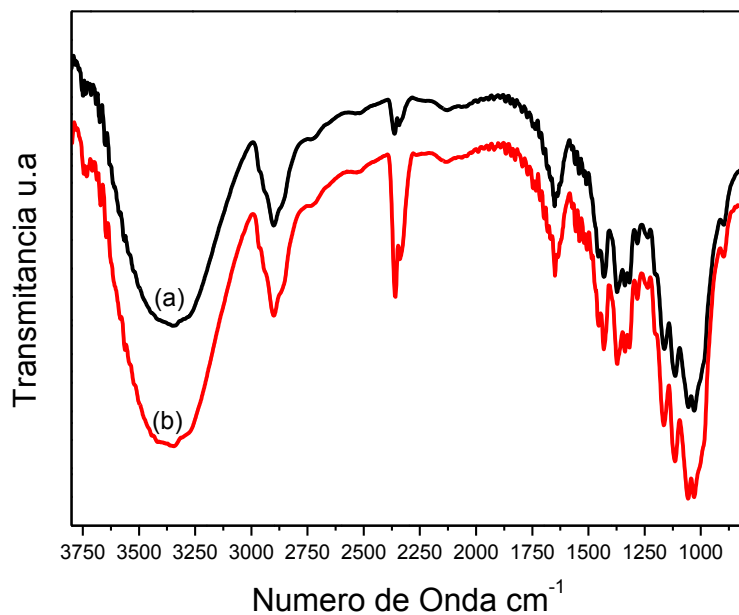
Para o crescimento dos filmes LbL nos tecidos contendo Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, realizou-se primeiramente um tratamento químico na sua superfície dos mesmos com o objetivo de gerar grupos carboxilatos e melhorar a interação entre o tecido e o nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Para esse tratamento utilizou-se os ácidos HNO<sub>3</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e NaNO<sub>2</sub> 1,4% (m/V). Geralmente reações orgânicas envolvendo a oxidação da celulose são lentas e requerem um catalisador (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) um iniciador (HNO<sub>2</sub> ou NO<sub>2</sub>) e/ ou altas temperaturas, isto porque o HNO<sub>3</sub> comercial possui apenas pequenas quantidade de HNO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> (KUMAR, V.; YANG, T. 2002). As proporções utilizadas foram escolhidas com base no trabalho de Kumar e Yang (2002), pois foi a proporção que gerou maior quantidade de grupos carboxilatos. A concentração dos ácidos foi escolhida de forma que apenas a superfície do tecido fosse oxidada. A reação está descrita na Figura 20.

**Figura 20** - Estrutura da celulose e da celulose oxidada após a reação.



Pela espectroscopia FTIR, conforme a Figura 21 pode ser observado que o espectro do tecido de algodão puro não foi modificado e não apresentou novas bandas após o tratamento químico, realizado em baixas concentrações dos reagentes.

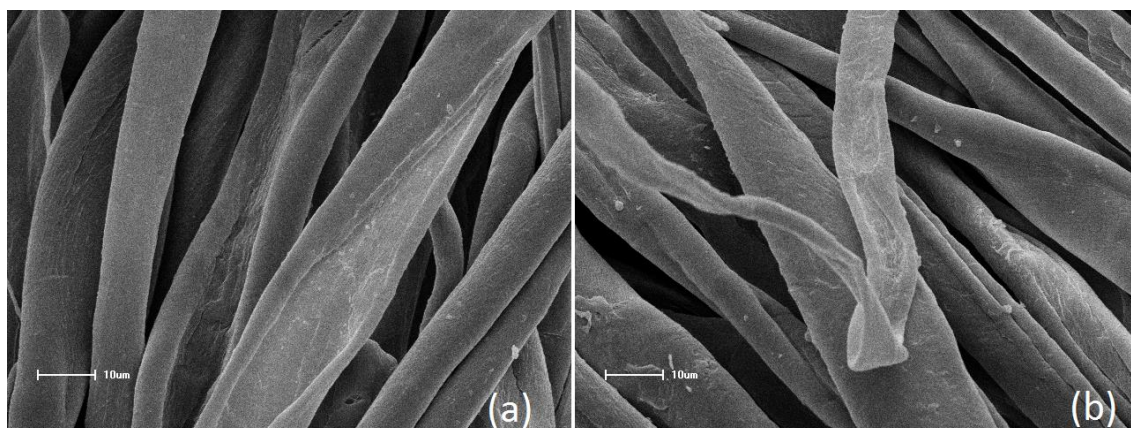
**Figura 21** - Espectro FTIR para as amostras de (a) algodão puro e (b) algodão tratado quimicamente com os ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{NaNO}_2$  1,4% (m/V).



Ambos os espectros da Figura 21 (21(a) e 21(b)), apresentaram bandas em aproximadamente 3200 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  referentes a ligação O-H, 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H, 1600  $\text{cm}^{-1}$  a água intersticial ou adsorvida, 1450 a 1350  $\text{cm}^{-1}$  a deformação angular C-H e uma absorção complexa em 1250 – 900  $\text{cm}^{-1}$  a qual está ligada ao estiramento dos grupos C-O-C (KUMAR e YANG, 2002; UDDIN et al., 2007). No trabalho de Kumar e Yang (2002) foi observada uma banda em aproximadamente 1700  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C=O. Entretanto, no presente trabalho esta banda não foi observada. Tal fato pode estar associado às condições de tratamento do tecido, as quais foram realizadas em condições amenas.

Além disso, as vibrações observadas estão relacionadas com os grupos do interior da fibra, pois devido ao seu diâmetro ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), a contribuição de grupos em sua superfície é muito pequena ou insignificante. Isso pode ser observado nos espectros da fibra de algodão puro comparando-o com o espectro da fibra tratada quimicamente, os quais se mantêm inalterados (KUMAR e YANG, 2002; UDDIN et al., 2007). Embora o tratamento químico gere uma mudança na estrutura química da superfície do tecido, ele não alterou a estrutura de suas fibras, como pode ser observado nas imagens de MEV (Figura 22), onde as fibras de algodão puras (Figura 22(a)) não apresentam diferenças significativas comparadas às fibras tratadas quimicamente (Figura 22(b)).

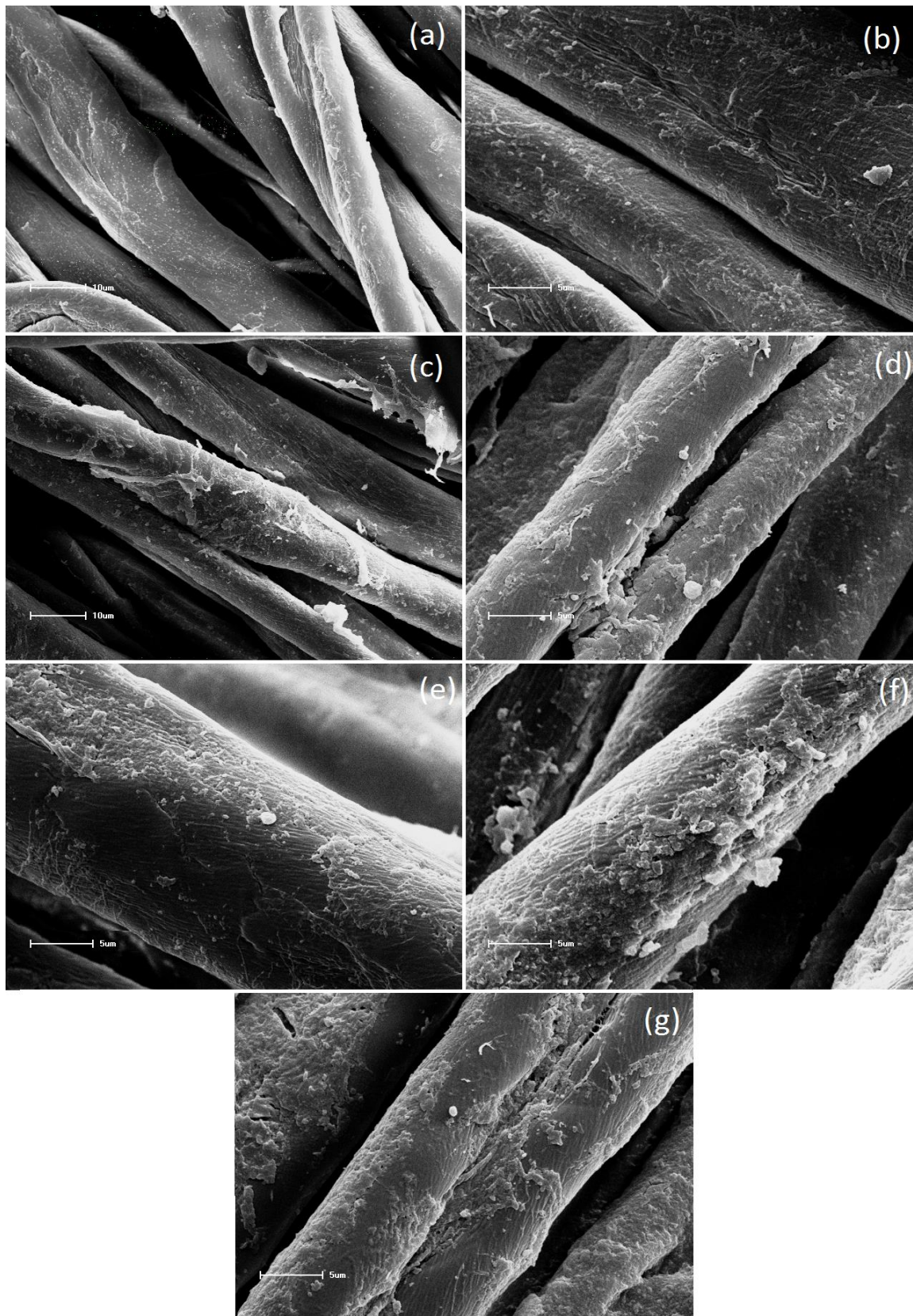
**Figura 22** - Imagens de MEV obtidas para (a) algodão puro, (b) algodão tratado quimicamente.



Foram incorporadas através do método *LbL* os compósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% e  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10% nos tecidos tratados quimicamente. As camadas foram crescidas utilizando o próprio nanocompósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  alternado com o polieletrólito PSS, o qual possui grupos sulfônicos com cargas negativas. As imagens de MEV para o crescimento de até 30 bicamadas do  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% são mostradas na Figura 23.



**Figura 23** - Imagens de MEV obtidas para tecidos revestidos com o nanocompósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% contendo (a) 1 bicamada, (b) 5 bicamadas, (c) 10 bicamadas, (d) 15 bicamadas, (e) 20 bicamadas, (f) 25 bicamadas, (g) 30 bicamadas.



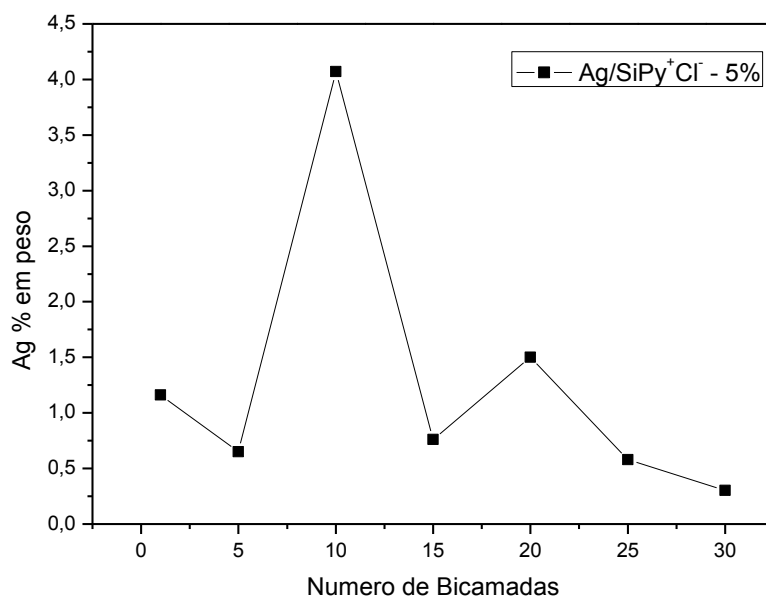


Podemos observar na Figura 23 (a) a fibra contendo apenas uma bicamada, o qual se apresenta revestido uniformemente por um filme fino com a presença das partículas de prata. Conforme se aumenta o número de bicamadas crescidas na superfície do tecido, passamos a observar um revestimento de um filme mais espesso e não tão uniforme devido ao nanocompósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  e polieletrólito PSS adsorvido (Figura 23 (b)-(g)). KALE, R. D.; MEENA, C. R. 2011 também obtiveram imagens semelhantes a estas crescendo filmes *LbL* de nanocompósitos de ZnO estabilizados no polieletrólito PEI (polietileno imina) alternados com o polieletrólito PAA (ácido poliacrílico) em fibras de nylon, as quais não foram submetidas a nenhum tratamento prévio. Neste trabalho, o autor realizou o crescimento de até 25 bicamadas nos tecidos com diferentes concentrações de ZnO e o resultado obtido mostrou que aumentando-se a concentração de ZnO na solução do polieletrólito o efeito antibacteriano desejado pode ser alcançado com um menor número de bicamadas.

Pode ser observado pelas imagens das Figuras 23 (b)-(g) que à medida que aumentamos o número de bicamadas, não observamos crescimento homogêneo do material adsorvido. Portanto utilizou-se a técnica de (EDS) Energy-dispersive spectroscopy, como tentativa de quantificar a prata adsorvida nos tecidos.

Na Figura 24 é mostrado um gráfico que apresenta os resultados obtidos da análise de EDS para a quantificação da porcentagem de prata nos tecidos com diferentes números de bicamadas crescidas.

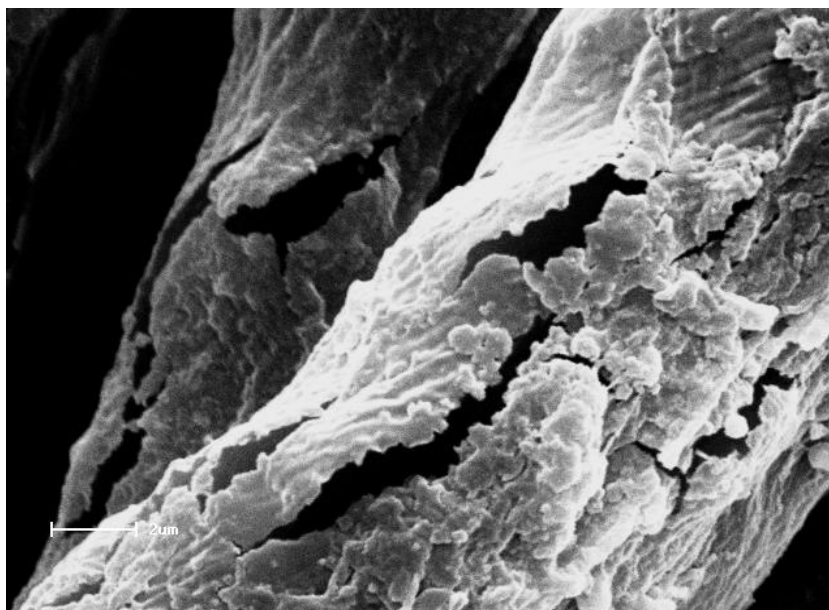
**Figura 24** - Relação da porcentagem de prata (obtida a partir de dados da análise de EDS) para as amostras do compósito Ag/SiPy+Cl<sup>-</sup> - 5% com diferentes números de bicamadas depositadas.



A partir do gráfico da Figura 24, é possível observar que à medida que se aumenta o número de bicamadas nos tecidos, o aumento da porcentagem de prata adsorvida não é linear. Este resultado pode ser associado a três fatos descritos a seguir. Uma possibilidade é devido a baixa estabilidade do compósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 5% , que como já citado, apresentou indícios de agregação das nanopartículas após um certo período de tempo. Além disso, a técnica de EDS não é uma técnica tão precisa para análise quantitativa, pois esta analisa apenas uma região específica da amostra (no nosso caso foi realizado no centro de uma fibra da amostra) e como visto pelas imagens, a partir de um certo número de bicamadas crescidas a adsorção deste compósito não ocorre de maneira homogênea. E por último, este resultado pode estar associado com as condições de análise da amostra. Conforme a Figura 25, pode-se observar que após a realização da análise algumas amostras apresentaram-se queimadas pelo feixe, sendo

assim, o feixe pode ter ultrapassado a superfície do tecido e a análise estaria ocorrendo no interior das fibras ao invés da superfície dos mesmos.

**Figura 25** - Imagem do tecido revestido com o nanocompósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% após a realização do EDS.



Como parte da caracterização dos tecidos, também realizou-se a leitura da cor dos tecidos pelo espectrofotômetro UV-Vis acoplado com um colorímetro. Como os tecidos revestidos com o nanocompósito apresentaram coloração amarela, realizou-se a medição de parâmetros de cor CIELab.

A sigla (CIE) significa Comissão Internacional da Iluminação e esta definiu padrões que permitem definir uma cor independentemente dos periféricos utilizados. Para isto o CIE desenvolveu o modelo colorimétrico  $L^*a^*b^*$  (também conhecido sob o nome de CIELab), no qual uma cor é localizada por três valores:

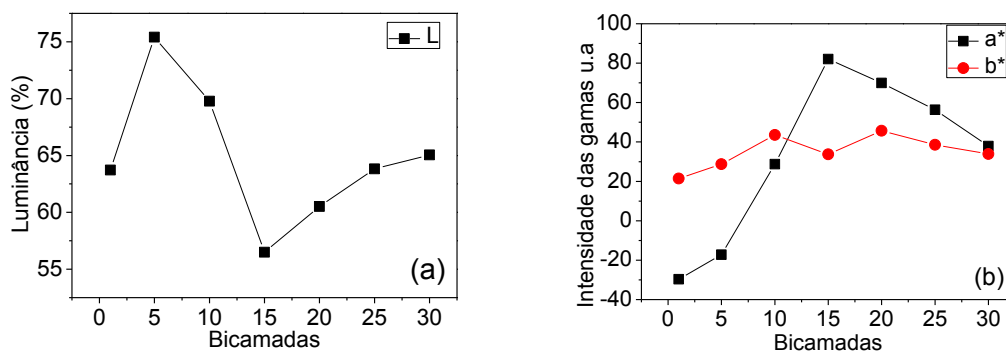
- **L**, a luminância, expressa em porcentagem (de 0 para o preto a 100 para o branco);

- **a** e **b** duas gamas de cor na faixa, respectivamente, do verde ao vermelho e do azul ao amarelo com valores que vão de -120 a +120;

O modo Lab cobre assim a integralidade do espectro visível pelo olho humano e representa-o de maneira uniforme. Pois permite descrever o conjunto das cores visíveis compreendendo a totalidade das cores RGB e CMYK.(CIE Colorimetry, 2014).

Na Figura 26 estão representados dois gráficos comparando o aumento do número de bicamadas com os parâmetros L, a\* e b\*.

**Figura 26** - (a) Relação da porcentagem de Luminância L e (b) Relação das intensidades das gamas de a\* e b\* em função do número de bicamadas



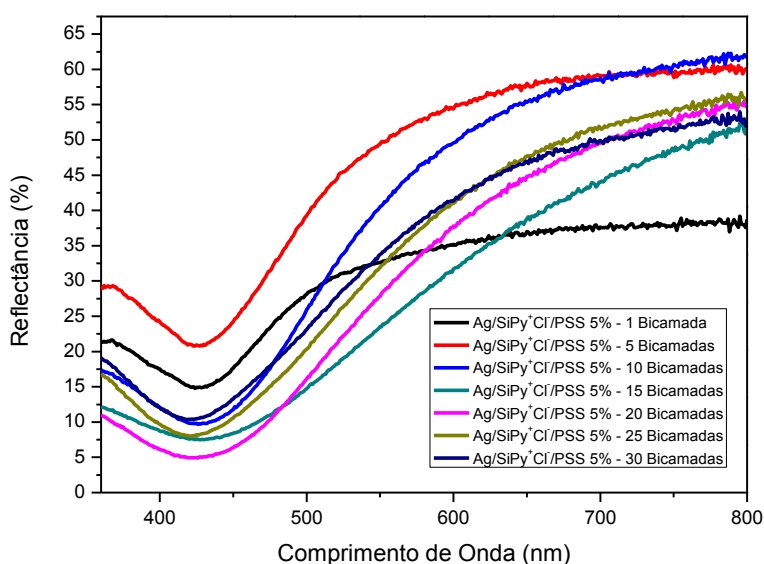
Podemos observar na Figura 26 (a) que o parâmetro luminância L não segue uma tendência linear. O esperado era que este parâmetro apresentasse um decréscimo linear, pois a medida em que se aumenta o número de bicamadas a intensidade da coloração amarela tende a aumentar até a coloração marrom. Porém observou-se uma variação aleatória nesse valor. Para os parâmetros de gama a\* e b\* a mesma aleatoriedade foi encontrada. No caso do parâmetro a\* este deveria aumentar linearmente, pois, quanto maior a quantidade de prata maior a coloração marrom, o que tende ao aumento do valor de a\* que é respectivo ao aumento da intensidade da gama vermelha, e o parâmetro b\* deveria apresentar um leve decréscimo devido à mudança

do tom amarelo para um tom mais escuro. Os resultados obtidos podem ser justificados pela baixa estabilidade das soluções do nanocompósitos  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5%.

O trabalho de KELLY, F. M.; JOHNSTON, J. H. (2011) relata a caracterização de nanopartículas de prata em fibras de lã por este método de análise, onde as AgNps são reduzidas pelo citrato trisódico que também atua como ligante entre as AgNps e o tecido de lã, no qual quanto maior é quantidade de prata incorporada nos tecidos de lã, os parâmetros L e b\* tende a diminuir e o parâmetro a\* aumentar, indicando que quanto maior a quantidade de prata utilizada como precursores na reação, maior era a quantidade de prata incorporadas nos tecidos.

Na Figura 27 estão apresentados os espectros UV-Vis dos tecidos na faixa de 360 – 800 nm.

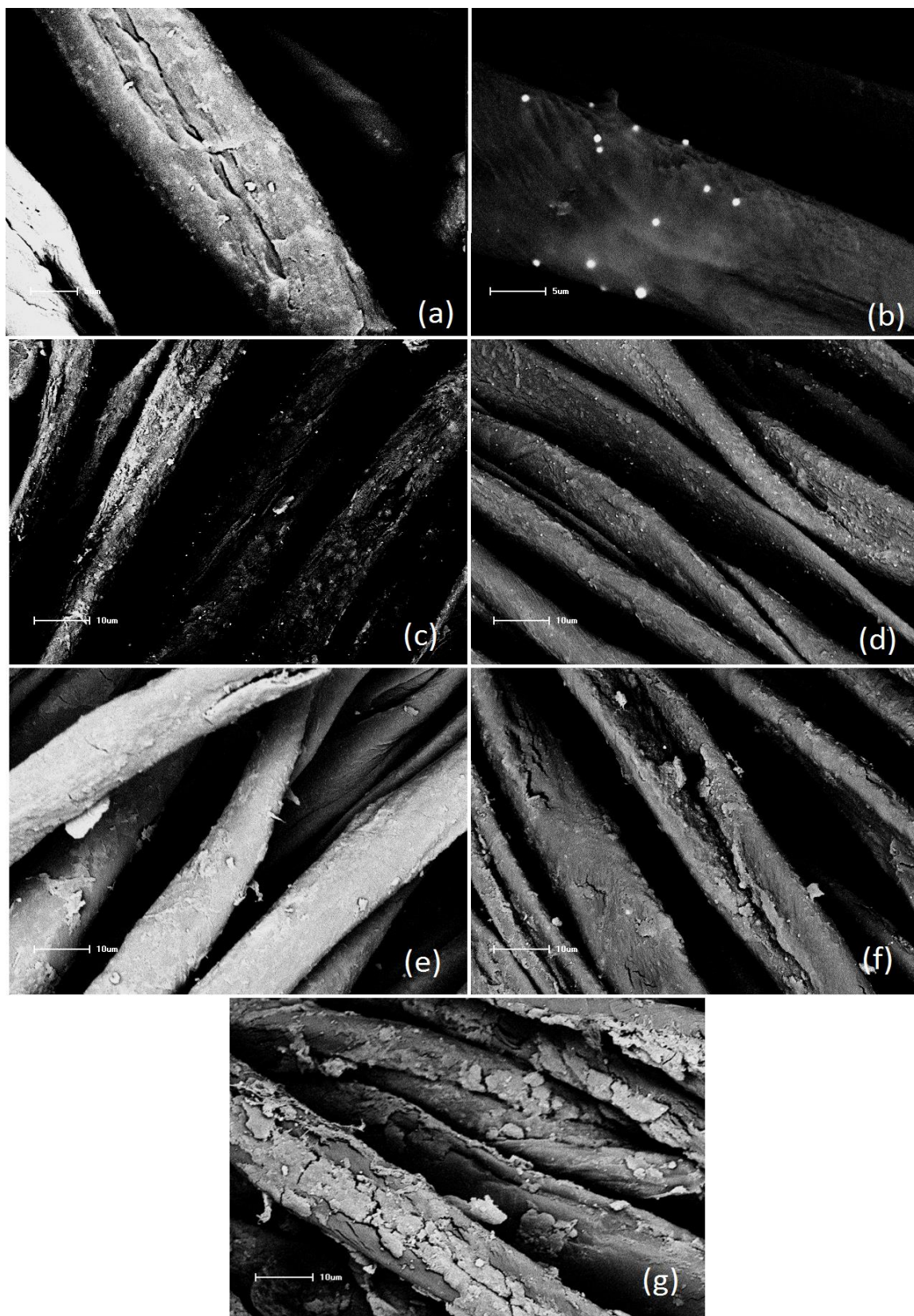
**Figura 27** - Espectro UV-Vis obtidos no modo reflectância dos tecidos revestidos com o compósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% com diferentes números de bicamadas.



É possível observar uma banda em cerca de 430 nm para todas as amostras, a qual é referente à banda plasmônica das nanopartículas de prata (SONG et al., 2009; GARCIA, 2011; NETO, 2010). Neste espectro podemos notar também que a relação do número de bicamadas e a intensidade das bandas não segue uma linearidade, ou seja, a quantidade de prata adsorvida não aumenta com o número de bicamadas pelos fatos já discutidos anteriormente.

Os tecidos crescidos com o nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10% apresentaram maior homogeneidade. Na Figura 28 estão as imagens de MEV para o crescimento de até 30 bicamadas deste nanocompósito.

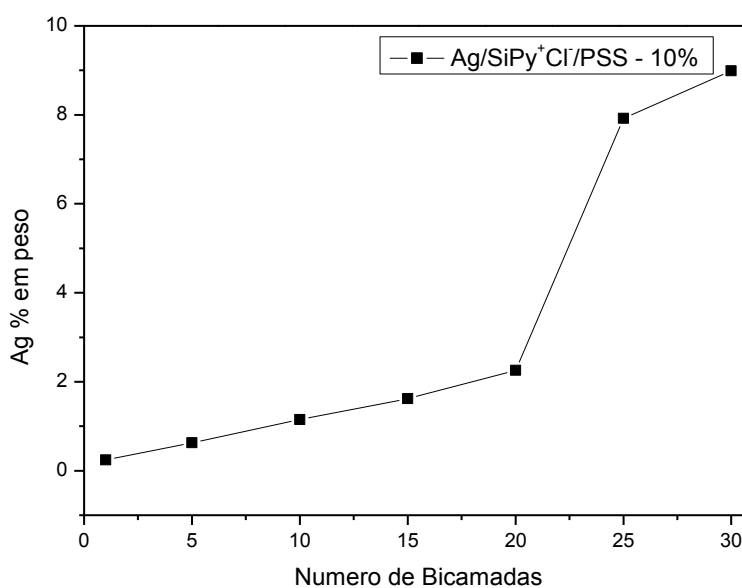
**Figura 28** - Imagens de MEV obtidas para tecidos revestidos com o nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10% contendo (a) 1 bicamada, (b) 5 bicamadas, (c) 10 bicamadas, (d) 15 bicamadas, (e) 20 bicamadas, (f) 25 bicamadas, (g) 30 bicamadas.



Nas imagens das Figuras 28 (a)-(g) as fibras de algodão apresentam-se cada vez mais rugosas à medida que se aumenta o número de bicamadas, na Figura 28 (g), por exemplo, verificam-se pequenas crostas formadas na superfície dos tecidos devido ao acúmulo do nanocompósito e dos polieletrólitos utilizados.

Para estimar a porcentagem de prata adsorvida nos tecidos foi utilizada a técnica de EDS, mostrada na Figura 29.

**Figura 29** - Relação da porcentagem de prata (obtida a partir de dados da análise de EDS) para as amostras do compósito  $\text{Ag/SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10% com diferentes números de bicamadas depositadas.



Assim como as imagens de MEV o espectro de EDS apresentou um resultado linear, com alguns desvios, porém observamos que, à medida que se aumenta o número de bicamadas a porcentagem de prata adsorvida nos tecidos também aumenta. Os desvios observados para as amostras que continham 25 e 30 bicamadas podem estar

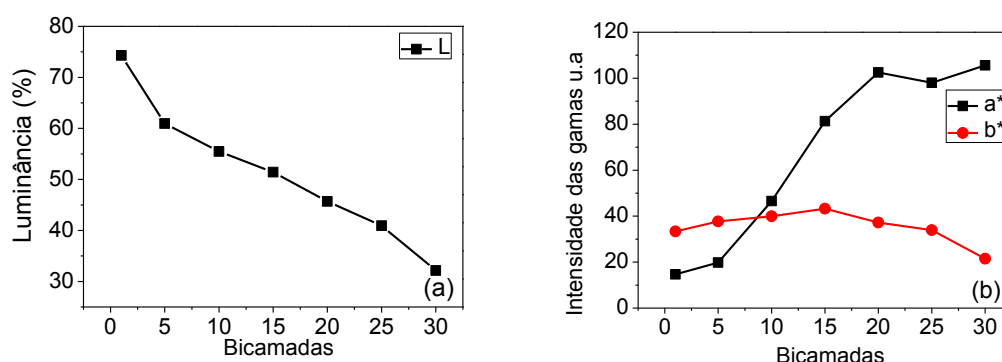


relacionados a região da amostra analisada, pois como pode ser visto na Figura 28 (f) e (g) há regiões nas amostras que apresentam um acúmulo de material adsorvido.

Para essas amostras também realizou-se a leitura de cor dos tecidos e o espectro UV-Vis.

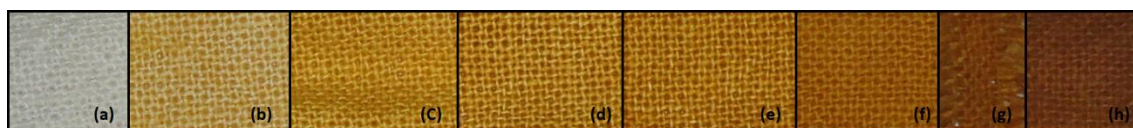
Na Figura 30 estão representados dois gráficos comparando o aumento do número de bicamadas com os parâmetros L,  $a^*$  e  $b^*$ .

**Figura 30** - (a) Relação da porcentagem de Luminância L e (b) Relação das intensidades das gamas de  $a^*$  e  $b^*$  em função do número de bicamadas.



Observa-se na Figura 30 (a) que à medida que se aumenta o número de bicamadas o fator Luminância decresce. Isso ocorre, pois quanto maior quantidade de prata adsorvida nos tecidos (ou maior o número de bicamadas crescidas), os mesmos tendem a adquirir uma coloração marrom, como pode ser visto na Figura 31.

**Figura 31** – Fotos obtidas para o (a) Tecido puro e tecidos com diferentes números de bicamadas n=1,5, 10, 15, 20, 25 e 30 bicamadas (b) (Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%)<sub>1</sub>, (c) (Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%)<sub>5</sub>, (d) (Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%)<sub>10</sub>, (e) (Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%)<sub>15</sub>, (f) (Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%)<sub>20</sub>, (g) (Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%)<sub>25</sub>, (h) (Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%)<sub>30</sub>.

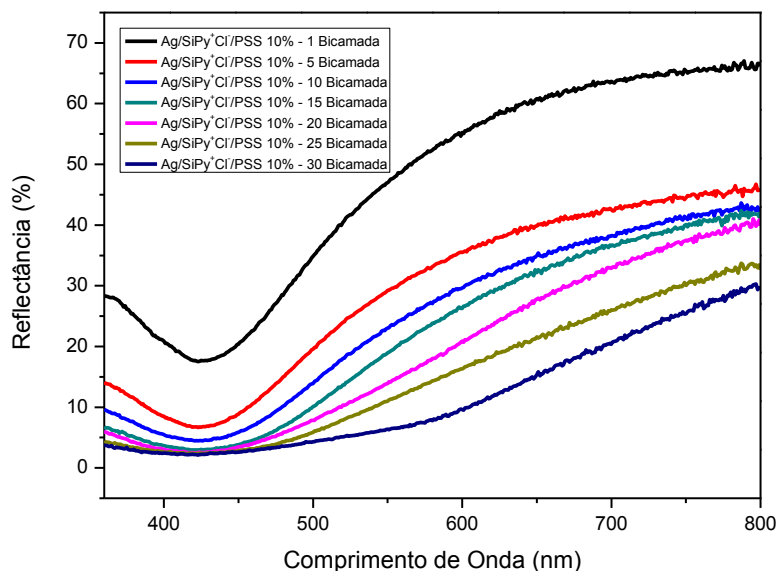


Conforme a Figura 30 (b), o parâmetro de gama a\* aumenta linearmente a medida que se aumenta o número de bicamadas, uma vez que este parâmetro está relacionado com a gama de cor que vai de verde a vermelho. Como os tecidos com maior número de bicamadas possuem coloração próxima ao marrom este parâmetro tem seu valor aumentado. Já o parâmetro b\* que mede a gama de cor que vai do azul para o amarelo, tem seu valor aumentado até o crescimento de 15 bicamadas e após isso este valor decresce. Podemos associar este fato observado com a coloração adquirida dos tecidos, até 15 bicamadas os tecidos possuem uma forte coloração amarela, porém, quando crescemos a partir de 20 bicamadas do nanocompósito a coloração tende a um tom mais escuro próximo ao marrom (Figura 31), o que faz o valor deste parâmetro diminuir.

KELLY, F. M.; JOHNSTON, J. H. 2011 obtiveram resultados similares como nanopartículas de prata incorporadas em lã, onde, quanto maior a quantidade de prata adsorvida no material, mais intensa era a coloração amarela até chegar à cor marrom.

O espectro UV-Vis para amostras de tecidos crescidos com o nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10% estão na Figura 32.

**Figura 32** - Espectro UV-Vis obtidos no modo reflectância dos tecidos revestidos com o compósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10% com diferentes números de bicamadas.



Novamente observamos uma banda em cerca de 430 nm para todas as amostras, que é referente à banda plasmônica das nanopartículas de prata (SONG et al., 2009; GARCIA, 2011; NETO, 2010). Podemos notar também uma alta linearidade do aumento da absorção em aproximadamente 430 nm a medida que se aumenta o número de bicamadas crescidas.

Portanto constatou-se que quanto maior o número de bicamadas do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10% (o qual apresentou uma ótima estabilidade) maior a quantidade de material incorporado, sendo assim, o método *LbL* se apresentou muito confiável para o crescimento de filmes sobre a superfície de tecidos de algodão.

### **8.3 Análise da atividade antimicrobiana dos tecidos modificados com filmes**

#### **LbL Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**

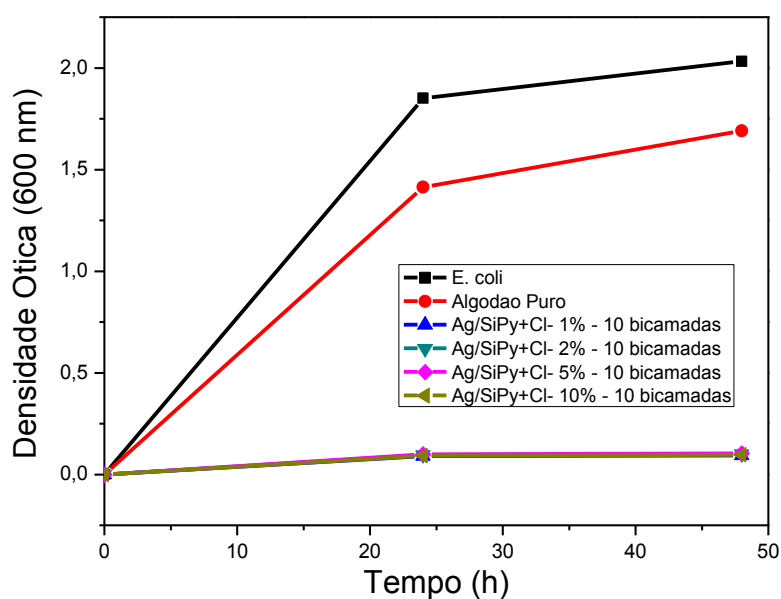
A atividade antimicrobiana foi avaliada em tecidos não estéreis, modificados com 10 bicamadas (do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> nas concentrações de 1%, 2%, 5% e 10% para avaliar se as amostras apresentavam algum efeito antibacteriano com apenas 10 bicamadas crescidas. Foram avaliados ainda o efeito específico do algodão modificado sob o crescimento de bactérias Gram negativas (*E. coli*) e Gram positivas (*S. aureus*). A diferença entre esses dois tipos de bactérias está relacionado diretamente com a sua parede celular, a parede das gram-positivas é praticamente formada de uma só camada, enquanto a das gram-negativas é formada de duas camadas. Entretanto, Os dois tipos de parede apresentam uma camada em comum, situada externamente à membrana citoplasmática que é denominada camada basal, mureína ou peptídeoglicano. A segunda camada, presente somente na células das gram-negativas é denominada membrana externa (Características da citologia bacteriana, USP,1997).

A inibição da atividade microbiana pode estar relacionada a dois efeitos: bacteriostático e bactericida. Entende-se por efeito bacteriostático aquele que promove inibição do crescimento bacteriano. O efeito bactericida corresponde à lise e morte celular. Desta forma, quando da presença de um efeito bacteriostático, o crescimento bacteriano deverá ocorrer após a retirada do agente biocida; enquanto que, no caso de um efeito bactericida, a retirada deste agente não é suficiente para promover o crescimento bacteriano, uma vez que este induz à morte celular.

Para avaliar o efeito biocida no tecido modificado, as atividades antimicrobianas foram testadas em meio de cultura rico sólido e líquido, *Luria Broth*. Primeiramente, os tecidos não tratados e modificados foram incubados em meio líquido LB, previamente

inoculados com uma colônia isolada de *E. coli* estirpe DH5 $\alpha$  (Figura 33) ou *S. aureus* (Figura 35), e a densidade óptica foi avaliada após 24 e 48 horas de crescimento

**Figura 33** - Densidade Óptica a 600 nm das amostras de algodão puro e *E. coli* estirpe DH5 $\alpha$  (controle positivo) e algodão contendo 1, 2, 5, e 10% de nanopartículas de prata.

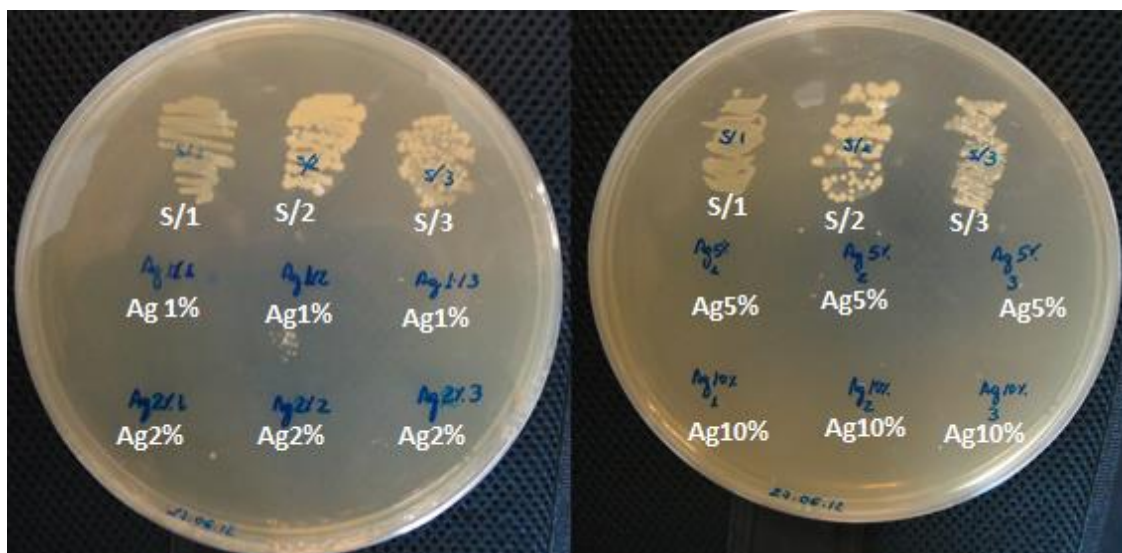


O crescimento bacteriano é caracterizado por uma fase inicial de crescimento (fase lag), uma fase de crescimento exponencial (fase log) e uma fase estacionária (platô). Ele pode ser monitorado por turbidimetria a qual permite medir o aumento da biomassa em função da luz dispersa por uma suspensão de células. O aumento de turvação verificado ao longo do crescimento pode ser determinado a partir de medições de densidades ópticas em espectrofotômetro de visível a 600 nm, um comprimento de onda que corresponde à absorção máxima (PELCZAR, 1980). A figura 33 apresenta o efeito da presença do tecido modificado pelo nanohíbrido Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> na curva de crescimento microbiano de *E. coli* DH5 $\alpha$ . Nas condições testadas, o crescimento

bacteriano na fase exponencial se deu até 24h, entrando posteriormente na fase estacionária. Entretanto, quando na presença dos tecidos modificados, não foi observado um crescimento bacteriano significativo, mesmo após 48 horas a incubação, indicando inibição do crescimento promovido por esta modificação. Além disso, os tecidos inoculados não foram esterilizados previamente, sendo assim, muitos organismos da própria flora epitelial e do ambiente poderiam ter crescido a partir do mesmo, uma vez que o meio de cultura utilizado tratava-se de um meio rico, não seletivo. Entretanto, não foi evidenciada a formação de nenhuma outra espécie, mesmo após 48h, indicando um efeito inibitório, de amplo espectro.

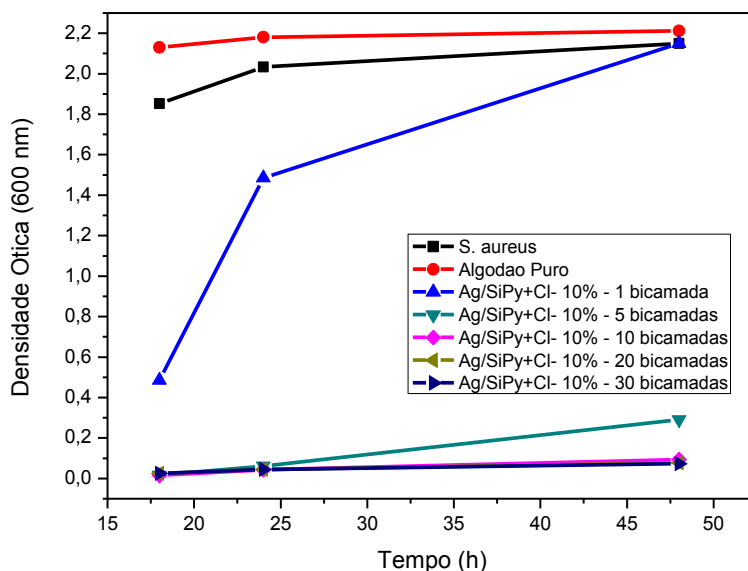
Para avaliação do tipo de efeito biocida, as amostras dos frascos crescidos na presença dos tecidos foram reinoculadas em meio sólido LA. Após crescimento a 37°C durante 24h não foi evidenciada nenhuma formação de unidades formadoras de colônias, em comparação ao crescimento a partir da amostra contendo algodão puro (controle positivo, S/1, S/2 e S/3), Figura 34. Esse efeito foi independente da concentração de prata no tecido. Esse resultado sugere que as nanopartículas de prata exerceram um efeito bactericida sobre *E. coli*.

**Figura 34** - Semeadura em meio sólido LA das amostras cultivadas em meio líquido LB após 24 horas de incubação. Controle Positivo: Amostras com algodão puro (S/1, S/2 e S/3); as legendas Ag1%, 2%, 5% e 10% tratam-se de triplicatas de amostras de tecido contendo as nanopartículas de prata nas concentrações de 1, 2, 5 e 10%, respectivamente.



Embora todas as amostras contendo o nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> incorporadas ao tecido de algodão tenham apresentado o efeito biocida, o revestimento das nanopartículas foi mais linear nos tecidos contendo as AgNPs na concentração de 10%. Desta maneira, para avaliar o efeito deste nanocompósito foram realizados teste biocidas com a bactéria *Staphylococcus aureus* em meio líquido LB nos períodos de 18, 24 e 48 horas (Figura 35). As amostras utilizadas foram crescidas com 1, 5, 10, 20 e 30 bicamadas.

**Figura 35** - Densidade Ótica a 600 nm das amostras de algodão puro e *S. Aureus* (controle positivo) e algodão contendo 1, 5, 10, 20 e 30 bicamadas do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%.  
(normalizar as legendas)

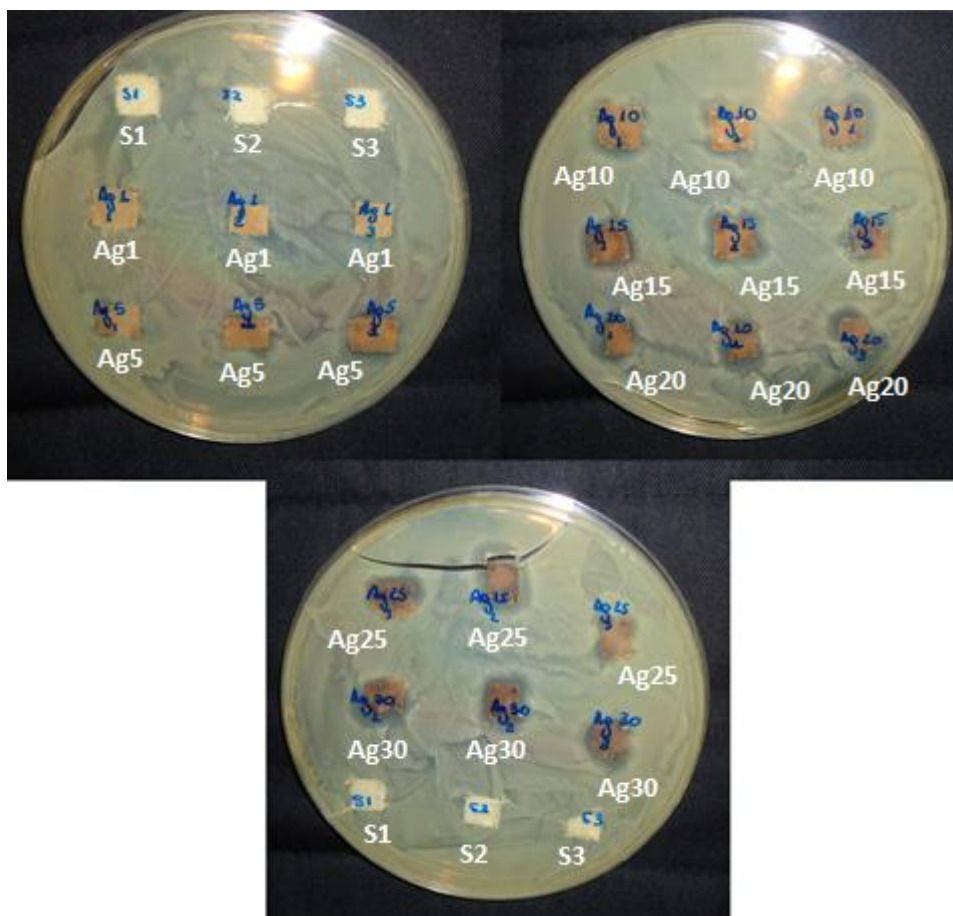


As amostras de algodão puro, a que continha apenas a bactéria *Staphylococcus aureus* e a amostra de tecido com apenas 1 bicamada do nanocompósito apresentaram um significativo aumento na densidade ótica em 600 nm no decorrer dos dias. O tecido crescido com 5 bicamadas sofreu um leve aumento na densidade ótica em 600 nm, o que indica que houve um pequeno crescimento das culturas de bactérias. Já as outras amostras apresentaram resultados positivos com praticamente nenhuma variação na densidade ótica até em 48 horas.

Essas amostras também foram inoculadas em meio sólido LA (Figura 36), podemos observar os mesmos resultados obtidos para as amostras cultivadas em meio líquido onde apenas as amostras que continham mais do que 10 bicamadas do nanocompósito apresentaram um halo indicando a inibição do crescimento das colônias de *S. aureus*.



**Figura 36** - Semeadura em meio sólido LA das amostras após 48 horas de incubação. Controle Positivo: Amostras com algodão puro (S/1, S/2 e S/3); as legendas Ag 1, Ag 5, Ag 10, Ag 15, Ag 20, Ag 25 e Ag 30 tratam-se de triplicatas de amostras de tecido contendo o nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10% com 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bicamadas crescidas, respectivamente.



Como já estudado na literatura a prata nanoparticulada possui uma ação biocida muito mais pronunciada devido a sua maior área superficial (CHEN e CHIANG, 2008; NOURBAKHSH e ASHJARAN, 2012; GUPTA et al., 2008; RISTIC et al., 2011). Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o tecido modificado com as nanopartículas de prata exerce um efeito bactericida sobre *E. coli* e *S. aureus* e é capaz de inibir o crescimento bacteriano em amplo espectro.

#### 8.4 Análise do desprendimento de prata dos tecidos

Entre amostras de tecidos crescidos com o nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, a amostra contendo prata na concentração de 10% apresentou melhores resultados da linearidade da adsorção de prata em relação à que continha 5% de prata. Para avaliar a estabilidade da adsorção dos nanocompósitos ao tecido de algodão, testes de lavagens foram realizados. Os tecidos foram lavados até 15 vezes, e as soluções de lavagem analisadas por absorção atômica. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Análise de absorção atômica da solução de lavagem dos tecidos crescidos com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10%.

Número de bicamadas	Número de lavagens	[Ag <sup>+</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )
1	1	0,004
	5	0,006
	10	0,005
	15	0,006
10	1	0,005
	5	0,004
	10	0,004
	15	0,007
20	1	0,010
	5	0,017
	10	0,017
	15	0,010
30	1	0,019
	5	0,020
	10	0,021
	15	0,030

Os dados mostram que com o aumento de bicamadas no tecido, uma maior quantidade de prata é liberada no meio aquoso pelo processo de lavagem. Este resultado já era esperado, em virtude da maior concentração de prata contida no tecido em função do aumento do número de bicamadas do nanocompósito. Quando uma amostra foi submetida à sucessivas lavagens, ocorreu um maior desprendimento de prata na primeira lavagem. Entretanto, o aumento do ciclo de lavagens não favorece o

desprendimento da mesma. Este fato pode estar associado às partículas fracamente retidas à superfície do tecido.

Os resultados indicam que há pouco desprendimento de prata do tecido, mostrando que o método de incorporação do nanocompósito por *LbL* é eficiente promovendo elevada durabilidade. Além disso, essa estabilidade garante que a atividade biocida seja mantida e evita que haja contaminação de efluentes pela nanopartícula, que poderia levar à consequências ambientais, dada a sua elevada toxicidade (FEITOR, 2010; DASTJERDI e MONTAZER, 2010; EL-RAFIE et al. 2012; ILIC et al. 2009; KIM et. al. 2007).

O trabalho de PERERA, et al. (2013) relata a incorporação de nanopartículas de prata de dois modos diferentes, através da adsorção superficial de AgNPs estabilizadas em TSC (tri sódio citrato) e o método UV onde o tecido é imerso em uma solução contendo íons  $Ag^+$  e posteriormente estes são reduzidos a  $Ag^0$  por radiação UV. Este segundo método apresenta maior quantidade de partículas difundidas no interior da fibra do tecido. Com os tecidos revestidos com AgNPs por este dois métodos, nesse trabalho foram realizados testes de desprendimento de Ag com 5 e 10 lavagens por absorção atômica. Para o tecido com nanopartículas incorporadas pelo método TSC a quantidade de Ag liberada foi cerca de 50% da concentração incorporada ao tecido, liberando cerca de  $5\text{ mg.L}^{-1}$  de Ag. Para o método UV o resultado encontrado para o desprendimento de Ag foi menor do que 20% do total incorporado no tecido, mostrando que o método UV é mais eficiente para a estabilização das nanopartículas nos tecidos, porém este método ainda liberou cerca de  $3\text{ mg.L}^{-1}$  de Ag.

O tecido crescido com 30 bicamadas do nanocompósito  $Ag/SiPy^+Cl^-$  após um ciclo de 15 lavagens apresentou o desprendimento de  $0,030\text{ mg.L}^{-1}$ . Apesar de não conseguimos quantificar a prata presente na amostra de tecido a qual foi realizada as

lavagens, este resultado é muito promissor, pois para o crescimento de 30 bicamadas em uma amostra de tecido medindo 2 cm x 10 cm foi utilizado cerca de 1,44 mg de Ag.

Alguns artigos apresentam outra forma de realizar este teste, como por exemplo, no trabalho de KELLY, F. M.; JOHNSTON, J. H. (2011), o desprendimento das partículas foi avaliado através das cores dos tecidos após as lavagens. Já no trabalho de RAJENDRAN, R et al. (2010), o desprendimento de nanopartículas de ZnO foi avaliado através da sua atividade bactericida após um ciclo de lavagens, porém, apesar deste método informar se o tecido continua exercendo sua ação bactericida, não podemos dizer nada a respeito das partículas impregnadas, pois o tecido pode ter desprendido uma grande quantidade de partículas e ainda continuar possuindo a ação bactericida devido as partículas que não se desprenderam do tecido.

Através dos resultados obtidos podemos concluir que a incorporação das nanopartículas através do método *LbL* apresentou uma boa estabilidade, visto que os tecidos com 10 bicamadas de prata já apresentam resultados bactericidas e bacteriostáticos satisfatórios e a amostra desse tecido após um ciclo de 15 lavagens liberou apenas 0,007 mg.L<sup>-1</sup> de prata.

## 9. CONCLUSÕES

A síntese das nanopartículas de prata no polieletrólito cloreto de 3-n propilpiridínio silsesquioxano ( $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) utilizado como nanoreator para o crescimento controlado das nanopartículas foi realizado com sucesso, uma vez que as mesmas apresentaram um tamanho médio de 5-10 nm, com uma maior estabilidade das suspensões na concentração de 10% de prata. O crescimento das nanopartículas nas cavidades do polieletrólito  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  foi confirmado pela análise de FTIR e Raman. A análise de raios x apresentou resultados que confirmaram a formação da fase cúbica de face centrada da prata.

O tratamento químico na superfície do tecido foi realizado para melhorar a interação do nanocompósito com as moléculas na superfície do tecido, a partir dos grupos carboxilatos gerados. As fibras desse tecido não sofreram qualquer tipo de agressão, fato confirmado pela espectroscopia FTIR e as imagens de MEV das fibras. O método *Layer-by-Layer* se mostrou eficaz para o propósito desse trabalho, pois com o tratamento químico da superfície do tecido, o mesmo passou a adsorver eletrostaticamente o nanocompósito com as nanopartículas de prata.

As imagens de MEV dos tecidos revestidos com os nanocompósito  $\text{Ag}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 5% e  $\text{Ag}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10% mostraram que a medida em que se aumentava o número de bicamadas no tecido, este se apresentava mais espesso e menos homogêneo. A análise de cor e a análise de EDS evidenciaram que o nanocompósito  $\text{Ag}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  - 10% apresentou resultados mais lineares quando revestiu-se o tecido com um maior número de bicamadas.

Os testes biocidas realizados com tecido revestidos com o nanocompósito  $\text{Cel-Ag}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{PSS}$  na presença de uma colônia *E. coli* e também *S. aureus* apresentaram resultados promissores, pois mostraram uma alta atividade bacteriostática e uma

atividade bactericida, mostrando ser eficiente para uma ampla variedade de microorganismos, já que os tecidos não foram esterilizados antes das análises.

Portanto nossos resultados indicam que este método de impregnação de nanopartículas à fibra de tecidos é uma boa alternativa para produção de tecidos com propriedades antimicrobianas.

## 10. REFERÊNCIAS

- ZARBIN, A. J. G., Química de (nano) materiais, **Química Nova**, Vol. 30, No. 6, 1469-1479, 2007;
- ALE, S. K.; RAO, D. N. Micro-Raman spectroscopy of in-situ formation of silver nanoparticles in polymer matrix. **23rd International Conference on Raman Spectroscopy** – Bangalore, India. (2012)
- ANDRADE, J. E **Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com 5-fluorouracil sob a influência do PH**. 2008, 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Sergipe, 2008.
- BEDE, P. M. **Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para utilização biomédica**. 2010, 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.
- Características da Citologia Bacteriana. Disponível em: <<http://www.forp.usp.br/restauradora/calcio/citolog.htm>> Acesso: 24 de março de 2014.
- CHANG, H. J. et. al. Optical Properties of ZnO Nanocrystals Synthesized by Using Sol-Gel Method. **Journal of the Korean Physical Society**. (2004) p 959-962;
- CHEN, C.; CHIANG, C. Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles. **Materials Letters** 62 (2008) p 3607–3609.
- CHEN, J. H. et. al. Synthesis of ZnO/polystyrene composite particles by Pickering emulsion polymerization. **European Polymer Journal**. (2008) p 3271-3279.
- CIE Colorimetry. **International Commission on Illumination**. CIE Central Bureau, Kegelgasse 27, A-1030 Vienna, Austria, 2014. Disponível em: <[http://www.cie.co.at/index.php/index.php?i\\_ca\\_id=485](http://www.cie.co.at/index.php/index.php?i_ca_id=485)> . Acesso em: 14 dez. 2013.
- CHADEAU et al. Anti-listeria *Innocua* Activity of Silver Functionalised Textile Prepared with Plasma Technology. **Food control**, V. 21, p. 505 – 512, 2010.
- CRESPILHO, F. N. et al. **Electrochemistry of Layer-by-Layer Films: a review**. **International Journal of Electrochemical Science**. v1. 194-214, 2006.
- DARROUDI, M. et al. Fabrication and Characterization of Gelatin Stabilized Silver Nanoparticles under UV-Light. **International Journal of Molecular Sciences**. 2011, 12, p 6346-6356;
- DASTJERDI, R.; MONTAZER, M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 79 (2010) p 5–18.
- DECHER, G. et al. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. **Thin Solid Films** (1994) 244:772–777.
- DHOONDIA, et. Al. Lactobacillus Mediated Synthesis of Silver Oxide Nanoparticles. **Nanomaterials and Nanotechnology**. (2012) Vol. 2, Art. 15:2012.

DURAN, et. al. **NANOTECNOLOGIA: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** São Paulo: Artliber Editora, 2006.

EL-KHESHEN, A. A.; GAD EL-RAB, S. F. Effect of reducing and protecting agents on the size of silver nanoparticles and their anti-bacterial activity. **Scholars Research Library**, 2012, 4 (1) p 53-65.

EL-RAFIE, M.H. et al. Bio-synthesis and applications of silver nanoparticles onto cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**. 90 (2012) p 915– 920.

FARAJI, A. H., WIPF, P. Nanoparticles in cellular drug delivery. **Bioorgan. Med. Chem.** v. 17, p. 2950-2962, 2009.

FEITOR, M. C. **Efeito antibacteriano de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de deposição por plasma.** 2010, 116 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FERREIRA, A. P. **Catalisadores de Pt suportados, obtidos pelo método Sol-Gel: Efeito do Cério na atividade e estabilidade nas reações de reforma do metano.** 2009, 289 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

FOUDA, M. M. G. et. al. Antibacterial modification of cotton using nanotechnology. **Carbohydrate Polymers**. (2013) p 943-954.

GABBAY J., AND BORKOW, G. (2008) Novel applications of copper oxide in medicine: from preventing infection to wound healing. In: **Metal Ions in Biology and Medicine**. Vol. 10. pp. 792-795.

GAJBHIYE, M. et al. Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their activity against pathogenic fungi in combination with fluconazole. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine** 5 (2009) p 382–386.

GARCIA, M. V. D. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis.** 2011, 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2011.

GULRAJANI, M. L., GUPTA, D., Emerging Techniques for Functional Finishing of Textiles, **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, V. 36, P 388-397, 2011.

HIRATSUKA, R. S. et. al. O processo Sol-Gel: Uma visão físico Química. **Química Nova**. (1995) p 171-180.

HOLLER F.J. et. al. *Princípios de Análise Instrumental*, Porto Alegre, Editora Bookman, 2009.

ILIC, V. et al. The influence of silver content on antimicrobial activity and color of cotton fabrics functionalized with Ag nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**. 78 (2009) p 564–569.



INBANESON, S. J. et. al. Antibacterial potential of silver nanoparticles against isolated urinary tract infectious bacterial pathogens. *Appl Nanosci* (2011) p 231-236.

KALE, R. D.; MEENA, C. R. Synthesis and application of zinc oxide nanoparticles on nylon fabric by layer by layer technique as antimicrobial property. **International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences**. (2011) p 1-8.

KIM, J. S. et. al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**. (2007) p 97–101.

KUMAR, V.; YANG, T. HNO<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – NaNO<sub>2</sub> mediated oxidation of cellulose – preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with diferente levels of oxidation. **Carbohydrate Polymers** 48 (2002) p 403-412.

LIU, J. et al. Preparatin of high concentration of silver colloidal nanoparticles in layered laponite sol. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 302 (2007) p 276–279.

MALLIKARJUNA, K. et al. Green Synthesis of Silver nanoparticles using ocimum leaf extract and their characterization. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures** Vol. 6, No 1, January-March 2011, p. 181 – 186.

MARZÁN, L.M., **Nanometals: Formation and Color**. Mater. Today, p. 26-31, 2004.

PECLCZAR, R. REID E E.C. Chan, “**Microbiologia**”, vol. 1, Mc Graw-Hill, São Paulo, 1980.

MONTEIRO, D. R. et. al. The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. **International Journal of Antimicrobial Agents**. (2009) p 103-110.

MOREIRA, D.S., LINS, U.G.C. técnicas de microscopia para quantificação e identificação de microrganismo. **Saúde e ambiente em revista**. V.5, n.2, p.01-11, 2010.

NATAN, M. J. et al. **Raman Spectroscopy**, Anal. Chem, n. 70, p. 341-361, 1998.

NETO, E. A. B. **Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas**. 2010, 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

NOURBAKSH, S.; ASHJARAN, A. Laser Treatment of Cotton Fabric for Durable Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles. **Materials** 2012, 5, p 1247-1257;

OMER, M. A. A. et. al. Gamma Radiation Synthesis and Characterization of Polyvinyl alcohol/ Silver nanocomposites film. **Journal Science Technology**. (2011) p 104-110

PAUL, R. el. al. Nano-cotton Fabrics with High Ultraviolet Protection. **Textile Research Journal**. (2009) p 454-562.

RAJENDRAN, R. et al. Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles. **International Journal of Engineering, Science and Technology**. (2010) p 202-208.

RISTIC, T. et al. Antimicrobial Efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles. **Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances** A. Méndez-Vilas (Ed.) 2011.

ROA, D. B. **Nanofibras De Carbono Verticalmente Alinhadas: Estudo Do Crescimento Por Microscopia Eletrônica De Transmissão**. 2008, 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física) – Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SAHOO, S. K. et. al. The present and future of nanotechnology in human health care. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**. (2007) p 20-31.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, São Paulo, Editora UNESP, 1996.

SANTOS, V. et al. Platinum nanoparticles incorporated in silsesquioxane for use in LbL films for the simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid. **Journal of Nanoparticle Research** (2012) 14:1081.

SATO, K., ANZAI, J. Dendrimers in Layer-by-Layer Assemblies: Synthesis and Applications. **Molecules**. v. 18, 8440-8460, 2013.

SCHAFFAZICK, S. R. et al. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, Oct. 2003.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.; *Química Inorgânica*, Porto Alegre, Editora Bookman, 2008.

SOLOMON, S. D. et al. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. **Journal of Chemical Education**. (2007) p 322-325.

SONG, K. C. et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean J. Chem. Eng.**, 26(1), p 153-155 (2009)

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M.G. **X-ray diffraction: a practical approach**. New York: Plenum Press, 1998. 273 p.

TAVAKOLI, A. et. al. A Review of Methods for Synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds. **VERSITA** (2007), DOI: 10.2478/s11696-007-0014-7.

THEIVASANTHI, T.; ALAGAR, M. Electrolytic Synthesis and Characterizations of Silver Nanopowder. **General Physics** Nov 2011.

UDDIN, M. J. et al. Photoactive TiO<sub>2</sub> films on cellulose fibres: synthesis and characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 189 (2007) p 286–294

WANG, L. et al. Superhydrophobic and Ultraviolet-Blocking Cotton Textiles. **ACS Applied Materials Interfaces** 2011, 3, 1277–1281.

WILLIAMS, D. B., CARTER, C.B. Transmission Electron Microscopy. A Text Book for Materials Science, **Plenum Press**, New York, 1996.

WONG, Y. W. H. et. al. Selected applications of nanotechnology in textiles. **AUTEX Research Journal**. (2006) p 1-8.



## **CAPÍTULO 2**

### **1. INTRODUÇÃO**

#### **1.1 Propriedades das Nanopartículas de Óxido de Zinco**

Nanopartículas de óxido de zinco também têm sido muito estudadas para aplicações em materiais têxteis devido as suas propriedades. Apesar dos materiais têxteis serem utilizados para proteger contra a radiação UV, eles não são resistentes a esta radiação a qual degrada os tecidos. Existem bloqueadores de radiação UV orgânicos e inorgânicos. Os inorgânicos como ZnO, TiO<sub>2</sub> são eficientes para dispersar tanto raios UVA e UVB, principal causador de câncer de pele. Bloqueadores de UV inorgânicos são mais apropriados devido às suas propriedades tais como a não toxicidade, a estabilidade térmica, estabilidade química sob radiação UV, dentre outras (PAUL, et. al. 2009). O ZnO é o melhor bloqueador da radiação UV, a qual é muito prejudicial ao ser humano, pois é responsável pelo desenvolvimento de várias patologias tais como câncer, envelhecimento da pele, doença de Alzheimer e desordens inflamatórias (BECHERI, et. al. 2008; WANG, et. al. 2011). O ZnO pode gerar espécies reativas de oxigênio, com energia proveniente da luz solar e essas espécies podem atuar oxidando manchas orgânicas, tornando o tecido auto limpante e também antimicrobiano devido a danos gerados a parede celular (JOYCE, et. al. 2012; UDDIN, et. al. 2007). As principais características que as nanopartículas de ZnO podem conferir a um tecido estão descritas a seguir.

## **1.2 Proteção à radiação UV**

Devido à alta incidência da radiação UV na Terra nos últimos anos, produtos têxteis com proteção UV tem recebido grande atenção. Compostos inorgânicos como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  são amplamente utilizados no bloqueio da radiação UV, em superfície de tecidos têxteis (WANG, L. et. al. 2011). Em especial o  $\text{ZnO}$ , com sua característica de semicondutor comporta-se como um excelente material anti UV cobrindo o espectro total dos raios UV (as radiações UVA e UVB correspondem as regiões de 315 - 400 e 280 - 315 nm, respectivamente) (WANG et al. 2011). Esses compostos em escala nanométrica são mais eficientes na absorção e espalhamento de raios UV do que aqueles que apresentam o convencional tamanho de partícula na ordem de microns, sendo assim melhores bloqueadores de UV. Esta propriedade se baseia no fato das nanopartículas possuírem uma maior área superficial aumentando o contato com os raios UV (GARCIA, 2011; KHAN et al. 2012).

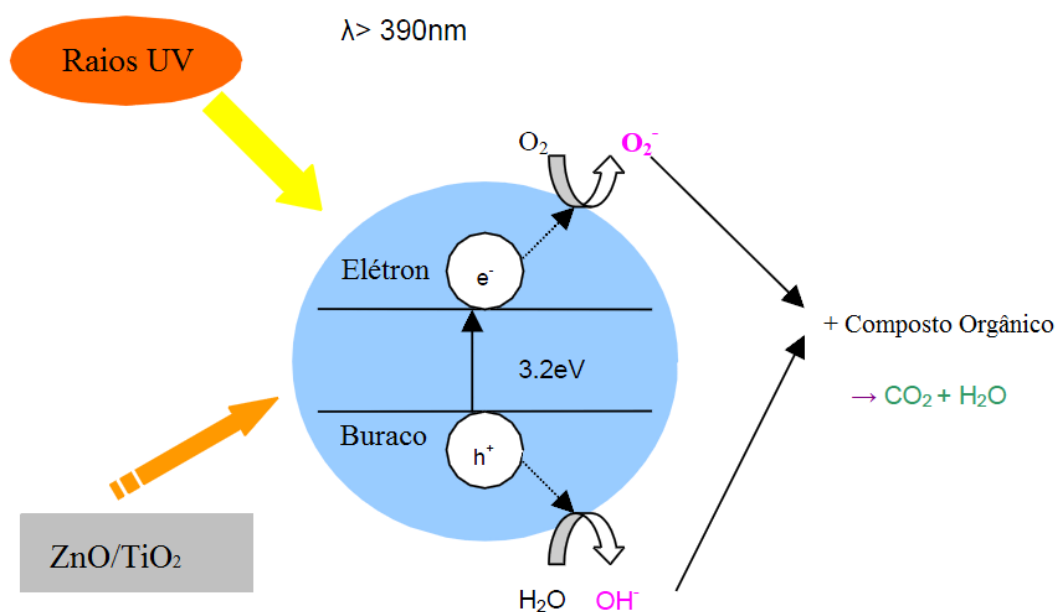
## **1.3 Tecidos Auto Limpantes**

A ação auto limpante de um tecido é conferida através da fotocatalise heterogênea de um semicondutor adequado. O termo fotocatalise heterogênea se refere a processos que utilizam fótons para desencadear reações catalisadas por sólidos semicondutores (NUNES, 2010).

Sendo assim a propriedade de auto limpeza de um tecido pode ser conferida por revestimentos de nanopartículas de  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$ . O processo de fotocatalise se baseia na irradiação do semicondutor, através da luz solar ou artificial. Semicondutores são importantes devido a estrutura eletrônica dos átomos de metal em combinação química que é caracterizada pelo preenchimento da banda de valência ( $B_v$ ), região de mais baixa energia, e uma vacância na banda de condução ( $B_c$ ), região de mais alta energia. A

região existente entre essas bandas é chamada *band gap*. (NUNES, 2010) Na fotocatalise de materiais orgânicos, os elétrons promovidos para banda de condução se combinam com  $O_2$  formando radicais  $O_2^{\bullet-}$ , e os buracos na banda de valência se combinam com moléculas de  $H_2O$  gerando radicais  $OH^{\bullet}$ . Como esses compostos são altamente reativos, podem oxidar compostos orgânicos para o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ), eliminando manchas orgânicas e bactérias, como ilustrado na Figura 37 (FOUDA et al. 2013; NUNES, 2010).

**Figura 37** - Mecanismo de Fotocatálise. Adaptado de WONG et al. (2006).



O trabalho de SINGH et al. (2012) relata a incorporação de ZnONPs a fibras de tecidos de algodão através do método sonoquímico. Neste trabalho, o tecido foi imerso em um tanque de revestimento com uma solução com pó de acetato de zinco e etanol e água na proporção de 9:1 sob radiação ultrassônica a  $55\text{ }^\circ C$  e em seguida foi adicionado

hidróxido de amônio gota a gota até a solução atingir pH = 8. O método ultrassônico é capaz de projetar as nanopartículas para a superfície do tecido a uma velocidade muito elevada, obtendo-se uma superfície lisa e uma camada homogênea de revestimento. A velocidade de impacto elevado faz com que as Nps adiram fortemente à superfície. Os tecidos revestidos com ZnONPs por este método apresentaram uma boa ação biocida e apresentaram melhores resultados com a bactéria *Staphylococcus aureus*.



## 2. OBJETIVOS

Com base nas propriedades que as nanopartículas de ZnO podem conferir aos tecidos o objetivo deste trabalho é realizar a incorporação de nanopartículas de ZnO nas fibras de algodão através do método *LbL* e atribuir a estes tecidos as propriedades de autolimpeza e bloqueadora de raios UV.

Os objetivos específicos estão listados a seguir:

- Preparação e caracterização das suspensões de nanopartículas de óxido de zinco utilizando-se o PDDA como agente estabilizante;
- Caracterização das suspensões obtidas por medidas de difração de raios X (DRX), Espectroscopias de UV-visível, infravermelho, Potencial Zeta, e DLS (*dynamic light scattering*);
- Incorporação das nanopartículas obtidas em fibras de algodão comercial via método *LbL*;
- Estudo do crescimento de bicamadas e quantificação das nanopartículas impregnadas;
- Caracterização das nanopartículas nos tecidos através das análises de MEV, EDS, espectroscopia UV-Vísivel e análise de cor;
- Avaliação do processo de eliminação de manchas pelo tecido obtido com nanopartículas de óxido de zinco, quando exposto à luz solar;
- Avaliação do fator de proteção UV dos tecidos revestidos com nanopartículas de óxido de zinco;
- Avaliação do desprendimento de partículas de Zn dos tecidos;

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Materiais e Reagentes**

O sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) foi adquirido da empresa Synth. O poliestireno sulfonato (PSS), poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) e o corante azul de metileno foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. As amostras do tecido 100% algodão foram as mesmas utilizadas para a incorporação da prata, sendo adquiridas em uma loja de tecidos local.

#### **3.2 Síntese do nanohíbrido ZnO/PDDA**

A síntese do nanohíbrido ZnO/PDDA foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: 20 mL da solução aquosa de PDDA  $12 \text{ g L}^{-1}$ , 20 mL de NaOH e 20 mL de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Utilizou-se a concentração de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em quatro proporções: 1%, 2%, 5% e 10% (m/V) de zinco em relação ao polieletrólito PDDA. A concentração do NaOH foi usada em 10% de excesso sobre a concentração de zinco. As nanopartículas de óxido de zinco foram sintetizadas gotejando-se lentamente a solução de  $\text{ZnSO}_4$  sobre solução de NaOH com o polieletrólito PDDA sob agitação à temperatura de aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ .

#### **3.3 Caracterização dos nanohíbridos ZnO/PDDA**

Primeiramente as suspensões das nanopartículas de ZnO/PDDA foram liofilizadas no Liofilizador Terroni LD 1500, a fim de realizar medidas de FTIR e Difração de Raios-X.

A formação e a qualidade dos cristalitos formados foram analisadas por Difração de Raios X (DRX). Os difratogramas de Raios-X foram obtidos com as amostras liofilizadas com o difratômetro de Raios-X (X-ray Diffractometer Rigaku Ultima IV) com as características: Radiação Cu- $k\alpha$  ( $\lambda = 1.78 \text{ \AA}$ ) na faixa de  $5^\circ$  a  $120^\circ$  a uma velocidade de varredura de  $2\theta/\text{min}$ .

As análises de espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no modo de transmissão em pastilhas de KBr com as amostras liofilizadas de ZnO/PDDA utilizando o Espectrofotômetro SHIMADZU FTIR Prestige – 21 na faixa de  $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e número de varreduras de 64.

A formação e o estado de agregação dos nanohíbridos foram acompanhadas por espectroscopia UV-Vis (Varian Cary 50 Bio) na faixa de  $200 - 800 \text{ nm}$ . A distribuição de tamanho das partículas e o Potencial Zeta foram analisados pelo Zetasizer Nano-Zs90 – Nanoseries.

O tamanho do compósito também foi avaliado através da microscopia eletrônica de transmissão em modo baixa resolução foram realizadas no equipamento JEOL JEM 1200, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

### **3.4 Tratamento do tecido**

O tratamento realizado na superfície dos tecidos de algodão puro foi o mesmo que o realizado para a incorporação das nanopartículas de prata (KUMAR, V.; YANG, T. 2002).

### **3.5 Crescimento de filmes Cel-ZnO/PDDA/PSS**

Para o crescimento dos filmes nos tecidos de algodão, foram utilizadas as amostras contendo 10% de ZnO, as quais apresentaram melhores resultados quanto à estabilidade e tamanho das nanopartículas. Os filmes foram construídos alternando-se o nanocompósito ZnO/PDDA – 10% com uma solução de poliestireno sulfonato (PSS) a  $4 \text{ g.L}^{-1}$ , em um total de até 30 bicamadas. Como solução de lavagem, utilizou-se água destilada em  $\text{pH}=7,0$ . Após o crescimento das bicamadas sonificou-se o tecido em água para a retirada das partículas que não adsorveram eletrostaticamente. As amostras foram secas em estufa a  $45^\circ \text{ C}$ .

### **3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia do Cel-ZnO/PDDA/PSS foi examinado por microscopia eletrônica de varredura. A análise química desses tecidos foi realizada por espectroscopia de difração de raios x (EDS) em um espectrofotômetro acoplado no próprio microscópio eletrônico de varredura. (MEV, Shimadzu SSX-550, operando a 15 keV).

### **3.7 Avaliação da atividade fotocatalítica dos tecidos revestidos com o nanocompósito ZnO/PDDA – 10% através degradação do corante azul de metileno**

A atividade fotocatalítica dos Cel-ZnO/PDDA/PSS, foi caracterizada através dos espectros Uv-Vis e a análise de cor através do sistema CieLab. Utilizou-se o corante azul de metileno  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  para a avaliação da degradação fotocatalítica após 2, 4 e 8 horas de exposição à luz solar. As amostras utilizadas para os testes foram o tecidos revestidos com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do ZnO/PDDA – 10% . Também utilizou-se

estas amostras revestidas com 1 bicamada de Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> - 10% revestida na superfície de Cel-ZnO/PDDA/PSS.

### **3.8 Avaliação do desprendimento de nanopartículas de óxido de zinco através da análise de Absorção Atômica**

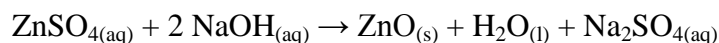
Para realizar a avaliação do desprendimento de zinco dos Cel-ZnO/PDDA/PSS, utilizou-se um pedaço destes medindo (2 cm x 2 cm), os quais foram submetidos a até 15 lavagens em um béquer contendo 300 mL de água destilada e 5 gotas de detergente neutro sob agitação vigorosa em um agitador magnético. Após cada ciclo de lavagem retirava-se uma alíquota de 5 mL da solução de lavagem e o tecido era retirado e seco em estufa a 45°C. Nas alíquotas retiradas, foi gotejada uma solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup>, para dissolver as partículas de ZnO e quantificar através da análise de absorção atômica por chama em um espectrômetro da marca Varian modelo AA 240FS utilizando uma lâmpada de cátodo oco multielemental Cu/Mn/Zn/Fe.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Síntese e Caracterização das ZnONps incorporadas no PDDA**

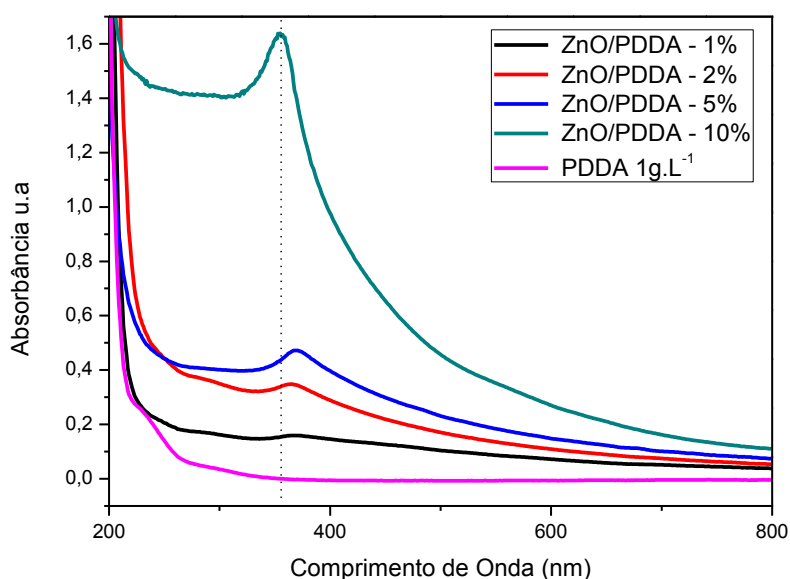
O método de precipitação direta foi utilizado para realizar as sínteses das nanopartículas de ZnO. O poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) foi utilizado como estabilizador das nanopartículas, as quais foram obtidas através da reação direta entre o ZnSO<sub>4</sub> e NaOH a temperatura em cerca de 90°C.

A reação ocorrida está descrita a seguir: (RANA et al. 2010; DURAN, et. al. 2006).



Com as soluções obtidas realizou-se a espectroscopia UV-Vis. A Figura 38 mostra o espectro de absorção do polieletrólito puro e os nanohíbridos ZnO/PDDA formados a partir de diferentes porcentagens de zinco utilizadas.

**Figura 38** - Espectro de absorção para o polieletrólito PDDA e os nanohíbridos formados com diferentes porcentagens de zinco.



Pode-se observar as bandas características das nanopartículas de ZnO referente a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução na faixa entre 350 – 370 nm (CHANG et al. 2004). Essa ampla região indica uma distribuição no tamanho das partículas formadas (RANA et al. 2007). Também pode-se constatar que quanto menor a porcentagem de zinco utilizado como precursor, menor é a intensidade da banda, indicando um número menor de partículas formadas, o que já era um comportamento esperado.

Para verificação da distribuição de tamanho e a estabilidade das partículas formadas foram realizadas medidas de Potencial Zeta. Como pode ser observado na

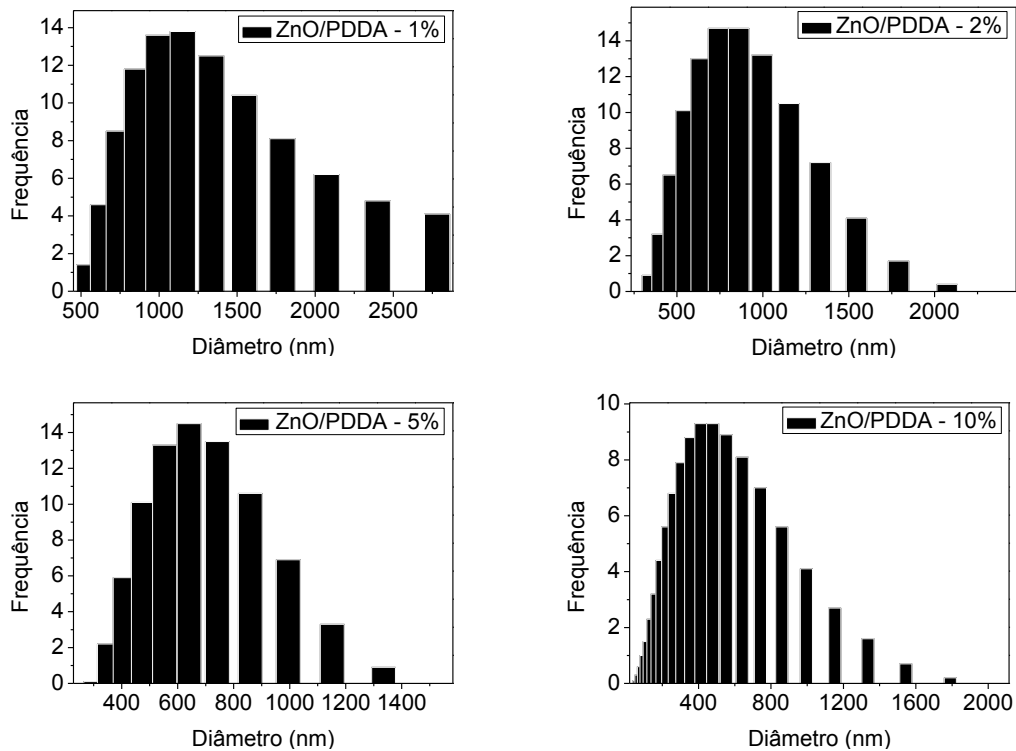
Tabela 3, os valores de Potencial Zeta para os compósitos ZnO/PDDA 1%, 2%, 5% e 10% apresentaram valores na faixa entre 47,5 mV e 55,4 mV indicando uma alta estabilidade das suspensões.

**Tabela 3** - Valores de potencial zeta e tamanho médio das partículas das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>	<b>Tamanho médio (nm)</b>
ZnO/PDDA 1%	55,4	1200
ZnO/PDDA 2%	53,4	750
ZnO/PDDA - 5%	50,5	700
ZnO/PDDA - 10%	47,5	480

Na Figura 38 são apresentados os gráficos de distribuição das partículas de ZnO/PDDA nas diferentes proporções.

**Figura 38** - Distribuição de tamanho das nanopartículas nos nanocompósito ZnO/PDDA com diferentes porcentagens de ZnO.

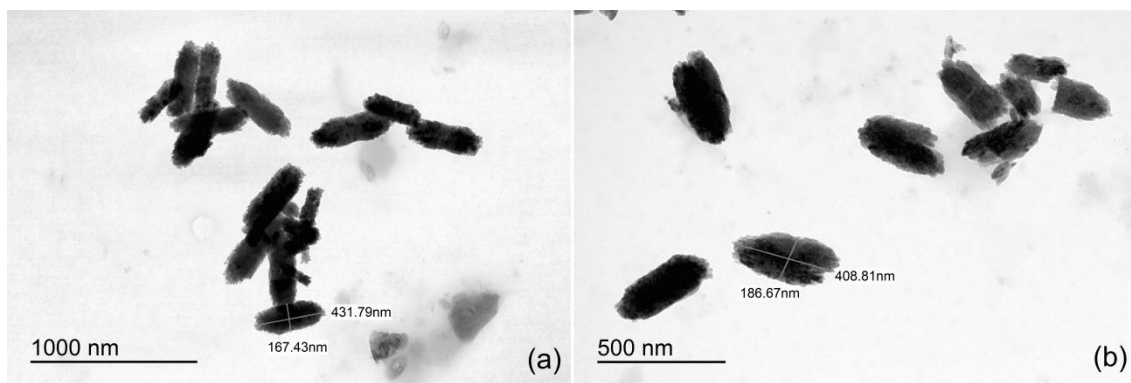


Os resultados das medidas de Potencial Zeta apresentaram valores de alta estabilidade e os tamanhos de partículas encontrados para as amostras foram grandes, variando de 300 nm (para os compósitos de 10% de Zn) a 1500 nm (para os compósitos de 1% de Zn).

Através das imagens de MET (Figura 39) dos compósitos ZnO/PDDA – 5% e ZnO/PDDA – 10%, respectivamente, observamos que as partículas possuem formatos de tubos e o seu comprimento tem a média de 400 nm, resultados esses condizentes com os encontrados através da análise de DLS.

**Figura 39:** Imagens de MET do nanocompósito (a) ZnO/PDDA – 5% e (b) ZnO/PDDA – 10%.

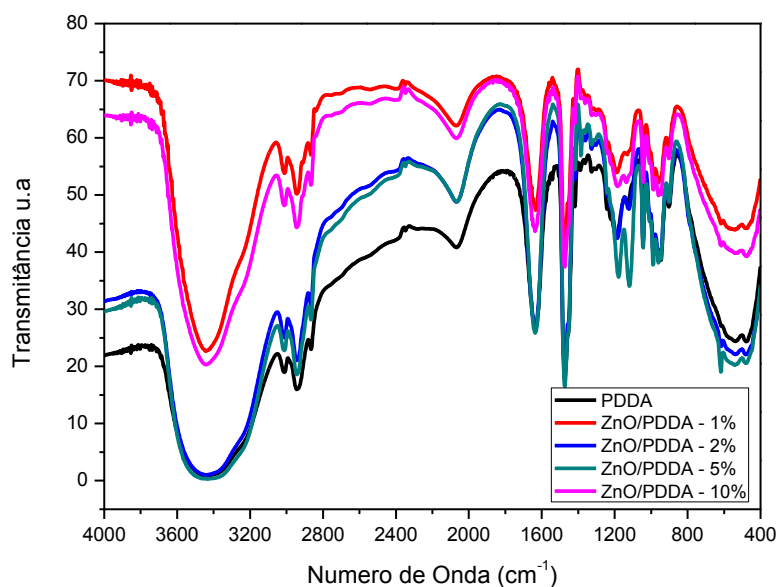




O alto tamanho de partícula observado nas análises anteriores pode estar relacionado com a alta temperatura utilizada na síntese das nanopartículas. A temperatura de reação é um parâmetro importante, que influencia a morfologia estrutural das partículas, bem como o tamanho de partícula. À medida que a temperatura da reação é aumentada há um aumento no tamanho de partícula. No processo de aquecimento, quando as partículas são formadas, elas colidem e se fundem umas com as outras para formar uma partícula maior ou agregados. Esse processo que ocorre é dependente da temperatura e da energia disponível, sendo assim, quanto maior a temperatura, maior o tamanho de partícula formada (JYOTI, M et al. 2013; GIRI, P. K. et al. 2011; AWODUGBA, A. O., ILYAS, A.O. 2013).

A verificação da incorporação das nanopartículas de ZnO também foi acompanhada pelos espectros FTIR que estão mostrados na Figura 40.

**Figura 40** - Espectro FTIR para o PDDA e para os nanocompósitos ZnO/PDDA nas concentrações de 1%, 2%, 5% e 10% de ZnO.

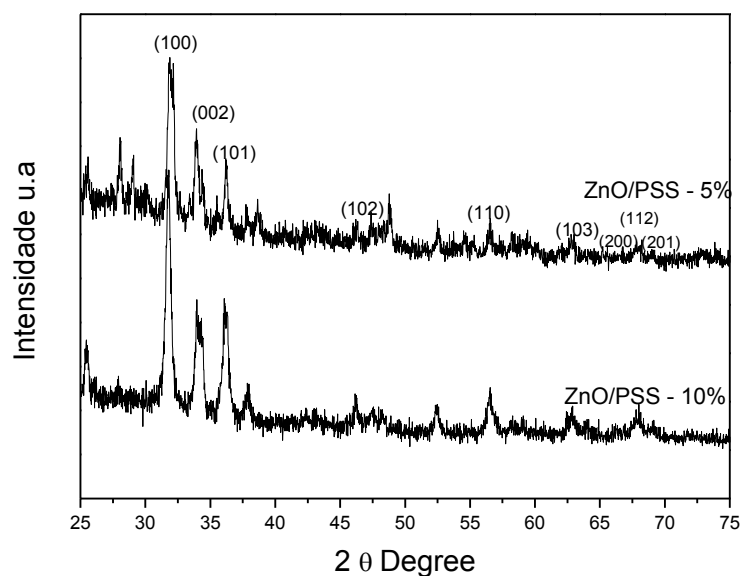


Pode-se observar nesse espectro as bandas características para a molécula do PDDA, com bandas referentes a deformação angular fora do plano da ligação C-H dos anéis aromáticos em cerca de  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação angular simétrica no plano da ligação  $\text{NH}_2$  e estiramento simétrico da ligação O-H na faixa de  $3000$  a  $3800\text{ cm}^{-1}$  (MARLETTA et al. 2005).

O estiramento da ligação Zn-O apresenta uma banda em cerca de  $500$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ , porém esta banda não aparece no espectro dos compósitos ZnO/PDDA. Este fato pode ser explicado pela quantidade de material orgânico (PDDA) o qual apresenta uma banda próxima a essa região, assim sobrepondo a banda da ligação Zn-O devido a sua pequena quantidade presente nas amostras.

Para confirmar a formação das nanopartículas de ZnO no nanocompósito, realizou-se a difração de raio X. Os difratogramas das amostras dos nanocompósitos liofilizados estão na Figura 41.

**Figura 41** - Difratogramas das amostras de ZnO/PDDA 5% e 10%.



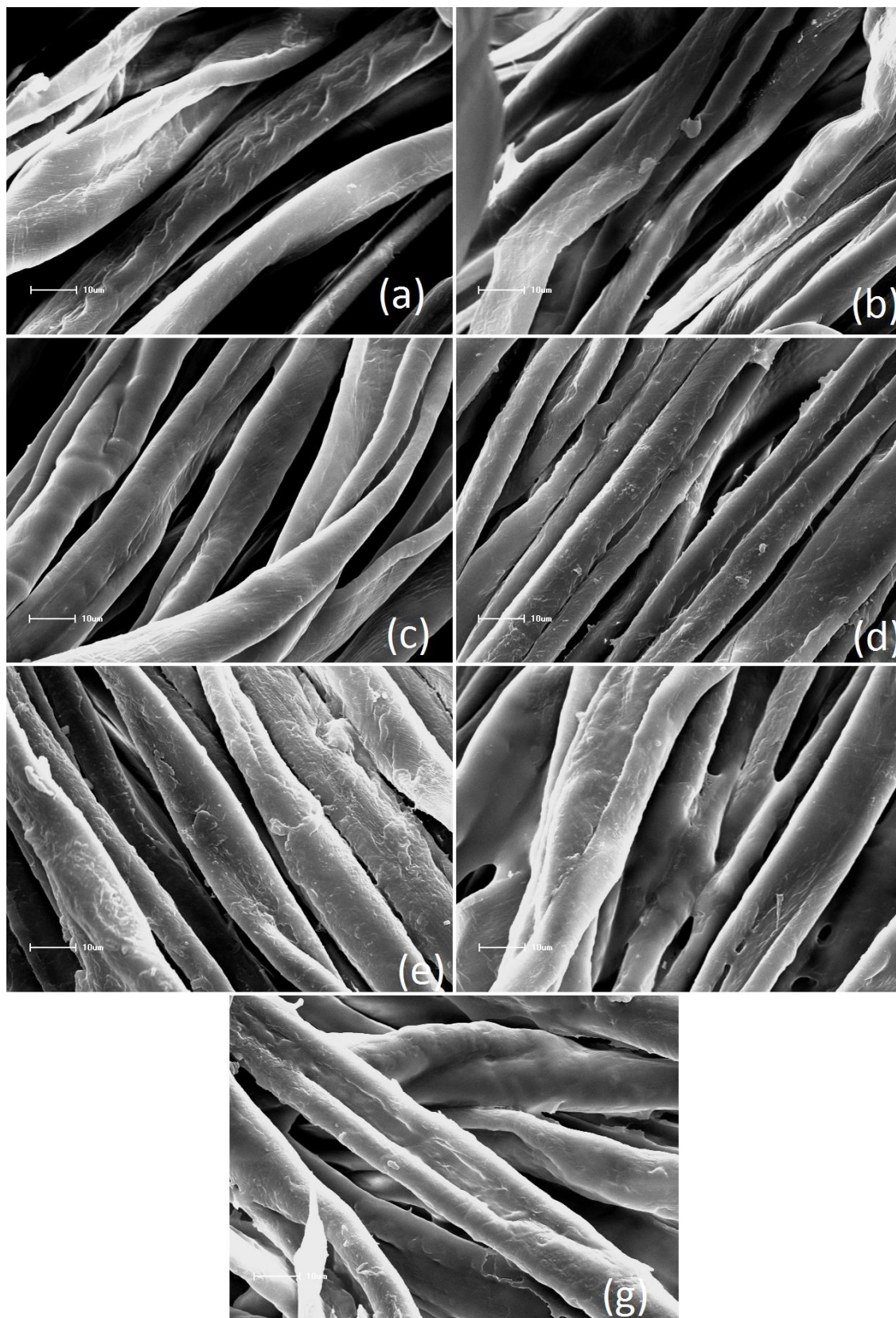
Os picos mostrados nos difratogramas são  $31,6^\circ$ ,  $34,2^\circ$ ,  $36,1^\circ$ ,  $47,3^\circ$ ,  $56,3^\circ$ ,  $62,7^\circ$ ,  $66,2^\circ$ ,  $67,5^\circ$  e  $68,8^\circ$ . Esses picos correspondem respectivamente aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), confirmando a formação da fase hexagonal do óxido de zinco em sua estrutura wurtzita (CHEN et al. 2008; GOSWAMI e SHARMA, 2010).

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado através da equação de Scherrer, os resultados obtidos foram de 15,92 nm e 25 nm para as amostras de ZnO/PDDA 5% e ZnO/PDDA 10% respectivamente. Esse resultado apresentou certa discrepância com resultado obtido pela técnica de DLS e MET ( $\sim 500$  nm) pois a técnica de Raio X nos informa sobre o tamanho do cristalito e a técnica de DLS acaba fazendo a estimativa de tamanho das partículas incluindo os agregados formados. Pode-se notar também que a presença do PDDA não altera a estrutura cristalina do ZnO. Este resultado também foi observado por (CHEN, et. al., 2008) que sintetizou nanocompósitos ZnO/PSS.

## **4.2 Incorporação do ZnO/PDDA em tecidos de algodão**

Foram depositados filmes nos tecidos apenas com o nanocompósito ZnO/PDDA – 10%, pois foi o que apresentou menores tamanhos de partículas. A incorporação do nanocompósito foi realizada utilizando-se o mesmo procedimento que os nanocompósitos de prata, utilizando o poliânion PSS como polieletrólito suporte para a formação das bicamadas. As imagens de MEV para o crescimento de até 30 bicamadas do Cel-ZnO/PDDA/PSS são mostrados na Figura 42.

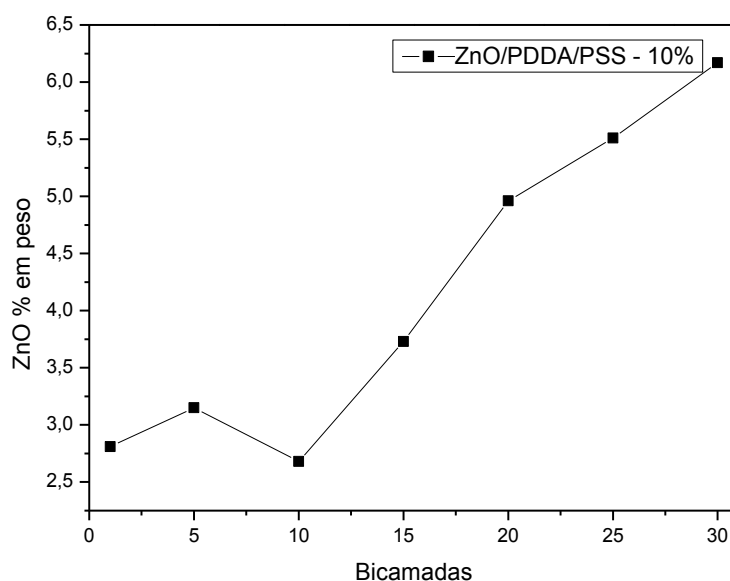
**Figura 42** - Imagens de MEV obtidas para os Cel-ZnO/PDDA/PSS contendo (a) 1 bicamada, (b) 5 bicamadas, (c) 10 bicamadas, (d) 15 bicamadas, (e) 20 bicamadas, (f) 25 bicamadas, (g) 30 bicamadas.



A partir das imagens de MEV podemos observar que os tecidos foram revestidos por um filme, onde não é possível visualizar as partículas individualmente, fato que pode estar relacionado com a alta viscosidade do polieletrólito. A partir de 15 bicamadas do nanocompósito depositado (Figura 42 (d)) há um aumento da rugosidade das fibras, no entanto pode ser observado que a deposição não é regular. Vale ressaltar que a técnica *LbL* geralmente é aplicada em substratos regulares (vidro). Como no nosso caso, as fibras de algodão não apresentam tal regularidade observamos esse crescimento não homogêneo na superfície das fibras.

Para caracterizar e estimar a quantidade de ZnO presente nas superfícies do tecido, foi realizada a análise de EDS destas amostras. Os resultados obtidos estão presentes no gráfico da Figura 43:

**Figura 43** - Relação da porcentagem de ZnO (obtida a partir de dados da análise de EDS) para as amostras do compósito Cel-ZnO/PDDA/PSS com diferentes números de bicamadas depositadas.



Observamos na Figura 43 um aumento linear da quantidade de ZnO conforme se aumenta o número de bicamadas com a exceção da amostra crescida com 10 bicamadas, porém, como já citado, este erro pode ser decorrente das condições da análise de EDS.

### **4.3 Ação bloqueadora de raios UV de tecidos com nanopartículas de ZnO incorporadas**

Para a caracterização do bloqueio da radiação UV dos tecidos foi utilizado como base o fator (UPF) Ultraviolet Protection Factor, criado na Austrália em 1996 pela ARPANSA – Agência Australiana de Proteção à Radiação e Segurança Nuclear, a qual conseguiu regulamentar e formalizar as exigências em roupas de proteção UV (ARPANSA, 1996).

O termo UPF é largamente utilizado na indústria têxtil para indicar a proteção dos tecidos contra a radiação UVA (315 – 400 nm) e UVB (280 – 315 nm) (WANG et al. 2011). O teste, utilizado para avaliá-las e classificá-las, é regulamentado pela norma AS/NZS 4399:1996 – Sun protection clothing – Evaluation and classification (ARPANSA, 2014).

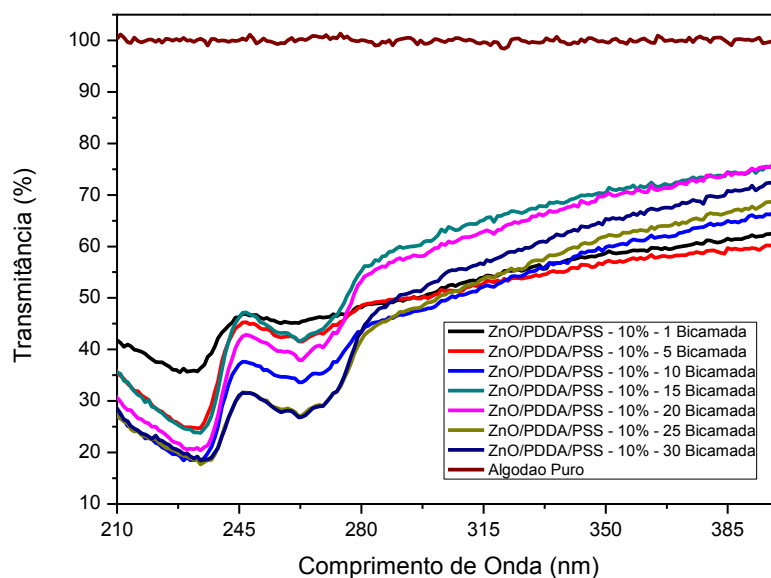
Esta regulamentação usa o termo Fator de Proteção Ultravioleta (UPF) para designar o grau de proteção, até a máxima proteção de UPF 50+. Na Tabela 4 apresenta-se a classificação dos vários índices de UPF e a percentagem da radiação UV que é bloqueada pelo tecido (ARPANSA, 2014).

**Tabela 4** - Fator de proteção UPF. (ARPANSA, 2014)

Fator de Proteção UPF	Categoria da Proteção	% de Radiação UV bloqueada
15, 20	Bom	93,3 a 95,9
25, 30, 35	Muito Bom	96,0 a 97,4
40, 45, 50, 50+	Excelente	97,5 ou mais

As propriedades de ação bloqueadora de raios UV dos tecidos revestidos com as partículas de ZnO foram estudados através da técnica de UV-Vis no modo transmitância. Os espectros para as amostras de tecido puro e os tecidos revestidos ecompósito ZnO/PDDA – 10% com diferentes bicamadas estão na Figura 44:

**Figura 44** - Espectro UV-Vis das amostras de tecido puro e os tecidos revestidos com compósito ZnO/PDDA – 10% com diferentes bicamadas.



Como podemos observar através da Figura 44, o espectro referente ao algodão puro apresentou transmitância 100% no espectro entre 210 – 400 nm, ou seja, toda radiação incidente nesse comprimento de onda passou através do tecido ou até mesmo



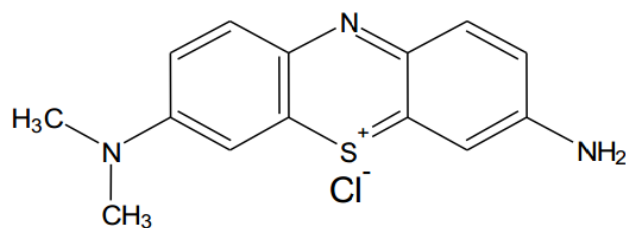
pelos poros presentes. Já quando temos o compósito ZnO/PDDA – 10% incorporado às fibras do tecido, percebe-se que a transmitância diminui, porém nas regiões de UVA (280 – 315 nm) e UVB (315- 400 nm) a transmitância da radiação nos tecidos fica na faixa de 40% a 60%, e a quantidade de bicamadas crescidas não é proporcional a transmitância dos tecidos na faixa de 280 nm – 400 nm. Sendo assim, apesar da ação bloqueadora de raios UV dos tecidos crescidos com o nanocompósito ZnO/PDDA -10% não se encaixarem na Tabela de UPF este apresentam um bom bloqueio das radiações UVA e UVB, uma vez que os mesmos podem bloquear até 60% da radiação incidente.

#### **4.4 Avaliação da atividade fotocatalítica da degradação do corante azul de metileno em tecidos com nanopartículas de ZnO incorporadas**

Para avaliar o efeito catalítico dos tecidos revestidos com o compósito ZnO/PDDA – 10% utilizou-se uma solução do corante azul de metileno com concentração de  $6 \text{ mg.L}^{-1}$ . A escolha deste corante se procedeu devido a maior parte dos trabalhos publicados utilizarem, pois este apresenta uma cor intensa e possui bandas características em seu espectro de UV-Vis, além de ser facilmente adsorvido em materiais têxteis (XU et al. 2012; KURIAKOSE et al. 2013; Çakir et al. 2012).

Desta forma esse teste pode ser utilizado de comparação com os estudos já realizados. A concentração de  $6 \text{ mg.L}^{-1}$  foi escolhida porque esta tem a capacidade de tingir o tecido por completo, sendo assim, suficiente para avaliarmos a degradação do mesmo. A estrutura do corante azul de metileno é mostrada na Figura 45.

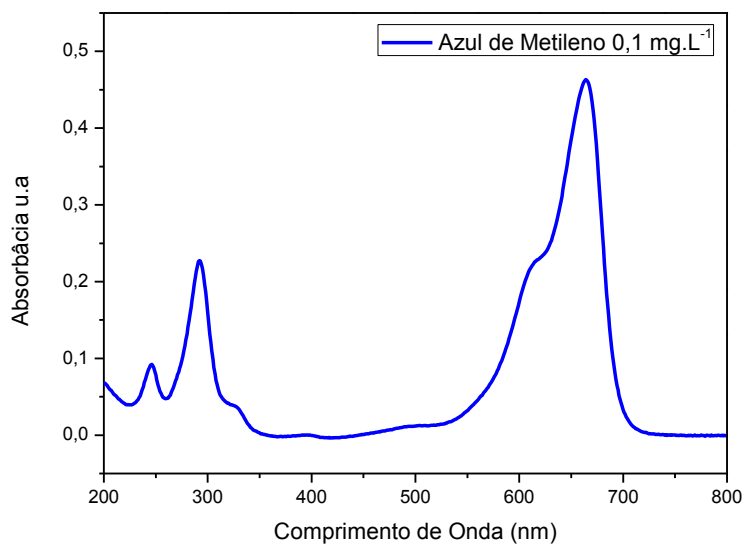
**Figura 45:** Estrutura do Azul de Metileno. (ROCHA, 2011)



Como medida de comparação, primeiramente foram realizados testes fotocatalíticos com o tecido puro, tecido tratado com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e um tecido com uma bicamada crescida com apenas os polieletrólitos PDDA e PSS. A caracterização dessa atividade fotocatalítica foi realizada pelos espectros UV-Vis do tecido e pela análise de cor através do sistema CIELab e também por fotos tiradas dos tecidos em um período de 2, 4 e 8 horas de exposição ao sol. Os resultados para as amostras de tecido puro, tratado e com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA estão descritos a seguir.

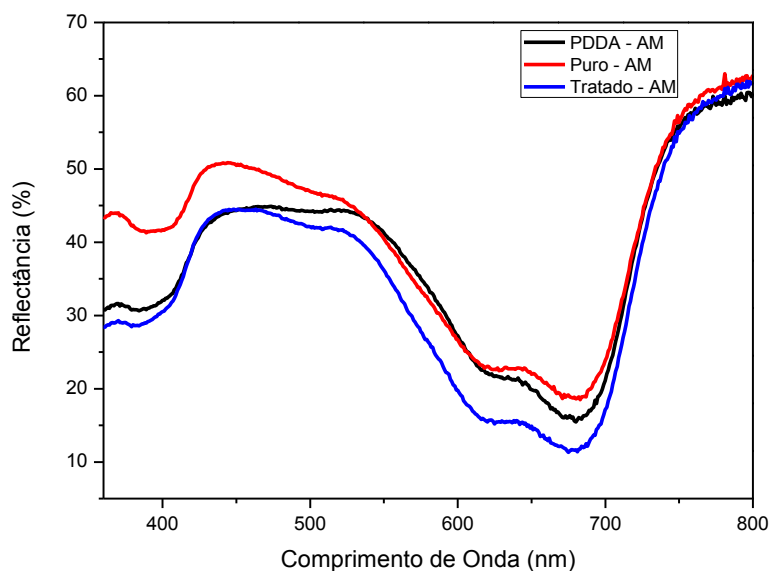
Primeiramente 46 apresenta o espectro UV-Vis para um solução de azul de metileno  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**Figura 46** - Espectro UV-Vis da solução de azul de metileno.



É possível observar na Figura 46 a presença de duas bandas sobrepostas na região de 610 – 670 nm provenientes do corante azul de metileno, as quais são referentes às transições vibrônicas 0-1 e transição  $n - \pi^*$  dos monômeros do corante respectivamente (ROCHA, 2011; NEUMANN et al. 2000). A Figura 47 apresenta o espectros de Uv-Vis para as amostras de tecidos com o corante antes que as mesmas fossem expostas a luz solar.

**Figura 47** - Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos: puro (Puro-AM), tratado(Tratado-AM) e modificado (PDDA-AM) com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS (PDDA-AM) na presença do corante azul de metileno.



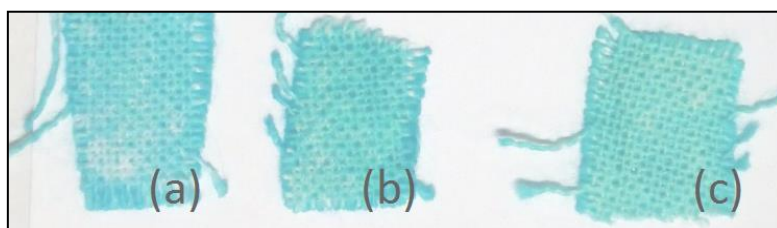
Na Figura 47 também notamos a presença das duas bandas sobrepostas na região de 610 – 670 nm provenientes do corante azul de metileno. Na tabela 5 são mostrados os valores CIELab para as mesmas amostras antes do período de exposição no sol.

**Tabela 5** - Tabela com os parâmetros CIELab do tecido puro, tecido tratado e tecido revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS, na presença do corante azul de metileno.

Amostra	L*	a*	b*
Tecido Puro	67,58	-13,17	-14,04
Tecido Tratado	63,48	-18,67	-14,26
Tecido com PDDA/PSS	67,44	-16,07	-7,83

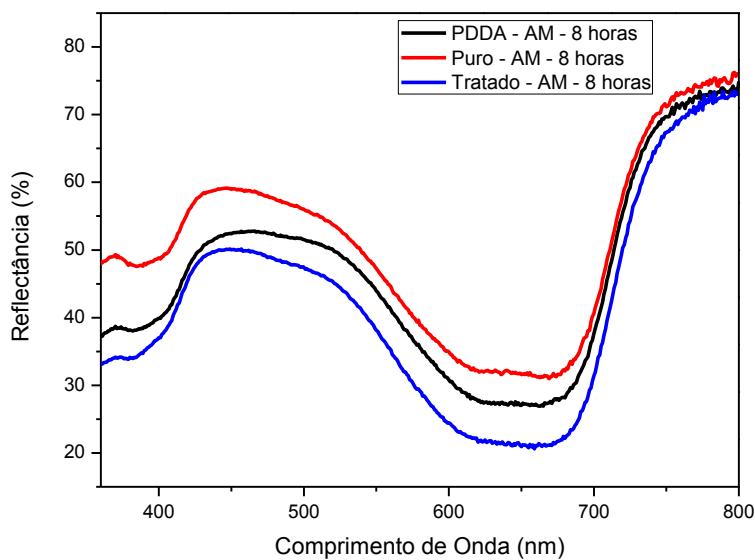
A partir dos dados da Tabela 5, constata-se que os valores de  $L^*$  (Luminância) se mantêm próximos, enquanto os valores de  $a^*$  e  $b^*$  são negativos, indicando uma forte tendência à cor azul e verde. Apesar do corante ser azul, o mesmo em contato com os tecidos adquire uma coloração verde azulada conforme as fotos da Figura 48. Os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  variam devido ao tecido puro, tratado e com polieletrólitos adquirirem uma coloração diferenciada na presença do corante, devido às modificações realizadas nos tecidos. Pode ser observado que o tecido tratado e com os polieletrólitos apresentam uma deposição mais homogênea do corante.

**Figura 48** - Fotos dos tecidos (a) puro, (b) tratado, (c) revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS.



As mesmas caracterizações foram realizadas para esses tecidos após um período de 8 horas de exposição a luz solar. A Figura 49 apresenta os espectros UV-Vis para essas amostras após essa exposição.

**Figura 49** - Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos: puro, tratado e revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS na presença do corante azul de metileno após 8 horas de exposição à luz solar.



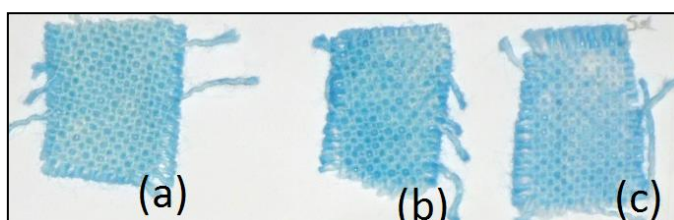
Podemos notar através da Figura 49, que mesmo após um período de 8 horas de exposição a luz solar as bandas referentes ao corante azul de metileno continuam bem definidas, sofrendo apenas uma perda de intensidade em cerca de 650 nm, o que indica uma leve degradação dos grupos cromóforos do corante. Com essas amostras novamente foi realizado a análise de cor pelo sistema CIELab, os resultados estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** - Tabela com os parâmetros CIELab do tecido puro, tecido tratado e tecido revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS, na presença do corante azul de metileno após 8 horas de exposição a luz solar.

Amostra	L*	a*	b*
Tecido Puro	72,93	-10,17	-13,40
Tecido Tratado	66,28	-13,63	-15,66
Tecido com PDDA/PSS	70,37	-12,79	-11,43

Após este período de exposição à luz solar todas as amostras apresentaram maiores valores de Luminância (L\*) o que indica que os tecidos ficaram mais claros, o fator a\* sofreu um aumento em seu valor em todas as amostras indicando uma pequena perda da tendência da cor verde, pois apesar deste valor ter aumentado, o mesmo se apresentou muito baixo (valor máximo -10,17). Por fim o fator b\* teve uma diminuição do valor para as amostras de tecido tratado e com polieletrólito indicando um tom de azul mais forte e um pequeno aumento para o tecido puro. Estes valores podem ter sido diferenciados devido à diferença entre os tecidos (puro, tratado, e com PDDA/PSS) e também devido à região da amostra a qual foi realizada a análise. Na Figura 50, estão as fotos destas amostras após 8 horas de exposição à luz solar.

**Figura 50** - Fotos dos tecidos (a) puro, (b) tratado, (c) revestido com uma bicamada dos polieletrólitos PDDA e PSS após 8 horas de exposição à luz solar.

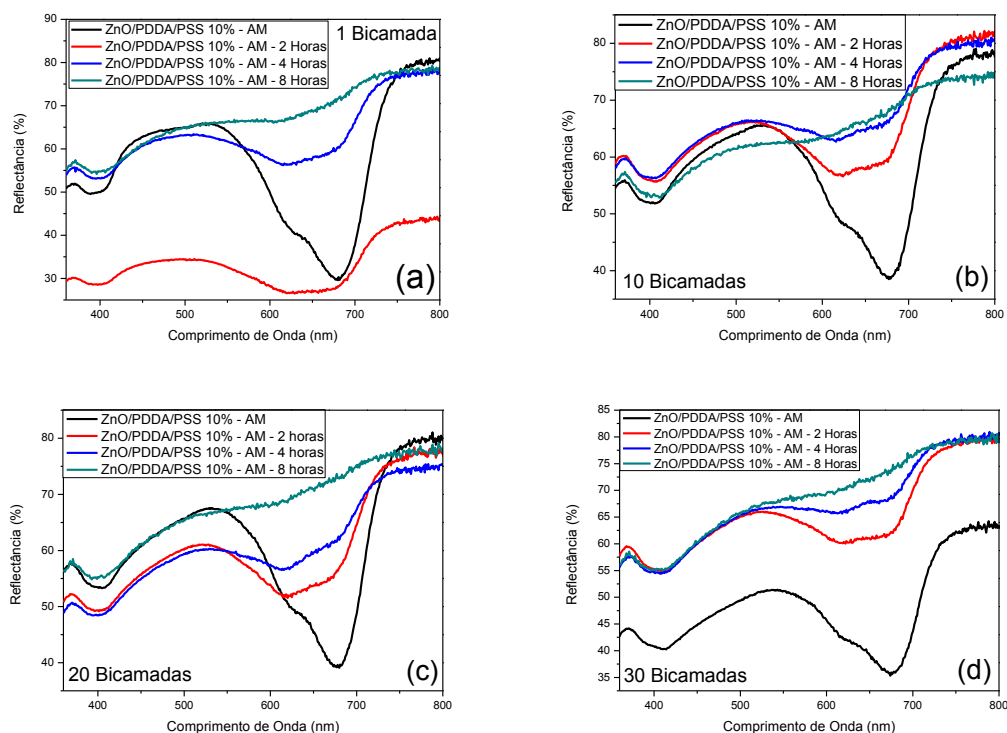


Podemos observar nessas imagens (Figura 50) que apesar do corante ter sofrido alterações na sua cor, nenhuma das três amostras conseguiu degradar eficientemente o corante azul de metileno.

Após a realização dos testes de avaliação da atividade fotocatalítica da degradação do corante azul de metileno nos tecidos sem as nanopartículas de ZnO foram realizados estudos com tecido revestido com diferentes números de bicamadas de ZnO/PDDA-10%.

Na Figura 51 estão os espectros UV-Vis para os tecidos crescidos com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do nanocompósito ZnO/PDDA – 10%, na presença do corante azul de metileno e após 2, 4 e 8 horas de exposição ao sol.

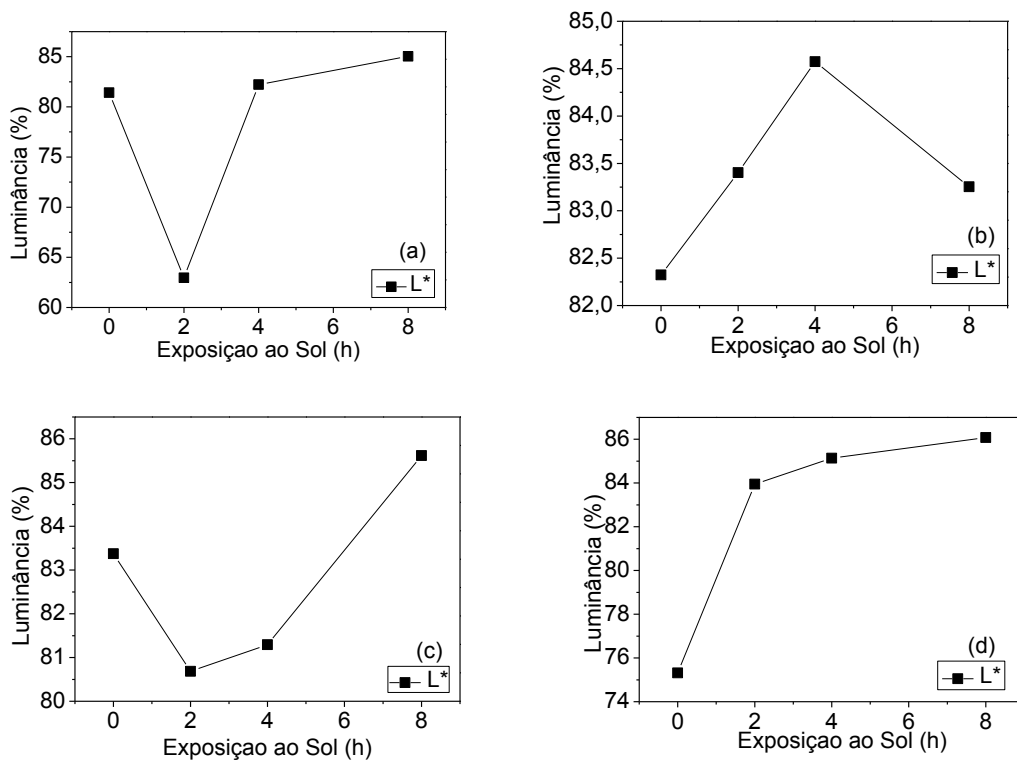
**Figura 51** - Espectros UV-Vis no modo reflectância dos tecidos revestidos com (a) 1, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA-10% na presença do corante azul de metileno.





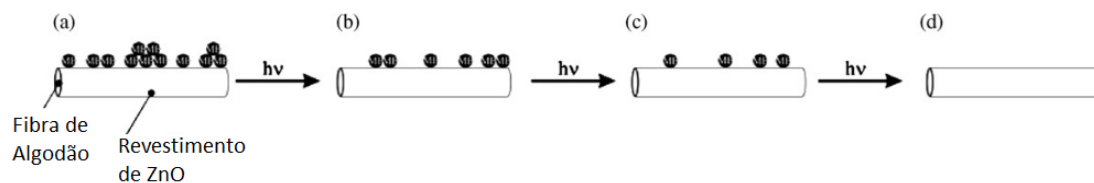
Podemos notar o mesmo perfil de degradação para todos os tecidos, logo após 2 horas de exposição ao sol já é possível notar uma significativa diminuição das bandas referentes ao corante azul de metileno. Após 4 horas de exposição essas bandas continuam perdendo intensidade devido a degradação contínua do corante e após 8 horas de exposição essas bandas apresentam-se ainda menos intensas, mostrando uma degradação total dos grupos cromóforos do corante presente no tecido. Através do método CIELab mediu-se os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  dessa amostra nesse período, a variação do parâmetro  $L^*$  encontra-se na Figura 52.

**Figura 52** - Variação da Luminância  $L^*$  para as amostras de tecido revestidos com (a) 1, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 bicamadas do composto ZnO/PDDA – 10% em função do tempo de exposição à luz solar.



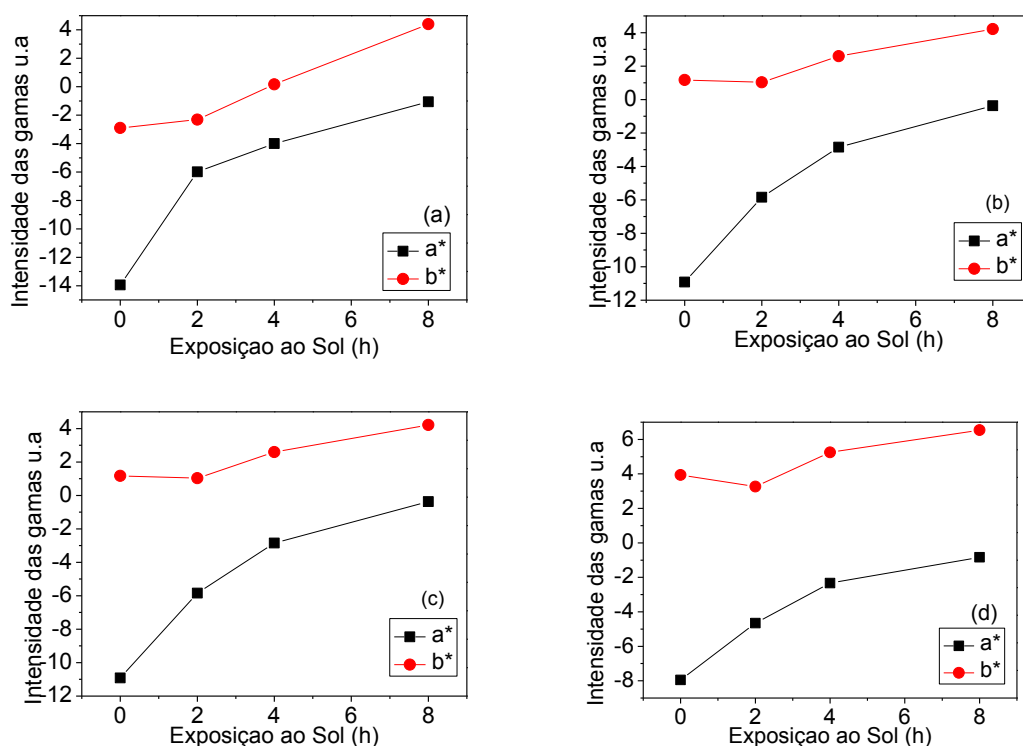
O fator  $L^*$  (Luminância) sofre pequenas variações conforme aumenta-se o tempo de exposição ao sol, fato observado para todas as amostras foi que, ao final de 8 horas de exposição à luz solar esse fator aumentou indicando que o tecido tendeu a uma maior luminância devido a predominância da coloração branca que o tecido adquiriu. Também podemos notar uma exceção no tempo de 2 horas para algumas amostras, isso ocorre porque o corante escurece no processo de degradação. Este fato ocorre devido a fotocatalise degradar primeiramente as espécies agregadas e diméricas do corante e posteriormente as espécies monoméricas que apresentam coloração mais escura (UDDIN et al. 2007). O processo de fotodegração dos corantes pode ser representado pela Figura 53.

**Figura 53:** (a) Passos da degradação do Azul de Metileno adsorvido em fibras de algodão revestidas com ZnO. (b) Espécies monoméricas e poliméricas estão simultaneamente presentes na fibra antes da exposição a luz solar. (c) Após a exposição a luz solar, as espécies agregadas tendem a desaparecer primeiro. (d) A fibra degrada as espécies remanescentes. (Adaptado de UDDIN et al. 2007)



A variação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  em função da exposição solar das amostras crescidas com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% estão na Figura 54.

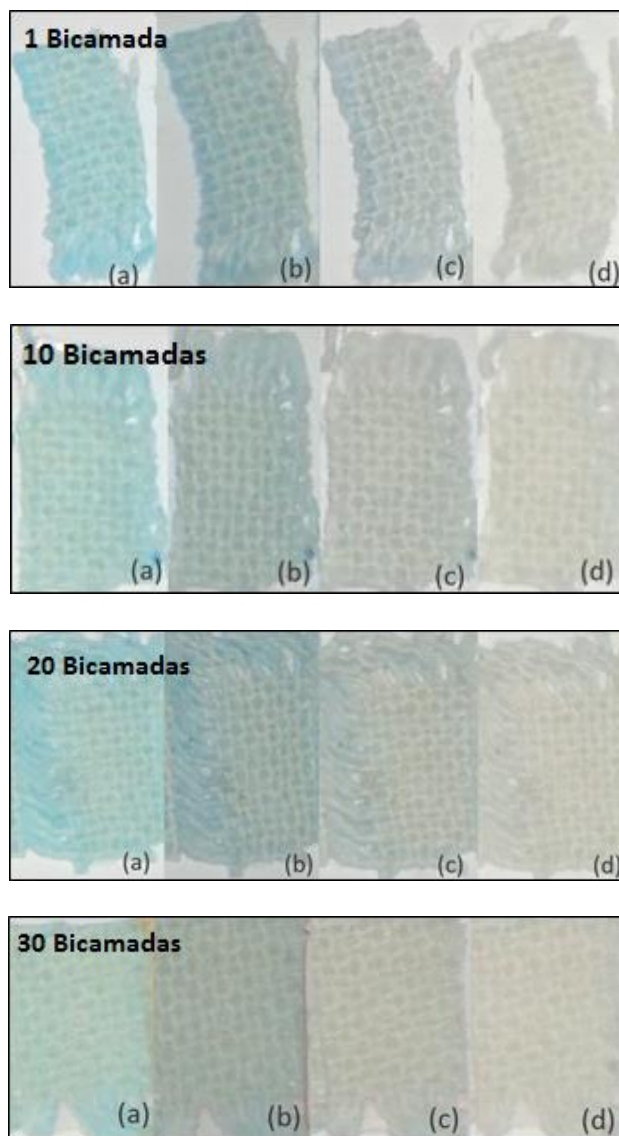
**Figura 54** - Variação das gamas de  $a^*$  e  $b^*$  para as amostras de tecido revestidos com (a) 1, (b) 10, (c) 20 e (d) 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% em função do tempo de exposição à luz solar.



Novamente observamos um perfil padrão para todas as amostras conforme sua exposição à luz solar, os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  apresentam um aumento linear. Sendo assim, o fator  $a^*$  apresenta um aumento indicando o enfraquecimento do tom verde e o fator  $b^*$  que mede a gama de intensidade azul (quanto mais negativo), à medida que se aumenta a exposição ao sol este valor tende a aumentar, indicando a degradação do corante, conforme observado no espectro UV-Vis Figura 50.

Na Figura 55, estão as fotos das amostras do compósito ZnO/PDDA – 10% com diferentes bicamadas durante o período de 0 a 8 hs de exposição ao sol.

**Figura 55** - Fotos dos tecidos com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% (a) com corante azul de metileno, (b) após 2 horas de exposição ao sol, (c) após 4 horas de exposição ao sol e (d) após 8 horas de exposição ao sol.

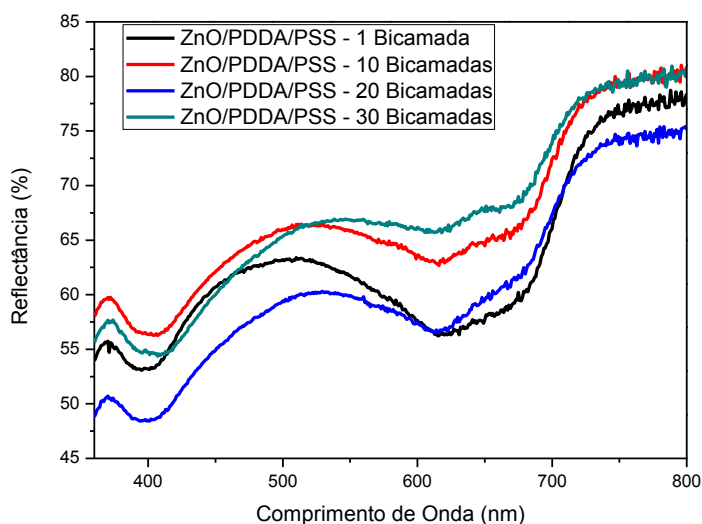


Podemos notar que a partir de 4 horas de exposição a luz solar, a cor predominante nos tecidos é o branco, indicando que já houve boa parte da degradação do corante na superfície dos tecidos. Porém nos tecidos revestidos com 1, 10 e 20 bicamadas, ainda observamos resquícios do corante entre as fibras do tecido, os quais, só foram degradados após 8 horas. Já com o tecido revestido com 30 bicamadas, após apenas 4 horas de exposição à luz solar o corante apresenta-se totalmente degradado,

fato também comprovado pelas análises de UV-Vis e pela variação dos parâmetros de gama  $a^*$  e  $b^*$ .

Para melhor visualização deste resultado, a Figura 56 apresenta os espectros dos tecidos revestido com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do nanocompósito ZnO/PDDA – 10% com o corante azul de metileno após 4 de exposição a luz solar.

**Figura 56:** Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos revestidos com 1, 10, 20, e 30 bicamadas do compósito ZnO/PDDA-10% na presença do corante azul de metileno após 4 horas de exposição a luz solar.



Através dos espectros da Figura 56, pode-se observar que quanto maior é o número de bicamadas do nanocompósito ZnO/PDDA – 10% revestindo o tecido, mais pronunciado é o efeito de degradação do corante azul de metileno, fato que pode ser observado pela menor intensidade das bandas do corante em aproximadamente 670 nm. Neste espectro o tecido revestido com 20 bicamadas apresentou uma maior intensidade da banda que o tecido com 10 bicamadas. Este resultado pode ser devido à região do

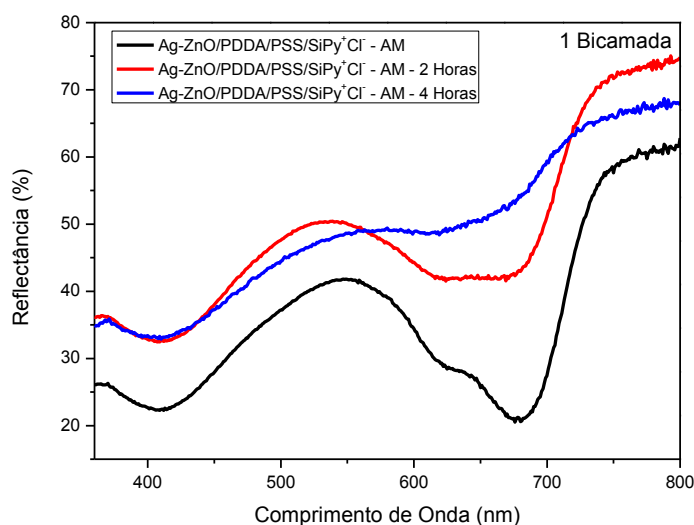
tecido em que foi feita a análise, a qual poderia conter uma maior quantidade de corante.

Portanto podemos concluir que quanto maior a quantidade de ZnO presente no tecido, ou, quanto maior o número de bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% presente no tecido, mais rápido e efetivo é o efeito da fotocatalise.

Outra maneira de aumentar a eficácia do efeito fotocatalítico consiste na incorporação da prata ao ZnO. A prata depositada na superfície do semiconductor pode impedir a recombinação do par elétron buraco, aumentando assim o rendimento da atividade fotocatalítica do semiconductor. As nanopartículas de prata podem também atuar como catalisadoras na reação fotocatalítica (TRYBA et al. 2010; VAMATHERON et al. 2002; ILISZ, I. DOMBI, A. 1999). Como neste trabalho foi utilizada a técnica *LbL* para o crescimento dos filmes, esta nos permite incorporar mais de uma espécie de nanopartículas nos tecidos. Sendo assim, utilizou-se os tecidos revestidos com 1 e 10 bicamadas do nanocompósito ZnO/PDDA – 10% e depositou-se 1 bicamada com o nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%.

Na Figura 57 está o espectro UV-Vis para os tecidos contendo com 1 bicamada do nanocompósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do compósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%, na presença do corante azul de metileno e após 2 e 4 horas de exposição ao sol.

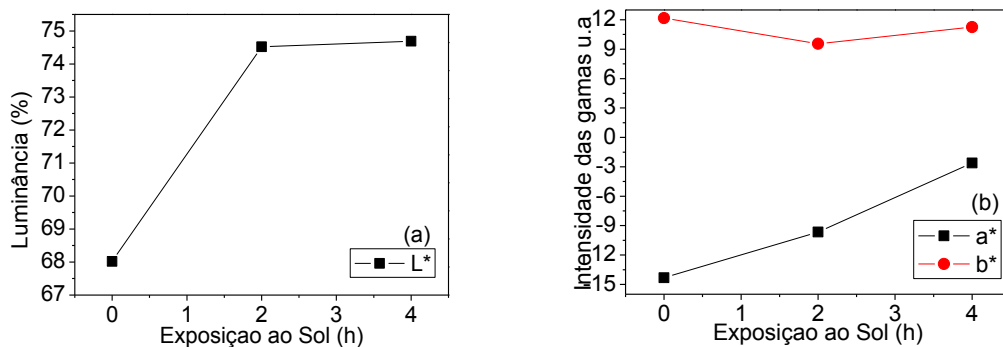
**Figura 57:** Espectro UV-Vis modo reflectância dos tecidos revestidos com 1 bicamada do compósito ZnO/PDDA-10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%, na presença do corante azul de metileno e após 2 e 4 horas de exposição a luz solar.



Podemos observar que após apenas 4 horas de exposição ao sol o corante foi degradado significativamente com base na baixa intensidade da sua banda no espectro. Como este tecido continha apenas 1 bicamada do compósito ZnO/PDDA – 10%, podemos sugerir que a prata aumentou a velocidade com que o corante foi degradado.

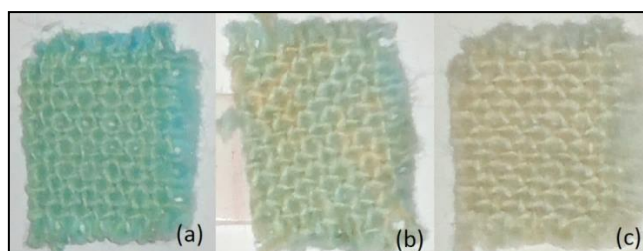
Também foram analisados os parâmetros CIELab  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  dessas amostras nesse período de exposição ao sol, conforme a Figura 58.

**Figura 58** - (a) variação da Luminância  $L$  e (b) variação das gamas de  $a^*$  e  $b^*$  em função do tempo de exposição ao sol, para a amostras de tecido revestidos com 1 bicamada do compósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%.



O fator Luminância  $L^*$  aumentou quase que linearmente, pois à medida que o tecido ficou exposto a luz solar, este perdeu a coloração azul retornando a cor amarela conferida pelas nanopartículas de prata. Os valores de  $a^*$  apresentaram um aumento linear indicando o desaparecimento do tom verde e os valores de  $b^*$  exibiram pequena variação, porém mantendo um valor positivo tendendo a cor amarela. As fotos para estes tecidos estão mostradas na Figura 59.

**Figura 59** - Fotos do tecido com 1 bicamada do compósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10% (a) com corante azul de metileno, (b) após 2 horas de exposição ao sol, (c) após 4 horas de exposição ao sol.



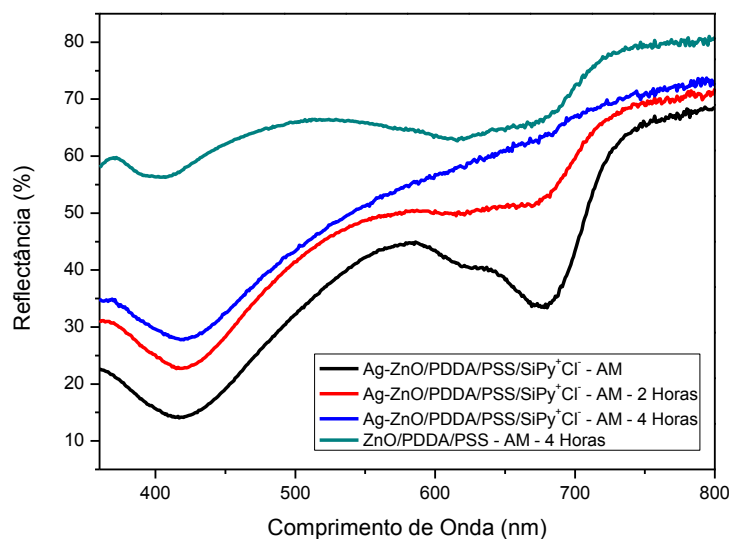
A partir da Figura 59 (a) podemos notar que o corante azul adsorvido nos tecidos que contém nanopartículas de prata apresentaram uma coloração tendendo para o verde e a medida que este tecido fica exposto a luz solar o azul de metileno é degradado (b) e (c).

Para comparação, também se utilizou os tecidos revestidos 10 bicamadas do nanocompósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%. Os espectros UV-Vis estão mostrados na Figura 60.

**Figura 60:** Espectros UV-Vis modo reflectância dos tecidos revestidos com o compósito Ag-ZnO/PDDA/PSS/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> na presença do corante azul de metileno e após 2 e 4 horas de

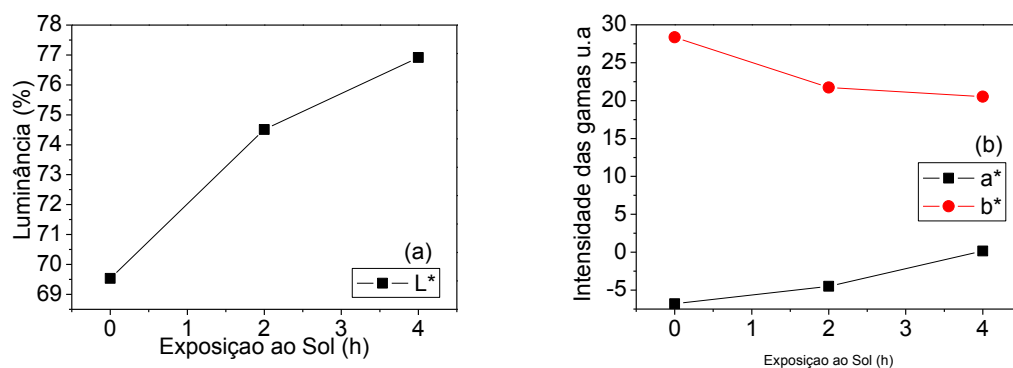


exposição a luz solar e espectro do compósito ZnO/PDDA-10% após 4 horas de exposição à luz solar.



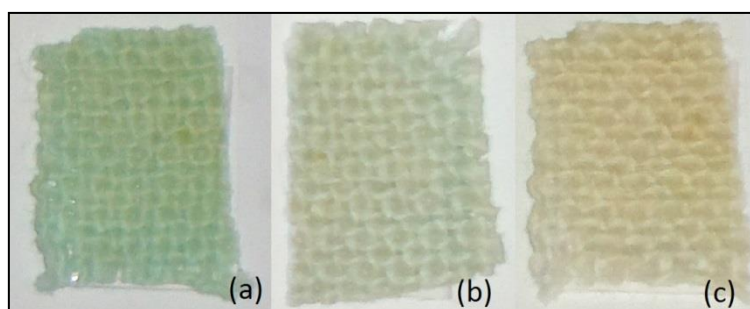
Com base no espectro UV-Vis da Figura 60, observa-se que logo após 2 horas de exposição à luz solar, a banda referente ao azul de metileno já se apresentou muito menos intensa no espectro do tecido contendo Ag-ZnO/PDDA/PSS/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>AM, enquanto que após o período de 4 horas, não é mais possível observar esta devido a degradação do corante azul de metileno. Como medida de comparação, observamos o espectro para a amostra do compósito ZnO/PDDA-10% após 4 horas de exposição à luz solar e ainda notamos a presença da banda referente as transições eletrônicas do azul de metileno, confirmando portanto que as nanopartículas de prata exercem uma função catalítica no processo de degradação do corante. A banda observada em 430 nm para as amostras que contém Ag é a banda plasmônica características das AgNPs (NETO, 2010). Os dados dos parâmetros CIELab L\*, a\* e b\* dessas amostras nesse período de exposição ao sol estão na Figura 61.

**Figura 61** - (a) Variação da Luminância L e (b) variação das gamas de  $a^*$  e  $b^*$  em função do tempo de exposição ao sol, para a amostras de tecido revestidos com 10 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10%.



O parâmetro Luminância  $L^*$  exibiu um aumento linear, devido à eliminação do corante neste período de tempo, o que faz o tecido apresentar coloração amarela das nanopartículas de prata novamente. O parâmetro  $a^*$  apresentou um aumento linear indicando o desaparecimento da coloração verde do tecido e o parâmetro  $b^*$  exibiu um decréscimo tendendo a cor amarela. As fotos para estes tecidos estão mostradas na Figura 62.

**Figura 62** - Fotos do tecido com 10 bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% e 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10% (a) com corante azul de metileno, (b) após 2 horas de exposição ao sol, (c) após 4 horas de exposição ao sol.



A partir das fotos podemos observar novamente a gradativa degradação do corante após o período de 4 horas exposto à luz solar.

Com esses resultados podemos sugerir que os tecidos revestidos com ZnO na presença de nanopartículas de Ag, possuem uma atividade fotocatalítica muito mais pronunciada, pois o tecido foi capaz de degradar completamente o corante em um período de 4 horas exposto a luz solar, sendo que na ausência de Ag, o mesmo tecido levou 8 horas para promover esta degradação. Outros trabalhos da literatura também relatam uma maior eficiência na atividade fotocatalítica com a presença de Ag no fotocalisador (TRYBA et al. 2010; VAMATHERON et al. 2002; ILISZ, I. DOMBI, A. 1999).

Em relação à incorporação de nanopartículas através do método *LbL*, quanto maior a quantidade de bicamadas do compósito ZnO/PDDA – 10% revestidas no tecido, maior é a sua atividade fotocatalítica. O tecido revestido com ZnO/PDDA – 10% quando na presença de 1 bicamada do nanocompósito Ag/SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-10% possui sua atividade fotocatalítica mais pronunciada, fato que pode estar relacionado com a catálise das nanopartículas de Ag sobre o processo fotocatalítico ou devido a capacidade da prata de impedir a recombinação do par elétron buraco, o que também favorece o processo de fotocatalise (VAMATHERON et al. 2002; ILISZ, I. DOMBI, A. 1999). Outros trabalhos da literatura também relatam uma maior eficiência na atividade fotocatalítica com a presença de Ag no fotocalisador.

Tryba et al. (2010) utilizaram TiO<sub>2</sub> dopados com Ag para avaliar a auto limpeza de peças de concreto, as amostras de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> dopados com Ag foram analisadas por fluorescência e os resultados obtidos mostraram que na presença de Ag o TiO<sub>2</sub> é capaz

de gerar mais radicais OH, porém não houve uma relação linear com a quantidade de Ag utilizada e a capacidade de formação de radicais OH.

HEBEISH et al. (2013) utilizou TiO<sub>2</sub> dopados com o compósito Ag-PVP para o revestimento em tecidos de algodão. Os resultados obtidos também mostraram uma maior degradação do corante azul de metileno quando o TiO<sub>2</sub> é dopado com o Ag-PVP, a concentração do corante utilizada foi de 10 g.L<sup>-1</sup> e os tecidos levaram até 12 horas para degradar completamente o corante.

#### 4.5 Análise do desprendimento de Zn dos tecidos

Com as amostras de tecidos revestidos com o nanocompósito ZnO/PDDA - 10%, foi realizado a análise de desprendimento de Zn dos tecidos através de testes de lavagens. Os resultados para a concentração de Zn através da análise de absorção atômica estão apresentados na tabela 7:

**Tabela 7** - Análise de absorção atômica da solução de lavagem dos tecidos crescidos com 1, 10, 20 e 30 bicamadas do ZnO/PDDA - 10%.

Número de bicamadas	Número de lavagens	Zn <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )
1	1	0,071
	5	0,052
	10	0,056
	15	0,062
10	1	0,097
	5	0,089
	10	0,085
	15	0,082
20	1	0,079
	5	0,092
	10	0,097
	15	0,109
30	1	0,106
	5	0,116
	10	0,123
	15	0,142

Observamos novamente o mesmo perfil que os resultados obtidos para os tecidos revestido com prata, quanto maior o número de bicamadas maior é quantidade de zinco desprendida conforme as lavagens. No caso das amostras revestidas com 1 e 10 bicamadas do compósito, comparando os resultados obtidos para a mesma amostra apenas variando o número de lavagens pode-se observar que o desprendimento da maior quantidade de zinco ocorre na primeira lavagem e as lavagens subsequentes apresentam uma pequena variação. Este fato também pode estar associado às partículas retidas na superfície do tecido, mas que não possuem nenhuma interação com o mesmo. Em comparação com a prata, os tecidos revestidos com o nanocompósito ZnO/PDDA – 10% apresentaram valores maiores para a concentração de metal desprendido, o que também pode estar relacionado com a interação do polieletrólito com a superfície do tecido.

Através dos resultados obtidos podemos concluir que a incorporação das nanopartículas através do método *LbL* apresentou uma boa estabilidade para as amostras revestidas com nanocompósito ZnO/PDDA – 10%.

## 5. CONCLUSÕES

A síntese das nanopartículas de óxido de zinco foi realizada com sucesso utilizando o polieletrólito PDDA como *template* para a formação das partículas, fato confirmado pelas análises de UV-Vis e difração de raios X, as nanopartículas também apresentaram boa estabilidade com tamanhos em cerca de 300 nm.

Pelas imagens de MEV do Cel-ZnO/PDDA/PSS observou-se que a medida em que aumenta-se o número de bicamadas, o filme revestido apresenta-se mais espesso indicando a deposição sequencial através do método *LbL*. A análise de EDS evidenciou que o nanocompósito ZnO/PDDA - 10% uma linearidade da quantidade de Zn presente no tecido quando aumentou-se o número de bicamadas.

Os tecidos revestido com o compósito ZnO/PDDA - 10% foram capazes de bloquear de 40 a 60% da radiação UV (280 – 400 nm).

Através das análises de cor e da espectroscopia Uv-Vis verificou-se que os tecidos revestidos com ZnO apresentaram uma boa atividade fotocatalítica e conseguiu degradar o corante azul de metileno e um período de 8 horas de exposição à luz solar. Os tecidos que continham ZnO e Ag apresentaram esse efeito ainda mais pronunciado. Portanto nossos resultados indicam que o método *LbL* utilizado para revestir os nanocompósitos no tecido é eficiente para a produção de tecidos auto limpantes.

## **6. PERSPECTIVAS**

O primeiro passo deste estudo foi obter um tecido revestido com nanocompósitos através do método *LbL*. Para dar continuidade a este trabalho, necessita-se de um estudo mais detalhado da interação da superfície do tecido com diferentes polieletrólitos, novas rotas de sínteses visando a produção de nanopartículas com tamanhos menores e investigar a incorporação de diferentes espécies de nanopartículas para obtenção de tecidos com diferentes propriedades.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARPANSA. Sun protective clothing – **Evaluation and classification, Standards Australia and Standards New Zealand**, 1996. www.arpana.gov.au
- AWODUGBA, A. O., ILYAS, A. O. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles With Zinc Chloride As Zinc Source. **Asian Journal Of Natural & Applied Sciences**. Vol. 2 No. 2, Junho 2013.
- BECHERI, A. et. al. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. **Jornaul Nanoparticles Research**. (2008) p 679-689.
- ÇAKIR, B. A. et al. Synthesis of ZnO nanoparticles using PS-b-PAA reverse micelle cores for UV protective, self-cleaning and antibacterial textile applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 414, p 132– 139, 2012.
- CHANG, H. J. et. al. Optical Properties of ZnO Nanocrystals Synthesized by Using Sol-Gel Method. **Journal of the Korean Physical Society**. (2004) p 959-962;
- CHEN, J. H. et. al. Synthesis of ZnO/polystyrene composites particles by Pickering emulsion polymerization. **European Polymer Journal**. (2008) p 3271-3279.
- DURAN, et. al. **NANOTECNOLOGIA: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- FOUDA, M. M. G. et. al. Antibacterial modification of cotton using nanotechnology. **Carbohydrate Polymers**. (2013) p 943-954.
- GARCIA, M. V. D. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. 2011, 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2011.
- GIRI, P. K. et al. High-Yield Chemical Synthesis of Hexagonal ZnO Nanoparticles and Nanorods with Excellent Optical Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** Vol. 11, 1–6, 2011.
- GOSWAMI, N.; SHARMA, D. K. Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique. **Physica E**. (2010) p 1675-1682.
- HEBEISH, A. A. et al. TiO<sub>2</sub> nanowire and TiO<sub>2</sub> nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile. **Carbohydrate Polymers**, 91, 549– 559, 2013.
- ILISZ I, DOMBI A. Investigation of photodecomposition of phenol in near - UV-irradiated aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. II. Effect of charge-trapping species on product distribution. **Applied Catalysis A: General**. 180, p 35-45, 1999.



JOYCE, E. et. al. Evaluation of antibacterial activity of ZnO nanoparticles coated sonochemically onto textiles fabrics. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**. (2012) p 106-120.

JYOTI, M. et al. To Study the Role of Temperature and Sodium Hydroxide Concentration in the Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. **International Journal of Scientific and Research Publications**. (2013) p 1- 5.

KHAN, Z. R. et al. Development and study of the structural and optical properties of hexagonal ZnO nanocrystals. **Internacional Nano Letters**. (2012) p 1-5.

KURIAKOSE, S. et al. Structural, optical and photocatalytic properties of flower-like ZnO nanostructures prepared by a facile wet chemical method. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 4, p 763-770, 2013.

MARLETTA, A. et. al. Preparação e caracterização óptica de filmes de poli(estireno sulfonados) dopados com neodímio. **Química Nova**. (2005) p 964-967.

NETO, E. A. B. **Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas**. 2010, 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

NEUMANN, M. G. et al. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**. vol.23, n.6, p 818-824, 2000.

NUNES, M. S. **Obtenção de ZnO nanoestruturados e caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. 2010, 55 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

PAUL, R. et. al. Nano-cotton Fabrics with High Ultraviolet Protection. **Textile Research Journal**. (2009) p 454-562.

PERERA, S. et al. Morphological, antimicrobial, durability, and physical properties of untreated and treated textiles using silver-nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 436, 975– 989, 2013.

RANA, S. B. et. al. Synthesis and characterization of pure and doped ZnO nanoparticles. **Journal of optoelectronics and advanced materials**. (2010) p 257-261.

Resource Guide for UVR Protective Products  
[http://www.arpana.gov.au/pubs/upf/UPF\\_Testing\\_Pac](http://www.arpana.gov.au/pubs/upf/UPF_Testing_Pac)

ROCHA, C. S. S. **Lesões inteligentes em DNA**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

SINGH, G. et. al. Evaluation Of Antibacterial Activity Of Zno Nanoparticles Coated Sonochemically Onto Textile Fabrics. **Journal Of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences** . 2 (1) 106-120, 2012.

TRYBA, B. et al. Photocatalytic and Self-Cleaning Properties of Ag-Doped TiO<sub>2</sub>. **The Open Materials Science Journal**,4, p 5-8, 2010.

UDDIN, M. J. et al. Photoactive TiO<sub>2</sub> films on cellulose fibres: synthesis and characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 189 (2007) p 286–294.

VAMATHERON V, AMAL R, BEYDOUN D, LOW G, MCEROY S. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silvermodified titanium dioxide particles. **Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 148, p 233-45, 2002.

WANG, L. et al. Superhydrophobic and Ultraviolet-Blocking Cotton Textiles. **ACS Applied Materials Interfaces** 2011, 3, 1277–1281.

WONG, Y. W. H. et. al. Selected applications of nanotechnology in textiles. **AUTEX Research Journal**. (2006) p 1-8.

XU, Y. et al. Preparation and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-Deposited Fabrics. **International Journal of Photoenergy**, 5 p, Volume 2012, Article ID 852675.