

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**REVESTIMENTO DE SUBSTRATO TÊXTIL COM  
NANOESTRUTURAS DE ZnO PARA APLICAÇÃO  
ANTIMICROBIANA**

**DANIEL ARAGÃO RIBEIRO DE SOUZA**

**FLORIANÓPOLIS  
2015**



DANIEL ARAGÃO RIBEIRO DE SOUZA

**REVESTIMENTO DE SUBSTRATO TÊXTIL COM  
NANOESTRUTURAS DE ZnO PARA APLICAÇÃO  
ANTIMICROBIANA**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Coorientador: Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

FLORIANÓPOLIS  
2015

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

Souza, Daniel Aragão Ribeiro de

Revestimento de Substrato Têxtil com Nanoestruturas de ZnO para  
Aplicação Antimicrobiana / Daniel Aragão Ribeiro de Souza ; orientador,  
Humberto Gracher Riella, ; coorientador, Márcio Antonio Fiori – Florianópolis,  
SC, 2015

154 p.

Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. Centro  
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Nucleação e crescimento (in situ) de  
nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) sobre substrato têxtil de algodão a partir  
de imersão do substrato no meio racioanal obtido com o processamento  
soloquímico.. I. Riella, Humberto Gracher. II. Fiori, Márcio Antonio. II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. III. Título.

Daniel Aragão Ribeiro de Souza

REVESTIMENTO DE SUBSTRATO TÊXTIL COM  
NANOESTRUTURAS DE ZnO PARA APLICAÇÃO  
ANTIMICROBIANA

Tese de Doutorado julgada e aprovada como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 13 de novembro de 2015.

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
Coordenadora do CPGENQ  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori  
Co-orientador  
Universidade Regional de Chapecó

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Mara G. N. Quadri  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. Luciano L. Silva  
Universidade Regional de Chapecó

---

Prof. Dr. Wilson A. Hormaza  
UNISOCIESC

---

Prof. Dr. Pedro H. H. de Araújo  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. Nivaldo C. Kuhn  
Universidade Federal de Santa  
Catarina



*A Marivone por seu amor, compreensão, apoio e incentivo. Por estar sempre ao meu lado percorrendo junto comigo os caminhos árduos e desafiadores que tornaram meu sonho em realidade*



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação, amizade, agradável convivência, pela experiência e ensinamentos transmitidos e por todo o apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori pela coorientação, amizade, comentários e sugestões úteis e por todo o apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela orientação, amizade, agradável convivência e por todo o apoio na realização deste trabalho.

Aos professores Cíntia Soares, Luciano Luiz Silva, Wilson Alexander Hormaza, Mara Gabriela Novy Quadri, Pedro Henrique Hermes de Araújo e Nivaldo Cabral Kuhnen pela participação na banca examinadora.

À Marivone Gusatti pelo companheirismo, parceria, experiência e ensinamentos transmitidos e por todo o apoio na realização deste trabalho.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial ao Edevilson Silva por toda a sua prontidão e dedicação no atendimento da secretaria da POSENQ.

Aos técnicos do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, Eliana M. Oliveira, Cristiani Campos, Luciano Oliveira, Eduardo Isoppo e Américo Cruz pelas análises de MET, MEV e EDS.

À Patrícia Prates pela realização das análises de DRX e por sua total disposição e auxílio.

À Raquel Ternus da Unochapecó pelo apoio na realização das análises antimicrobianas.

À aluna de iniciação científica, Caroline Sanches, pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais e Corrosão.

À minha Família pelo apoio em todos os momentos.



## PUBLICAÇÕES

### **Projeto de pesquisa aprovado pelo CNPq para Pós-doutorado no Exterior**

**Título: Nanogenerador de energia piezoelétrico baseado em nanoestruturas de ZnO**

Instituição: Fondazione Bruno Kessler, Itália

Duração: 12/2015 – 11/2016

### **Capítulo de livro publicado:**

Livro: **Manufacturing Nanostructures**

Título: Chemical Processes for the Synthesis of Nanostructured Materials

Autores: M. Gusatti, D. A. R. Sousa, M. Durazzo e H. G. Riella, 2015.

### **Artigos completos submetidos para publicação:**

1. Souza D. A. R., Gusatti M., Ternus R. Z., Fiori M. A. e Riella H. G., ***In situ* growth of ZnO nanostructures on cotton fabric by solochemical process for antibacterial purposes**, Materials Science and Engineering C. Submetido em nov/2015.

2. Souza D. A. R., Gusatti M., Fiori M. A., Riella H. G., **Functionalization of Cotton Fabric with ZnO Nanostructures**, Chemical Engineering Transactions, v. 47, 6 páginas, 2016.

3. Gusatti M., Souza D. A. R., Campos C. E. M., Riella H. G., **Formation of ZnO nanocrystals and their in situ generation on textile material via solochemical method**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Submetido em ago/2015.

4. Gusatti M., Souza D. A. R., Riella H. G., **Influence of Different Alkaline Solutions in the Solochemical Synthesis of ZnO Nanocrystals**. Chemical Engineering Transactions, v. 47, 6 páginas, 2016.

### **Artigos completos publicados em periódicos:**

1. Souza, D.A.R.; Gusatti, M.; Sanches, C.; Moser, V. M.; Kunhen N. C.; Riella H. G. **Initial Studies of Photocatalytic Discolouration of Methyl Orange by Using ZnO Nanostructures**. Chemical Engineering Transactions, v. 32, p. 2275-2280, 2013.

2. Gusatti, M.; Souza, D. A. R.; Moser, V. M.; Kunhen N. C. ; Riella H. G. . **Effect of ph variations on zinc oxide nanostructures prepared via solochemical method.** Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing, v. 3, p. 15-18, 2013.
3. Gusatti, M.; Campos, C. E. M; Souza, D. A. R.; Moser, V. M.; Kunhen N. C. ; . **Effect of Reaction Parameters on the Formation and Properties of ZnO Nanocrystals Synthesized via a Rapid Solochemical Processing.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 13, p. 8307-8314, 2013.
4. Gusatti, M.; Campos, C.E.M. ; Souza, D. A. R. ;Kunhen N. C. ; Riella H. G. ; Pizani, P. S. **Effects of Reaction Temperature on Structural Properties of ZnO Nanocrystals Prepared via Solochemical Technique.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 12, p. 7986-7992, 2012.
5. Gusatti, M. ; Campos, C. E. M; Barroso, G, S, ; Souza, D. A. R. ; Riella H. G.; Kunhen N. C. . **Preparation and Characterization of ZnO Nanostructures with Different Precursors via SolochemicalTechnique.** Applied Mechanics and Materials, v. 121-126, p. 1813-1817, 2011.
6. Gusatti, M. ; Barroso, G. S.; Campos, C. E. M; Souza, D. A. R. ; Rosario, J. A.; Bohn L. R.; Cardoso M. C.; Abreu S. L.; Riella,H. G.; Kunhen N. C., **Effect of different precursors in the chemical synthesis of ZnO nanocrystals.**Materials Research, v. 14, p. 264-267, 2011.
7. Gusatti, M. ; Campos, C. E. M. ; Rosário, Jeane A. ; Souza, Daniel A. R. ; Kunhen N. C.; Riella,H. G., **The Rapid Preparation of ZnONanorods via Low-Temperatures SolochemicalMethod.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 11, p. 5187-5192, 2011.
8. Gusatti, M. ; Campos, C. E. M.; Barroso, G. S.; Souza, D. A. R.; Rosario, J. A.; Riella, H. G.; Kunhen N. C., **Preparation of ZnO Rod-like Nanostructures with Different Precursors.** Chemical Engineering Transactions, v. 24, p. 205-210, 2011.

### **Trabalhos completos publicados em anais de congressos:**

1. Gusatti, M.; Campos, C. E. M.; Barroso, G. S.; Souza, D. A. R.; Milioli, C. C. Rosario, J. A.; Lima, L. A.; Riella, H. G.; Kunhen, N. C., **Effects of the Precursor Solution Addition Time in the Solochemical Synthesis of ZnO Nanocrystals**. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, Florianópolis, 2011.

2. Gusatti, M.; Campos, C. E. M.; Barroso, G.S.; Speckhahn, R.; Souza, D. A. R.; Rosario, J. A.; Lima, L. A.; Riella, H. G.; Kunhen, N. C., **Formação de nanoestruturas de ZnO através de uma simples reação química**. In: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Foz do Iguaçu, 2010.



## RESUMO

Neste trabalho, nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) foram nucleadas e crescidas sobre substrato têxtil de algodão. O revestimento do tecido de algodão com as nanoestruturas de ZnO ocorreu de forma *in situ*, a partir da imersão do substrato têxtil em um meio reacional contendo nitrato de zinco hexahidratado e hidróxido de potássio. A síntese *in situ* de nanoestruturas de ZnO no tecido de algodão foi realizado através do método soloquímico. A rota soloquímica é uma técnica simples e rápida para produção de nanocristais de ZnO e consiste, basicamente, na reação química entre um precursor de zinco e uma solução alcalina em temperatura relativamente baixa. Neste estudo, os parâmetros experimentais avaliados para promover o revestimento do tecido de algodão com as nanoestruturas de ZnO foram a temperatura da solução alcalina (50 °C e 90 °C), a concentração do precursor de zinco (0,5 M e 0,7 M) e o tempo em que as amostras de tecido de algodão foram imersas no meio reacional (0 h, 1 h e 2 h). Cada amostra de tecido foi imerso no meio reacional soloquímico uma única vez durante 1 minuto. Após o processo de imersão, as amostras de tecido de algodão passaram por uma secagem em estufa a vácuo na temperatura de 150 °C por 10 minutos. As amostras produzidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia por energia dispersiva e difração de Raios-X. Os resultados indicaram a formação satisfatória de nanoestruturas de ZnO nos tecidos de algodão tratados durante o processamento soloquímico em todos os parâmetros reacionais estudados. As imagens provenientes da microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as nanoestruturas de ZnO formadas no tecidos de algodão possuem diferentes morfologias, tais como nanobastões, nanoplacas e partículas arredondadas, os quais apresentam diâmetros médios abaixo de 50 nm. Além destas análises, a propriedade antimicrobiana das amostras de tecido de algodão revestidas com as nanoestruturas de ZnO foram testadas frente as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*. A atividade antimicrobiana foi avaliada pelo método de disco-difusão em ágar de Mueller-Hinton e pelo ensaio de eficácia antimicrobiana através de curvas de sobrevivência. Os ensaios antimicrobianos confirmaram que as amostras de tecido de algodão tratadas com nanoestruturas de ZnO pelo método de revestimento soloquímico possuem potencial aplicação antimicrobiana contra as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*.

**Palavras-chave:** Nanoestruturas de óxido de zinco, tecido de algodão, propriedade antimicrobiana.

## ABSTRACT

In this study, we describe the *in situ* synthesis of ZnO nanostructures on cotton fabric via a facile solochemical process. Up to now, the solochemical technique has been standing out in the preparation of ZnO nanocrystals with high purity, especially at low temperatures. This method is based on chemical reactions involving an alkaline material and a zinc precursor under controlled temperature and slow reagent mixture. In the solochemical process, the ZnO nanocrystals are produced without pretreatment of the reactants or calcination. Besides, the reactions take place without additional reagents or additives. Thus, this technique is an efficient and very simple approach to the production of ZnO nanocrystals. In this work, the solochemical method was employed for the *in situ* growth of ZnO nanoparticles on textile material for developing an antibacterial cotton fabric. In this process, the ZnO nanoparticles were synthesized in a few hours using zinc nitrate hexahydrate and potassium hydroxide, as starting materials, at different reaction temperatures (50 °C and 90 °C), concentrations (0.5 M and 0.7 M) and reaction times (0 h, 1 h and 2 h). During the solochemical synthesis, different cotton samples were dipped into the reactional solution during a period of 1 min to impart antibacterial properties. As a result, antibacterial cotton fabrics were prepared by a rapid and economical solochemical method, without any further process. The antibacterial activity results proved that the ZnO nanostructures *in situ* formed on the cotton fabrics have potential to be used as an antimicrobial agent against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*.

**Keywords:** Zinc oxide nanostructures, cotton fabric, antimicrobial property.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com as dimensões em escala nanométrica: (a) zero dimensional; (b) unidimensional; (c) bidimensional e (d) tridimensional. ....	36
Figura 2- Representação do processamento de materiais nanoestruturados. ....	37
Figura 3- Célula unitária do ZnO. ....	38
Figura 4- Etapas de crescimento dos nanocristais. ....	40
Figura 5 - Crescimento da estrutura wurtzita do ZnO ao longo: (a) do plano (0001) e (b) direção [0110]. Diagramas esquemáticos (c) do crescimento 1D dos nanobastões de ZnO e (d) modelo de crescimento 2D dos nanocristais de ZnO. ....	42
Figura 6–Esquema de preparação de filme e pó pelo processamento sol-gel. ....	45
Figura 7- Esquema do processamento soloquímico aplicado para revestimento e síntese de nanopartículas. ....	46
Figura 8 - Mecanismo de formação de nanoestruturas na superfície de substrato têxtil sob a influência da concentração do precursor. ....	48
Figura 9 - Mecanismo de formação de nanoestrutura em fibra de celulose segundo a técnica sol-gel. ....	49
Figura 10 - Mecanismo de estabilização e ancoragem dos íons zinco a partir de reações na superfície da fibra de celulose. ....	49
Figura 11- Estrutura da fibra de algodão. ....	51
Figura 12 – Representação da estrutura da cadeia celulósica. ....	52
Figura 13 - Unidade principal usada para o preparo do meio reacional e do revestimento de substrato têxtil com ZnO. ....	63
Figura 14 - Caracterização do tecido sem tratamento. Em 14(a) difratograma; em 14(b) MEV e em 14(c) EDS. ....	65
Figura 15 - Interação dos elétrons com a matéria. ....	72
Figura 16- Esquema da difração do feixe de raios X incidente no material cristalino. ....	74
Figura 17 – Esquema de ensaio de difusão em placa de ágar. (a) Tecido sem tratamento e (b) tecido com tratamento antimicrobiano. ....	77
Figura 18 - Difratogramas das amostras M2.0, M2.1, M2.2 e do cartão ICSD n° 57450 referente ao ZnO. A marcação * indica a existência de picos de difração da celulose do substrato têxtil. ....	83
Figura 19- Imagens de MEV de amostra obtida com o Meio Reacional 1. Em (a) amostra M1.0 com magnificação de 500	

vezes em (b) amostra M1.0 com magnificação de 10.000 vezes. Em (c) amostra M1.1 com magnificação de 500 vezes e em (d) amostra M1.1 com magnificação de 3.000 vezes. Em (e) amostra M1.2 com magnificação de 100 vezes e em (f) amostra M1.2 com magnificação de 3.000 vezes. Marcações de 1 a 4 indicam os locais onde foi realizado a análise de EDS.....	84
Figura 20 - Em 1 está a análise de EDS sobre o local 1 da Figura 19(b). Em 2 está a análise de EDS sobre o local 2 da Figura 19(d). Em 3 está a análise de EDS sobre o local 3 da Figura 19(d). Em 4 está a análise de EDS sobre o local 4 da Figura 19(f).....	85
Figura 21- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétron do material extraído da superfície do tecido por ultrassom. Em (a) e (b) tem-se a imagem do material extraído da amostra <i>M1.0</i> . Em (c) e (d) tem-se a imagem do material extraído da amostra <i>M1.1</i> . Em (e) e (f) tem-se a imagem do material extraído da amostra <i>M1.2</i> .....	86
Figura 22 – Fotografia do halo de inibição frente às espécies <i>S. aureus</i> , à esquerda, e <i>P. aeruginosa</i> , à direita. Em 22(a) é mostrado a amostra M1.0, em 22(b) a amostra M1.1 e em 22(c) a amostra M1.2. Em 22(d) o branco. A foto da esquerda mostra o meio no qual foi cultivado <i>Staphylococcus aureus</i> e na foto da direita a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	88
Figura 23- Difractogramas das amostras M2.0, M2.1, M2.2 e do cartão ICSD n° 57450 referente ao ZnO. A marcação * indica a existência de picos de difração da celulose do substrato têxtil. ....	90
Figura 24- Imagens de microscopia eletrônica de varredura Meio Reacional 2. Em (a) amostra M2.0 com magnificação de 500 vezes em (b) amostra M2.0 com magnificação de 10.000 vezes. Em (c) amostra M2.1 com magnificação de 500 vezes e em (d) amostra M2.1 com magnificação de 10.000 vezes. Em (e) amostra M2.2 com magnificação de 100 vezes e em (f) amostra M2.2 com magnificação de 10.000 vezes. Marcações de 1 a 4 indicam os locais onde foi realizado a análise de EDS. ....	91
Figura 25 - Em 1 está a análise de EDS sobre o local 1 da Figura 22(b). Em 2 está a análise de EDS sobre o local 2 da Figura 24(d). Em 3 está a análise de EDS sobre o local 3 da Figura 24(f). Em 4 está a análise de EDS sobre o local 4 da Figura 24(f). ....	92
Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons do material extraído da superfície do tecido por ultrassom. Em (a) e (b) tem-se a imagem do material extraído da amostra M2.0. Em (c) e (d) tem-se a imagem do material	

extraído da amostra M2.1. Em (e) e (f) tem-se a imagem do material extraído da amostra M2.2.....	93
Figura 27 - Fotografia do halo de inibição frente às espécies <i>S. aureus</i> , à esquerda, e <i>P. aeruginosa</i> , à direita. Em 27(a) é mostrada a amostra M2.0, em 27(b) a amostra M2.1 e em 27(c) a amostra M2.2. Em 27(d) o branco. A foto da esquerda mostra o meio no qual foi cultivado <i>Staphylococcus aureus</i> e na foto da direita a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	95
Figura 28 - Difractogramas das amostras M3.0, M3.1, M3.2 e do cartão ICSD nº 57450 referente ao ZnO. A marcação (*) indica existência de picos característicos da celulose do substrato têxtil. A marcação (#) indica a presença de alumínio proveniente do porta-amostra do DRX. ....	97
Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura Meio Reacional 3. Em (a) amostra M3.0 com magnificação de 500 vezes; em (b) amostra M2.0 com magnificação de 15.000 vezes. Em (c) amostra M3.1 com magnificação de 500 vezes e em (d) amostra M3.1 com magnificação de 10.000 vezes. Em (e) amostra M3.2 com magnificação de 100 vezes e em (f) amostra M3.2 com magnificação de 10.000 vezes. Marcações de 1 a 4 indicam os locais onde foi realizado a análise de EDS. ....	99
Figura 30 - Em 1 está a análise de EDS sobre o local 1 da Figura 29(b). Em 2 está a análise de EDS sobre o local 2 da Figura 29(d). Em 3 está a análise de EDS sobre o local 3 da Figura 29(f). Em 4 está a análise de EDS sobre o local 4 da Figura 29(f).....	100
Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétron do material extraído da superfície do tecido por ultrassom. Em (a) e (b) tem-se a imagem do material extraído da amostra M3.0. Em (c) e (d) tem-se a imagem do material extraído da amostra M3.1. Em (e) e (f) tem-se a imagem do material extraído da amostra M3.2.....	101
Figura 32 - Fotografia do halo de inibição frente às espécies <i>S. aureus</i> , à esquerda, e <i>P. aeruginosa</i> , à direita. Em 32(a) é mostrada a amostra M3.0, em 32(b) a amostra M3.1 e em 32(c) a amostra M3.2. Em 32(d) o branco. A foto da esquerda mostra o meio no qual foi cultivado <i>Staphylococcus aureus</i> e na foto da direita a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	103
Figura 33 - Difractogramas das amostras M4.0, M4.1, M4.2 e do cartão ICSD nº 57450 referente ao ZnO é apresentado para comparação. ....	105

Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura Meio Reacional 3. Em (a) amostra M4.0 com magnificação de 500 vezes; em (b) amostra M2.0 com magnificação de 10.000 vezes. Em (c) amostra M4.1 com magnificação de 500 vezes e em (d) amostra M4.1 com magnificação de 10.000 vezes. Em (e) amostra M4.2 com magnificação de 100 vezes e em (f) amostra M4.2 com magnificação de 10.000 vezes. Marcações de 1 a 4 indicam os locais onde foi realizado a análise de EDS. ....	106
Figura 35 - Em 1 está a análise de EDS sobre o local 1 da Figura 34(b). Em 2 está a análise de EDS sobre o local 2 da Figura 34(d). Em 3 está a análise de EDS sobre o local 3 da Figura 34(f). ....	107
Figura 36- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons do material extraído da superfície do tecido por ultrassom. Em (a) e (b) tem-se a imagem do material extraído da amostra M4.0. Em (c) e (d) tem-se a imagem do material extraído da amostra M4.1. Em (e) e (f) tem-se a imagem do material extraído da amostra M4.2. ....	108
Figura 37 - Fotografia do halo de inibição frente às espécies <i>S. aureus</i> , à esquerda, e <i>P. aeruginosa</i> , à direita. Em 37(a) é mostrada a amostra M4.0, em 37(b) a amostra M4.1 e em 37(c) a amostra M4.2. Em 37(d) o branco. A foto da esquerda mostra o meio no qual foi cultivado <i>Staphylococcus aureus</i> e na foto da direita a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> . ....	110
Figura 38 - Halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO contra <i>P. aeruginosa</i> e <i>S. aureus</i> . (a) Resultado das amostras produzidas no meio reacional 1, (b) Resultado das amostras produzidas no meio reacional 2, (c) Resultado das amostras produzidas no meio reacional 3 e (d) Resultado das amostras produzidas no meio reacional 4. ....	115
Figura 39 - Tamanho médio do halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO no meio reacional em 50 °C. ....	116
Figura 40 – Tamanho médio do halo de inibição obtido com as amostras têxteis revestidas com ZnO no meio reacional em 90 °C. ....	117
Figura 41 - Halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO em meio reacional formado com 0,5 M de nitrato de zinco hexahidratado. ....	118
Figura 42 - Halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO no meio reacional formado com 0,7 M de nitrato de zinco hexahidratado. ....	119

Figura 43 - Curva de sobrevivência da bactéria <i>P. aeruginosa</i> durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 1 (M1.0, M1.1 e M1.2).....	121
Figura 44 - Curva de sobrevivência da bactéria <i>P. aeruginosa</i> durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 2 (M2.0, M2.1 e M2.2).....	122
Figura 45 - Curva de sobrevivência da bactéria <i>P. aeruginosa</i> durante o período de 24 h de incubação frente às amostras de tecido tratados no meio reacional 3 (M3.0, M3.1 e M3.2).....	123
Figura 46 - Curva de sobrevivência da bactéria <i>P. aeruginosa</i> durante o período de 24 horas de incubação frente as amostras tratadas no meio reacional 4 (M4.0, M4.1 e M4.2).....	124
Figura 47 - Curva de sobrevivência da bactéria <i>S. aureus</i> durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 1 (M1.0, M1.1 e M1.2).....	125
Figura 48 - Curva de sobrevivência da bactéria <i>S. aureus</i> durante o período de 24 h de incubação frente às amostras do meio reacional 2 (M2.0, M2.1 e M2.2).....	125
Figura 49 - Curva de sobrevivência da bactéria <i>S. aureus</i> durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 3 (M3.0, M3.1 e M3.2).....	126
Figura 50 - Curva de sobrevivência da bactéria <i>S. aureus</i> durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 4 (M4.0, M4.1 e M4.2).....	127
Figura 51 - Difratogramas das amostras de ZnO produzidas com o precursor $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em: (a) 0,3 M, (b) 0,5 M, (c) 0,7 M. O cartão ICSD n° 57450 também é apresentado para comparação. ....	147
Figura 52 - Tamanho médio de cristalito em função da temperatura de reação.....	149
Figura 53 - Tamanho médio de cristalito em função da concentração do precursor nitrato de zinco hexahidratado. ....	150
Figura 54- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 50°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M. ....	151
Figura 55- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 60°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M. ....	151
Figura 56- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 70°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M. ....	152
Figura 57- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 80°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M. ....	152

Figura 58- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 90°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M.....	152
Figura 59 - Relação entre comprimento médio e diâmetro médio em função da temperatura de síntese. ....	154

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Composição química aproximada da fibra de algodão. ....	52
Tabela 2 - Lista de reagentes usados na formação do meio reacional para revestimento do substrato têxtil com nanoestruturas de ZnO. ....	65
Tabela 3 – Parâmetros de formação dos meios reacionais usados neste trabalho. ....	67
Tabela 4– Identificação das amostras de tecido de algodão tratadas..	69
Tabela 1 - Resumo dos resultados.....	81
Tabela 6 - Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido.....	87
Tabela 7 - Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido.....	94
Tabela 8 - Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido.....	102
Tabela 9 - Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido.....	109
Tabela 10 – Halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO contra <i>P. aeruginosa</i> e <i>S. aureus</i> . ....	114
Tabela 11 - Percentual de bactérias mortas durante a incubação de 2 h a 5 h.....	120
Tabela 12 - Tamanhos de cristalito médios, diâmetros e comprimentos médios dos nanobastões extraídos dos resultados de DRX e MET.....	153



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a - Parâmetro de rede externo do plano basal  
ABRAFAS - Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas
- c - Parâmetro de rede externo do plano uniaxial  
SAED - Difração de Elétrons de Área Seleccionada  
EDS - espectroscopia por energia dispersiva  
EPTMAC - cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetil amônio  
HC - Hexagonal compacto  
ICSD - Database for inorganic crystal structures (Banco e dados de estruturas de cristais inorgânicos)  
ISO - International Organization for Standardization (Organização Internacional para Padronização)  
KOH - Hidróxido de potássio  
LABMAC - Laboratório de Materiais e Corrosão  
LCM - Laboratório de Caracterização Microestrutural  
LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica  
MBE - Epitaxia por feixe molecular  
MET - Microscopia eletrônica de transmissão  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
NNI - National Nanotechnology Initiative  
NP EN ISO - Norma Portuguesa  
OET - Ortossilicato de tetraetilo
- u - Descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z  
UFC - Unidade Formadora de Colonia  
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Nitrato de zinco hexahidratado  
ZnO - Óxido de Zinco



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>31</b>
1.1. OBJETIVOS.....	33
1.1.1. OBJETIVO GERAL.....	33
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>35</b>
2.1. NANOMATERIAIS.....	35
2.2. ÓXIDO DE ZINCO.....	38
2.3. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE ZnO.....	39
2.4. MÉTODOS DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES.....	43
2.5. TECIDO DE ALGODÃO.....	50
2.6. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO ZnO.....	58
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>63</b>
3.1. REVESTIMENTO DE ZnO SOBRE SUBSTRATO TÊXTIL.....	63
3.1.1. UNIDADE EXPERIMENTAL.....	63
3.1.2. REAGENTES.....	64
3.1.3. SUBSTRATO TÊXTIL.....	65
3.1.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	66
3.1.4.1. PREPARAÇÃO DO MEIO REACIONAL.....	67
3.1.4.2. REVESTIMENTO DO SUBSTRATO TÊXTIL.....	68
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	69
3.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	69
3.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	71
3.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	73
3.2.4. ABSORÇÃO ATÔMICA.....	75
3.2.5. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	76
3.2.5.1. TESTE DE ATIVIDADE ANTIMICROBIANA POR DISCO-DIFUSÃO EM MEIO SÓLIDO.....	76
3.2.5.2. TESTE DE ATIVIDADE E EFICÁCIA ANTIMICROBIANO.....	78
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>81</b>
4.1. MEIO REACIONAL 1.....	82
4.2. MEIO REACIONAL 2.....	89
4.3. MEIO REACIONAL 3.....	96
4.4. MEIO REACIONAL 4.....	104

4.5. MECANISMO DE FORMAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ZNO NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE ALGODÃO.....	111
4.6. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	113
4.6.1. TESTE DE ATIVIDADE ANTIMICROBIANA POR DISCO-DIFUSÃO EM MEIO SÓLIDO.....	113
4.6.2. TESTE DE ATIVIDADE E EFICÁCIA ANTIMICROBIANA.....	119
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>129</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>133</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>135</b>
<b>ANEXO I – PROCESSAMENTO SOLOQUÍMICO PARA A PRODUÇÃO DE DE NANOESTRUTURA DE ZNO EM PÓ.....</b>	<b>145</b>
I. SÍNTESE DE NANOESTRUTURA DE ZNO EM PÓ.....	145
II. CARACTERIZAÇÃO.....	146
A. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	146
B. TAMANHO DE CRISTALITO - <i>EQUAÇÃO DE SCHERRER</i> .....	148
C. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS DE PÓ DE ZNO SINTETIZADOS PELO MÉTODO SOLOQUÍMICO.....	150

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os materiais com dimensões nanométricas estão chamando a atenção de muitos pesquisadores e proporcionando o desenvolvimento de novas tecnologias para geração e aplicação dos mesmos em diversos setores industriais. Um destes setores é o de produtos têxteis, que se diferenciam e ganham maior valor quando tratados com nanomateriais. A funcionalização dos materiais têxteis tem como objetivo melhorar as propriedades já existentes e criar novas aplicações para estes tecidos diferenciados. Assim, é possível obter e maximizar funcionalidades, como facilidade de limpeza, proteção à radiação ultravioleta (UV) e antibacteriana, resistência a chamas e condução elétrica. As malhas antimicrobianas são tecidos especiais que recebem acabamentos funcionais para eliminação de microrganismos, o que proporciona uma proteção efetiva contra bactérias, ácaros e fungos e evita o surgimento de odores desagradáveis.

Atualmente, há uma demanda crescente por tecnologias voltadas para o controle de microrganismos em tecidos. Assim, o campo de atuação abrange diversas áreas e se estende para têxteis usados em ambiente hospitalares, em equipamentos militares, em produtos de cama, mesa e banho e até mesmo em roupas do cotidiano. Dentre os materiais têxteis, o tecido de algodão é o mais propenso à ação de microrganismos e, por esse motivo, foi selecionado como o substrato para aplicação do revestimento antimicrobiano neste trabalho.

Diversos aditivos químicos já foram utilizados para o tratamento antimicrobiano de tecidos, os quais envolvem compostos muito simples, como íons de halogênios, ou substâncias mais complexas, como detergentes especiais. Porém, novos estudos buscam funcionalizar os tecidos através da incorporação de materiais inorgânicos em sua superfície. Diversos são os materiais inorgânicos aplicados em tecidos por apresentarem boas propriedades antimicrobianas, tais como o óxido de zinco, a prata, o óxido de cobre e o dióxido de titânio. Dentre estes materiais, as nanoestruturas de ZnO tem um grande potencial de aplicação devido às suas propriedades únicas, tais como: estabilidade química, não toxicidade, proteção antibacteriana e UV, alta atividade fotocatalítica e alta transparência na faixa de comprimento de onda visível. Além disso, este nanomaterial se destaca em relação aos demais materiais por ser de baixo custo e por não alterar a coloração dos tecidos após o tratamento. Devido a estas vantagens, as nanoestruturas de ZnO serão empregadas neste trabalho para o revestimento de tecidos de algodão.

Um desafio normalmente encontrado na incorporação de materiais em tecidos é a falta de atração entre as partículas inorgânicas e os materiais poliméricos, tais como os têxteis (CHENG et al., 2006). Isso acontece devido à diferença de energia superficial entre materiais orgânicos e inorgânicos que gera uma espécie de repulsão entre suas interfaces (MAN, JUN-QIANG e XIAO-LONG, 2008). Para contornar este problema, métodos de modificação da superfície dos têxteis com agentes catiônicos vêm sendo desenvolvidos. Em geral, esses métodos envolvem várias etapas, tais como: a preparação, a funcionalização, o tratamento final, a secagem e a cura do tecido de algodão. Outro método proposto na literatura para estabilização de estruturas inorgânicas na superfície do tecido é a irradiação de luz UV na superfície têxtil para gerar grupos radicais que possam se relacionar com as partículas inorgânicas (XU et al., 2007). Além disso, a aplicação de matriz polimérica para a fixação de partículas sobre o tecido de algodão é uma alternativa que também vem sendo empregada para evitar a repulsão entre as interfaces (VIGNESHWARAN et al., 2007). Porém, alguns destes métodos necessitam de equipamentos complexos, de altas temperaturas e de várias etapas de processamento, o que aumenta os custos de produção e desestimula o tratamento dos tecidos de algodão.

Como uma alternativa para a funcionalização de tecidos de algodão, sem a necessidade de modificação ou pré-tratamento da fibra, este trabalho propõe um novo método de incorporação *in situ* de nanoestruturas de óxido de zinco no tecido de algodão. O método de revestimento desenvolvido é simples, rápido e menos oneroso do que as técnicas convencionais e está baseado no método soloquímico. O processamento soloquímico foi satisfatoriamente usado por nosso grupo de pesquisa na síntese de nanocristais de ZnO (GUSATTI et al., 2009). Nesse processo, as nanoestruturas de ZnO são produzidas sem pré-tratamento dos reagentes e calcinação. Além disso, as reações ocorrem em temperaturas relativamente baixas e sem a adição de aditivos adicionais, tais como estabilizantes. Por sua simplicidade e baixo custo, o método soloquímico foi empregado neste trabalho para o crescimento *in situ* de nanoestruturas de ZnO em substrato têxtil de algodão. Nesse processo, o tecido de algodão é imerso no meio reacional formado por um precursor de zinco e uma solução alcalina com a imediata nucleação e crescimento de estruturas de ZnO diretamente na superfície da fibra de algodão (*in situ*). Este fato diferencia este trabalho dos estudos que aplicam a técnica de *dip-coating* tradicional (*ex situ*) do tecido em uma solução que já contenha o ZnO em dispersão. Além disso, o método de revestimento proposto neste trabalho não necessita que o tecido seja pré-

tratado ou passe por tratamento térmico de cura. Como resultado final, o revestimento obtido ofereceu funcionalidade antimicrobiana ao tecido de algodão contra as bactérias *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva) e *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-negativa).

Os assuntos abordados neste trabalho de doutorado são apresentados em sete capítulos. O Capítulo 1 apresenta os objetivos desta tese de doutorado. O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica que aborda os conceitos básicos que definem a nanotecnologia, os materiais nanocristalinos e sua estrutura. Ainda nesse capítulo são apresentadas a estrutura cristalina, as propriedades e algumas aplicações do ZnO e do substrato têxtil de algodão. Além disso, este capítulo apresenta alguns dos métodos químicos empregados na síntese de nanoestruturas de ZnO e algumas das técnicas usadas para revestimento de substrato têxtil com nanomateriais. Adicionalmente, este capítulo apresenta tópicos sobre a atividade antimicrobiana. No Capítulo 3 são apresentados os materiais, os procedimentos experimentais, as técnicas de análise, de caracterização e os ensaios antimicrobianos. O Capítulo 4 apresenta os resultados e as discussões referentes ao revestimento do substrato têxtil de algodão com nanoestruturas de óxido de zinco e sua aplicação antimicrobiana. O Capítulo 5 traz as conclusões obtidas com este trabalho de doutorado, o Capítulo 6 apresenta as sugestões para trabalhos futuros e o Capítulo 7 contém as referências bibliográficas utilizadas nesta tese de doutorado. Adicionalmente, esta tese de doutorado traz no anexo o teste inicial de obtenção de nanocristais de ZnO pelo processamento soloquímico com os mesmos reagentes utilizados para o revestimento do tecido de algodão neste trabalho. Neste estudo inicial, o meio reacional foi avaliado quanto à formação de nanopartículas de ZnO na forma de pó. Diferentes procedimentos experimentais foram realizados com a variação de parâmetros como: temperatura da solução alcalina (hidróxido de potássio) e concentração do precursor de zinco (nitrato de zinco hexahidratado). A partir dessa avaliação, as condições reacionais para o revestimento *in situ* de nanoestruturas de ZnO em tecidos de algodão foram selecionados.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral obter um revestimento de substrato têxtil de algodão com nanoestruturas de ZnO pela técnica

soloquímica, usando hidróxido de potássio e nitrato de zinco hexahidratado para aplicação antimicrobiana.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- produzir sobre fibras têxteis de algodão um revestimento com nanoestruturas de ZnO através da imersão do substrato têxtil em meio reacional preparado pelo método soloquímico;

- Avaliar a qualidade das nanoestruturas de ZnO formadas sobre o substrato têxtil;

- examinar a morfologia e estimar o tamanho das nanoestruturas de ZnO através de micrografias obtidas por microscópio eletrônico de transmissão (MET);

- relacionar as mudanças dos parâmetros do processamento soloquímico (concentração de nitrato de zinco hexahidratado, temperatura da solução alcalina e tempo de reação) com os resultados das análises de DRX, MEV e MET.

- estudar o efeito dos parâmetros do processamento soloquímico (concentração de nitrato de zinco hexahidratado, temperatura da solução alcalina e tempo de reação) nos resultados das análises antimicrobianas.

- Avaliar a atividade antibacteriana dos tecidos revestidos com as nanoestruturas de ZnO.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma breve revisão sobre materiais nanoestruturados, óxido de zinco, métodos de síntese de ZnO, rota soloquímica, métodos de revestimento de fibra têxtil com ZnO, substrato têxtil de algodão e funcionalização da fibra têxtil com destaque para a propriedade antimicrobiana.

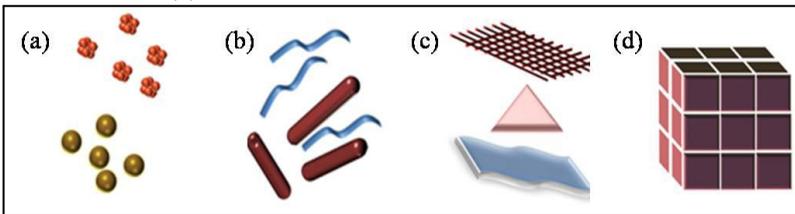
### 2.1. NANOMATERIAIS

A nanotecnologia vem possibilitando uma importante revolução na área de materiais, com a exploração de novas propriedades, fenômenos e funcionalidades exibidas pelos mesmos quando tratados em nível nanométrico. Materiais em nanoescala já são reconhecidos como únicos porque produzem qualitativamente um novo comportamento quando comparados com os seus respectivos materiais em nível macroscópico (GLEITER, 2000). Quando o tamanho do domínio dentro dos materiais se torna comparável a dimensões nanométricas, os fenômenos físicos referentes a qualquer perturbação externa não seguem os princípios estabelecidos. Neste caso, os fenômenos científicos que ocorrem nos sistemas em nanoescala só podem ser explicados por um novo princípio teórico e por técnicas experimentais que estão em processo de desenvolvimento (MELO e PIMENTA, 2004).

Os materiais estão na escala nanométrica quando pelo menos uma de suas dimensões é menor que 100 nanômetros. Estes nanomateriais são de grande interesse porque em nanoescala surgem novas propriedades ópticas, magnéticas, elétricas, entre outras. Essas propriedades emergentes têm o potencial para grandes impactos em eletrônica, medicina e outros campos.

Os nanomateriais podem existir de modo individual ou agregado nos formatos esférico, tubular e irregulares (GLEITER, 2000). Os tipos comuns de nanomateriais incluem nanotubos, dendrímeros, pontos quânticos e fulerenos. Estes materiais podem ser criados com várias modulações dimensionais, tal como definido por Richard W. Siegel (1992): zero dimensional (*clusters* atômicos), unidimensional (filamentos e fragmentações), bidimensionais (multicamadas) e tridimensionais, como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com as dimensões em escala nanométrica: (a) zero dimensional; (b) unidimensional; (c) bidimensional e (d) tridimensional.



Fonte: Siegel (1992).

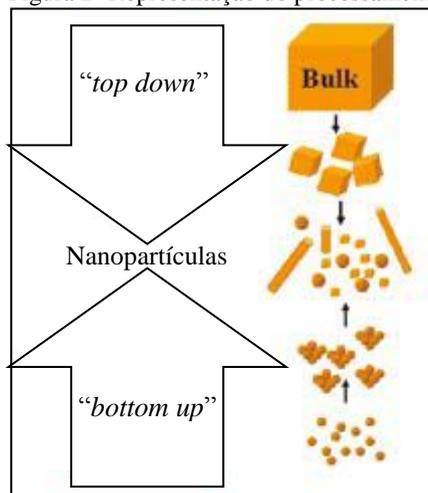
As duas principais razões pelas quais os nanomateriais podem ter propriedades diferentes em relação ao material em nível macroscópico são: maior área de superfície relativa e novos efeitos quânticos. Os nanomateriais possuem uma área de superfície muito maior do que a proporção em volume, o que pode levar a uma maior reatividade química. Os efeitos quânticos podem tornar-se muito mais importantes na determinação das propriedades e características dos materiais, levando a novos comportamentos ópticos, elétricos e magnéticos (TJONG e CHEN, 2004).

Os nanomateriais já são bastante usados comercialmente. A gama destes produtos comerciais está presente em muitas áreas como, por exemplo, na indústria têxtil, com tecidos apresentando proteção UV e antibacteriana e propriedade anti-chama, na indústria de cosméticos e na indústria óptico-eletrônica. Estes materiais vêm chamando a atenção nos últimos anos em virtude de suas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas incomuns (CALLISTER, 2007). Alguns outros exemplos de materiais atrativos são: (i) cerâmicas, que são mais dúcteis a temperaturas elevadas, em comparação com a cerâmica de granulação grossa; (ii) semicondutores nanoestruturados, que mostram várias propriedades ópticas não lineares e também apresentam efeitos de confinamento quântico, o que pode levar a propriedades especiais, como a luminescência; (iii) nanocompósitos magnéticos têm sido utilizados como ferro fluidos magnéticos e para o armazenamento de informações de alta densidade; (iv) nanoestruturas de óxido metálico de filmes finos, o qual vem recebendo atenção crescente na formação de sensores de gás com sensibilidade e seletividade aumentadas. Estes também encontram aplicação em baterias recarregáveis e em células solares e; (v) compósitos baseados em polímeros com um alto conteúdo de partículas

inorgânicas, levando a uma constante dielétrica alta, tornando-os interessantes para a estrutura de gap fotônico (SZE, 1981).

Os materiais nanoestruturados podem ser processados segundo duas grandes rotas conhecidas como “bottom up” ou o “top down” (Figura 2). Materiais processados pela rota “top down” são promovidos a nanomateriais a partir de uma estrutura bulk. Um exemplo dessa técnica é a moagem mecânica. A energia transferida para o pó a partir de bolas de aço produz nanopartículas pela ação de cisalhamento durante a moagem. Os nanomateriais adquiridos pela rota “bottom up” são processados a partir de reações químicas ou combinações elementares (NAN et al., 1999). Como por exemplo, o processo sol-gel, que envolve a evolução de redes inorgânicas através da formação de uma suspensão coloidal (sol) e a geleificação do sol de modo a formar uma rede de forma contínua na fase líquida (gel). O processamento sol-gel refere-se à hidrólise e à condensação de alcóxidos de metais e precursores, tais como átomos de ortossilicato de tetraetilo. O material de partida é processado para formar um óxido e uma solução coloidal. A remoção do líquido do sol produz o gel e a calcinação do gel produz o óxido de interesse.

Figura 2- Representação do processamento de materiais nanoestruturados.



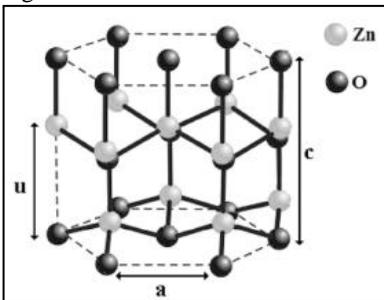
Fonte: Nan et al., 1999.

## 2.2. ÓXIDO DE ZINCO

A estrutura cristalina termodinamicamente estável do ZnO é a wurtzita e ocorre na natureza como o mineral zincita (ZNAIDI, 2010). Tal estrutura iônica e polar pode ser descrita como uma estrutura hexagonal compacta (HC) de átomos de oxigênio e zinco em locais tetraédricos com o grupo espacial  $C46v = P63mc$  (GUO et al., 2005). Cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido, coordenado a quatro outros átomos de oxigênio (Figura 3). A célula unitária da wurtzita (ZAOUI e SEKKAL, 2002) possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal ( $a$ ) e o plano uniaxial ( $c$ ) e um parâmetro interno  $u$ , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo  $z$ .

A Figura 3 mostra a célula unitária do ZnO contendo dois parâmetros principais ( $a = 3,249 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,205 \text{ \AA}$ ). O cristal apresenta um plano polar (0 0 1) e outro não polar (1 0 0). O ZnO apresenta também simetria em relação ao eixo C (GUO et al., 2005).

Figura 3- Célula unitária do ZnO.



Fonte: Marana e Sambrano (2010).

O óxido de zinco nanoestruturado é um dos materiais mais promissores para dispositivos eletrônicos, tais como células solares, dispositivos emissores de luz, transistores e sensores. As diversas morfologias das nanopartículas de ZnO possuem características únicas, úteis e inovadoras que são aplicáveis a dispositivos de alto desempenho. Por exemplo, nanobastões de ZnO dispostos sobre substrato (matriz) permitem a fabricação de dispositivos como sensor fotocondutor. Existem muitas técnicas disponíveis para produzir ZnO sobre substrato e alguns métodos oferecem vantagens que incluem a capacidade para o processamento em baixa temperatura, deposição em larga escala e de

baixo custo, além de deformação de ZnO cristalino com excelentes propriedades (MAMAT et al., 2012).

Nanopartículas de óxido de zinco são amplamente utilizadas em diversas áreas, tais como em protetores solares, em revestimentos e tintas, devido à sua elevada eficiência de absorção UV e intensa atividade antibacteriana sobre um grande número de bactérias. A aplicação de nanopartículas em materiais têxteis é o principal objeto de estudos com a finalidade de produzir têxteis funcionais. Existem alguns métodos na literatura que descrevem o revestimento de tecidos com nanoestruturas de ZnO. Uma vez que estas técnicas geralmente requerem várias etapas e composições químicas adicionais ou agentes estabilizadores, é necessária a busca por novos métodos de revestimento de ZnO em materiais têxteis (UĞAR et al., 2010).

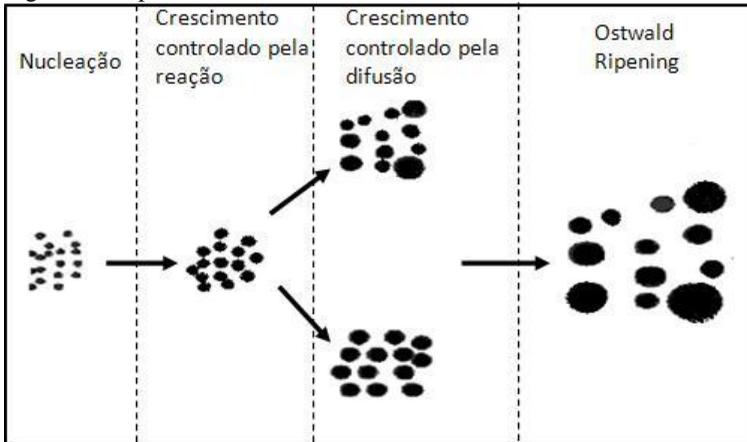
### 2.3. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE ZnO

Várias são as teorias sobre os mecanismos e os processos de formação dos nanocristais. No entanto, o entendimento das variáveis que influenciam diretamente a formação destes materiais ainda não está claro. Sabe-se que a formação dos nanocristais, em solução, envolve duas etapas fundamentais, que são a nucleação de um grão (núcleo) e o crescimento deste grão. A interação entre os reagentes precursores, em solução, forma os monômeros. Quando ocorre a supersaturação destes monômeros no meio reacional inicia-se a etapa da nucleação e, com isso, a formação dos primeiros núcleos (pequenos aglomerados) que tendem a crescer, consumindo os monômeros residuais. Normalmente, o evento da nucleação não reduz a supersaturação dos monômeros e, assim, há formação contínua de novos núcleos em paralelo com o crescimento daqueles formados inicialmente, contribuindo para a geração de uma ampla distribuição de tamanho dos nanocristais (TJONG e CHEN, 2004).

O crescimento de um nanocristal pode ser descrito através de diversas etapas, como mostra a Figura 4. No período imediatamente após a nucleação, a taxa de crescimento dos nanocristais é governada pela velocidade de reação das espécies monoméricas na superfície da partícula (crescimento limitado pela reação) (BUONSANTI, 2005). Os períodos de reação muito longos geralmente vêm acompanhados com o processo de envelhecimento de *Ostwald Ripening*, que consiste no crescimento de cristais maiores em detrimento de cristais menores. Partículas que crescem através do mecanismo de envelhecimento de

*Ostwald Ripening* apresentam, geralmente, formas regulares, podendo ser esférica ou alongada (LEE, 2004). Nanocristais semicondutores geralmente crescem através deste mecanismo, onde o nanocristal pode consumir ou liberar espécies moleculares, sendo que as partículas menores se dissolvem e se transformam em monômeros, enquanto que as partículas maiores consomem os monômeros e crescem (SHEVCHENKO *et al.*, 2003).

Figura 4- Etapas de crescimento dos nanocristais.



Fonte: Buonsanti (2005).

Spanhel e Anderson (1991) reportaram que além do mecanismo de *Ostwald Ripening* há outra possibilidade de descrever o crescimento de cristais de ZnO: Este mecanismo é a agregação, em que agregados primários, (monômeros ou *clusters*), rapidamente se combinam para formar um novo agregado mais estável. Os autores observaram que os primeiros *clusters* são resultados do modelo de agregação e não do modelo de crescimento de *Ostwald Ripening*. Eles concluíram que o mecanismo de *Ostwald Ripening* deve ser considerado apenas como uma abordagem possível para a formação de materiais *bulk* (escala macroscópica).

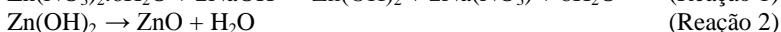
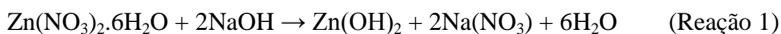
Em Meulenkamp (1998), foram preparadas nanopartículas de ZnO por adição de LiOH em uma solução de acetato de zinco etanóico. Este estudo mostrou que o controle do tamanho da partícula pode ser realizado alterando os parâmetros reacionais como temperatura e tipo de precursores. Segundo este trabalho, o crescimento de partículas em sistemas coloidais pode ser considerado envolvendo dois processos:

- o crescimento por *Ostwald Ripening*: partículas grandes crescem à custa de partículas menores, as quais têm uma solubilidade mais elevada de acordo com a chamada equação de Ostwald-Freundlich. Essa relação é derivada de considerações de equilíbrio termodinâmico e não fornece informações sobre a taxa de crescimento;

- o crescimento por meio da adição de precursores reativos disponíveis na solução às partículas já existentes. A taxa de crescimento das partículas é governada pela concentração dos precursores ou de espécies dissolvidas e pela composição da solução.

De acordo com Tokumoto et al. (1999), a formação de partículas coloidais de ZnO em um solvente alcoólico é constituído por duas etapas. Durante a etapa inicial de transformação de fase, pequenos oligômeros são continuamente formados. Em estágios avançados, a agregação dos oligômeros leva as partículas coloidais primárias à formação da estrutura cristalina wurtzita do ZnO. As partículas primárias, em seguida, agregam-se e formam as partículas coloidais secundárias. Quando o crescimento das partículas no sistema coloidal não é uniforme, o processo é chamado de agregação heterogênea.

Em Gusatti et al. (2009), o mecanismo de formação dos nanocristais de ZnO em solução foi estudado a partir dos efeitos que a variação de parâmetros experimentais, tais como o tipo de precursor de zinco, concentrações dos reagentes e temperaturas de reação geraram nas características do material produzido. Estes autores empregaram o processamento soloquímico para a formação de nanocristais de ZnO, que envolveu duas etapas consecutivas: a fase de nucleação (formação de núcleos) e a etapa de crescimento dos núcleos. No trabalho destes autores, a solução precursora (formada com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{ZnCl}_2$ ), na temperatura ambiente, foi adicionada lentamente no reator contendo a solução alcalina (NaOH) aquecida, desencadeando uma reação de decomposição dos reagentes. No início da reação, a baixa concentração do precursor de zinco na presença de NaOH em alta basicidade causou a imediata formação dos sólidos  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (monômeros) na solução (reação 1: hidroxilação), os quais se converteram em núcleos de ZnO (reação 2: desidratação). Nesta reação a solução alcalina (NaOH) garantiu o fornecimento adequado e suficiente de  $\text{OH}^-$ , que é necessário para a nucleação do ZnO.

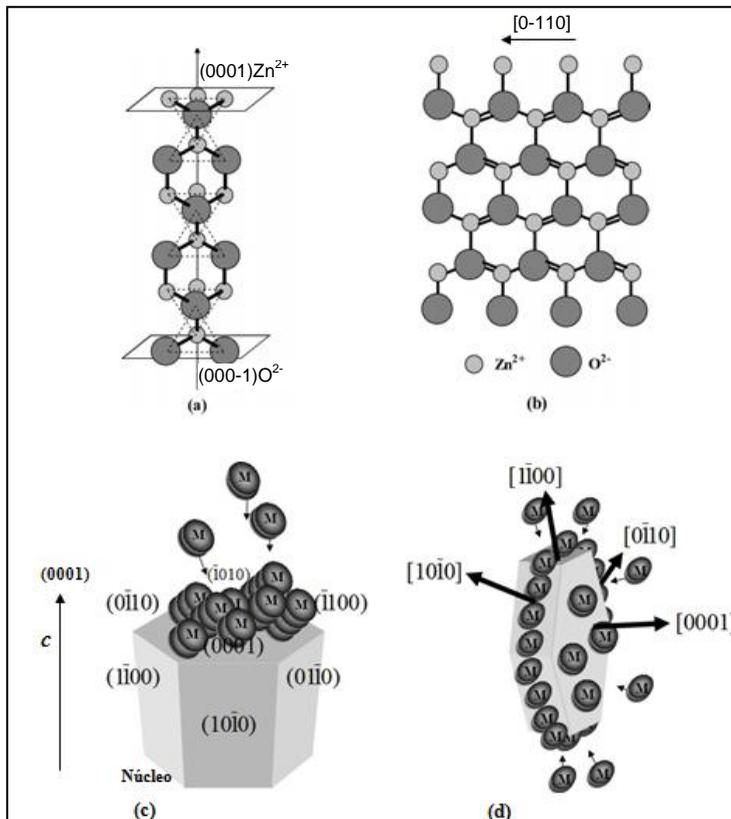


Nas reações de formação de ZnO em solução, a taxa de nucleação é influenciada pela temperatura da reação, sendo mais rápida em altas temperaturas, o que gera a formação de uma grande quantidade de núcleos. Assim, a temperatura influencia a etapa da nucleação que, por sua vez, tem grande efeito sobre o tamanho e a distribuição de tamanho final dos nanocristais (SHEVCHENKO *et al.*, 2003). Para produzir nanocristais com tamanho homogêneo é necessário que o evento da nucleação ocorra num período controlado, seguido por um lento crescimento dos núcleos (BUONSANTI, 2005; MURRAY, KAGAN e BAWENDI, 2000). O estágio de crescimento dos núcleos pode ocorrer, como já reportado em outros trabalhos, pelo consumo dos monômeros dissolvidos na solução e *Ostwald Ripening*, quando as partículas maiores crescem à custa das partículas menores. Este último mecanismo é lento e apresenta um tempo de duração de até sete dias (MURRAY, KAGAN e BAWENDI, 2000).

O óxido de zinco é um cristal polar, onde os átomos de zinco e oxigênio são arranjados de forma alternada na estrutura wurtzita ao longo do eixo *c* (direção  $\pm [0001]$ ), sendo que o topo desta superfície é terminado em Zn e a superfície basal é terminada em oxigênio (Fig. 5(a)) (STEINER, 2004). A direção  $[0001]$  domina o processo de crescimento em relação às demais direções (AHSANULHAQ *et al.*, 2008), produzindo nanoestruturas unidimensionais (1D) pela agregação dos monômeros ao núcleo (empilhamento de monômeros (M) ao longo da direção *c* da estrutura do ZnO), como ilustra a Figura 5(c).

Segundo Pauporte *et al.* (2002), o cristal de ZnO possui inúmeras direções de crescimento, embora a taxa de crescimento no plano (0001) é cinco vezes mais rápida do que na lateral dos cristais (planos  $(10\bar{1}0)$  e  $(0\bar{1}10)$ ). A Figura 5(b, d) mostra a estrutura cristalina do ZnO crescendo ao longo dos planos  $(10\bar{1}0)$  e  $(0\bar{1}10)$ .

Figura 5 - Crescimento da estrutura wurtzita do ZnO ao longo: (a) do plano (0001) e (b) direção  $[0\bar{1}10]$ . Diagramas esquemáticos (c) do crescimento 1D dos nanobastões de ZnO e (d) modelo de crescimento 2D dos nanocristais de ZnO.



Fonte: Adaptado de Xu et al. (2005) e Pradhan e Leung (2008).

## 2.4. MÉTODOS DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES

A síntese de ZnO, bem como os revestimento de materiais têxteis com ZnO, podem ser realizados por diversos métodos. Alguns exemplos incluem métodos como a epitaxia por feixe molecular (MBE) (EL-SHAER et al., 2005), a deposição por laser pulsado e deposição química de vapor, a evaporação por feixe de elétrons, a pulverização catódica (ROMERO et al., 2006), a eletrodeposição, o método *dip-coating* via sol-gel. Porém, diversos estudos afirmam que o revestimento da fibra de algodão com ZnO geralmente ocorre com a realização de um pré-tratamento da fibra do tecido com substância catiônica, tais como o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (EPTMAC) (MONTAZER, MALEK, e RAHIMI, 2007). Essa etapa, anterior ao revestimento, é de

duração muito longa (até 24 h) e é considerada, em muitos trabalhos, como uma etapa essencial para a adesão do ZnO na fibra de algodão (WANG et al., 2009).

Os processos de aplicação de nanoestrutura de ZnO sobre a fibra têxtil podem ser classificados por dois mecanismos principais: processo de uma etapa (*in situ*) e processo de duas etapas (*ex situ*). A estratégia usada no revestimento em duas etapas consiste inicialmente em sintetizar as partículas de ZnO e depois aderi-las a superfície do tecido (Yadav et al., 2006). O processo em uma etapa utiliza a rota de síntese química para formar o material de interesse diretamente sobre a fibra têxtil (MAO et al., 2009).

Uma das técnicas *ex situ* mais difundidas e utilizadas para o revestimento de superfície a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip-coating*, cujo princípio de funcionamento consiste em mergulhar um substrato dentro da solução reacional ou em meio líquido com dispersão de ZnO (CARVALHO e VARELA, 1999). Outro método de revestimento *ex situ* usado para aplicação de ZnO na fibra de algodão é a técnica conhecida como *layer-by-layer* (UĀAR et al., 2010). Nesse método, multicamadas são formadas mergulhando o substrato em solução contendo ZnO em solução aniônica (pH = 11), seguido do mergulho em água deionizada e em solução catiônica de ZnO (pH = 3). A repetição desse processo pode formar multicamadas de ZnO na fibra têxtil (KIM et al., 2013). Esse processo necessita de um pré-tratamento da fibra para torná-la catiônica (HAUSER e TABBA, 2001).

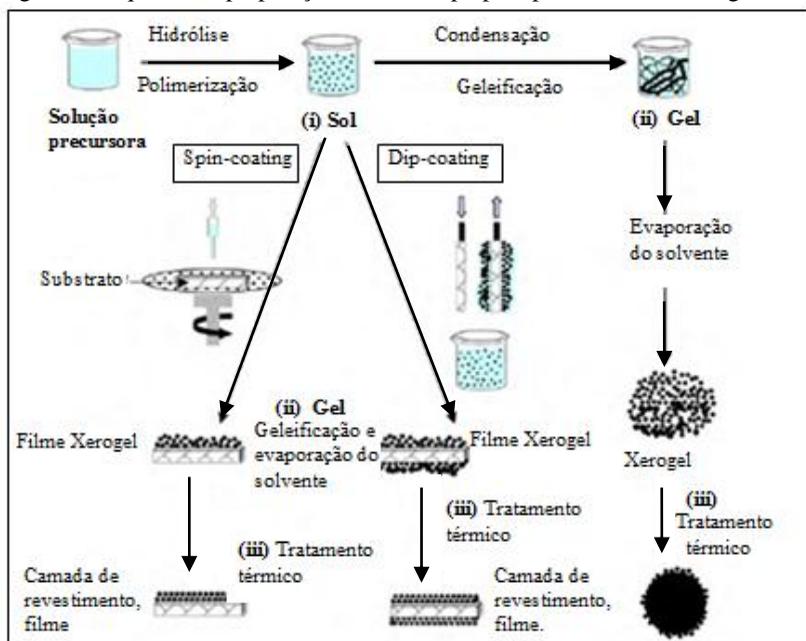
As técnicas de revestimento *in situ* envolvem a deposição em fase líquida e consistem, geralmente, na dissolução de um precursor em um solvente adequado, seguida da deposição de íons do precursor na superfície do substrato e da subsequente evaporação do solvente e/ou tratamento térmico (ALFREDO e ALDO, 2005). A utilização de precursores em fase líquida apresenta diversas vantagens sobre outras rotas de deposição, tais como a grande variedade de precursores disponíveis e estruturas complexas (ou partículas) podem ser obtidas em solução e depositadas diretamente sobre o substrato (HAMPDEN-SMITH, KODAS e LUDVIKSON, 1998).

Um método *in situ* frequentemente utilizado para incorporação de óxido de zinco em fibras têxteis é o sol-gel. De acordo com Znaidi (2010), no processo sol-gel para revestimento de tecidos com ZnO há vários parâmetros envolvidos, tais como a natureza do precursor e sua concentração, o tipo de solvente, o pH do meio reacional, o tipo de aditivo e sua concentração, a ação do tempo sobre a solução, o método

de mergulho do substrato e sua velocidade, o tipo de substrato e o pré e pós-tratamento térmico dos materiais. Além disso, a interação entre filme e substrato, bem como a compatibilidade do filme e do substrato também desempenham um papel importante na formação das partículas. Segundo Znaidi (2010), todos esses fatores são fundamentais na evolução da textura do filme de ZnO no processamento sol-gel.

A Figura 6 apresenta as três etapas principais envolvidas na formação de um filme sobre um substrato ou de partículas através do processo sol-gel: (i) preparação da solução (sol) (contendo um alcóxido); (ii) formação do gel em reator ou no substrato e; (iii) secagem e tratamento térmico do filme xerogel. O xerogel é o gel seco à pressão ambiente.

Figura 6–Esquema de preparação de filme e pó pelo processamento sol-gel.



Fonte: Adaptado de Znaidi (2010).

No processo sol-gel são utilizados os alcóxidos de metais em solventes orgânicos. Os reagentes precursores passam por diversas transformações: (a) hidrólise do precursor; (b) polimerização através de sucessivas adições de biomoléculas de íons; (c) condensação por desidratação; (d) nucleação e; (e) crescimento (ZNAIDI, 2010).

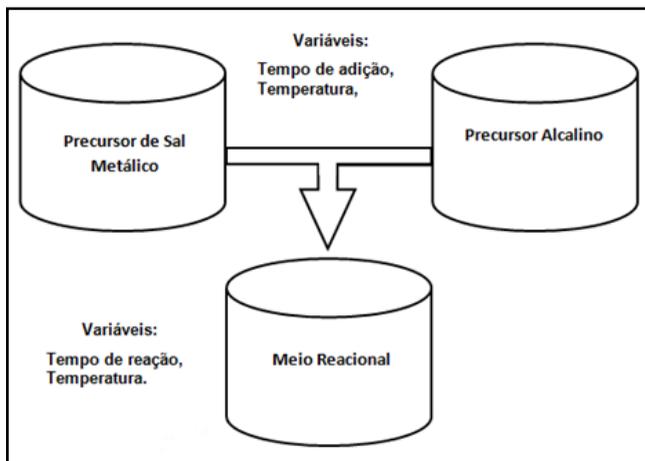
Um método bastante atrativo e que vem sendo empregado na síntese de nanocristais de ZnO pelo nosso grupo de trabalho no Laboratório de Materiais e Corrosão (LabMac) é o processamento soloquímico. Esta técnica apresenta diversas vantagens em comparação com outras estratégias de síntese química, devido, principalmente, a sua simplicidade, baixo custo e tempos de reação curtos (GUSATTI et al., 2009). Outros atrativos desta técnica são: uso de temperaturas relativamente baixas (abaixo de 100 °C), uso de equipamentos simples, obtenção de nanoestruturas de ZnO sem adição de qualquer aditivo químico ou calcinação e em poucas etapas de processamento (GUSATTI et al., 2012).

Neste processamento, a síntese dos nanocristais é realizada em um reator contendo uma solução alcalina em uma determinada temperatura. Nesta solução é gradualmente adicionada uma solução fria (normalmente à temperatura ambiente) contendo um complexo de zinco (precursor). Com a adição gradual desta solução no reator inicia a nucleação dos nanocristais de ZnO no meio reacional. A Figura 7 mostra um esquema do método soloquímico aplicado na síntese de nanopartículas de ZnO. Nesse esquema estão representadas as principais variáveis responsáveis por diferenças na morfologia e no tamanho do material produzido.

De acordo com Gusatti et al. (2011) as propriedades das partículas, como morfologia e tamanho podem ser alteradas através do ajuste das variáveis reacionais, tais como a temperatura de reação, a concentração do precursor e o tempo de reação. A tecnologia soloquímica ainda pode ser utilizada eficientemente na produção de nanocompósitos óxidos, como o  $Mn_2O_3$  e o NiO, com tamanho e morfologia uniformes (VAEZI e SADRNEZHAAD, 2007).

Neste trabalho, a técnica soloquímica será usada para a síntese *in situ* de nanoestruturas de ZnO na superfície de um substrato têxtil de algodão. Neste processo, uma solução alcalina formada por hidróxido de potássio será usada, diferentemente daquela empregada no trabalho de Gusatti et al., (2010). Durante o processo de revestimento do substrato têxtil com óxido de zinco pelo método soloquímico, a técnica de mergulho (*dip-coating*) do substrato têxtil será empregada.

Figura 7- Esquema do processamento soloquímico aplicado para revestimento e síntese de nanopartículas.

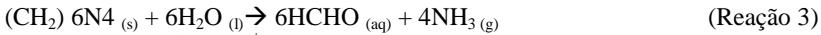


Fonte: o autor

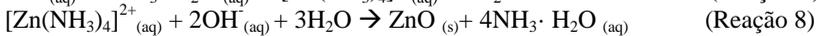
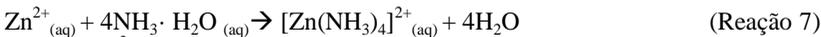
### 3.4.1. Mecanismo de formação *in situ* de ZnO em material têxtil

O mecanismo da síntese *in situ* de nanoestruturas de ZnO em substratos têxteis envolve diversos processos, tais como a nucleação, o crescimento e a aglomeração, assim como na síntese de pós de ZnO. Porém, neste caso, o processo é ainda mais complexo, não está apropriadamente elucidado e em seu entendimento há diversas controvérsias.

Diversos trabalhos publicados na literatura apresentam possíveis mecanismos de formação *in situ* de nanoestruturas em substratos. Athauda , Madduma-bandarage e Vasquez (2014), por exemplo, obtiveram nanoestruturas de ZnO em substrato de algodão aplicando a técnica de crescimento hidrotérmal em duas etapas. Neste processo, inicialmente ocorreu a formação de núcleos de nanoestruturas de ZnO em sítios ativos da superfície de um tecido tratado. Posteriormente, os núcleos cresceram no formato de nanobastões de ZnO, em uma solução formada por nitrato de zinco hexahidratado e hexametilenotetramina, que hidrolisa lentamente em água para produzir amoníaco (reação 3). Em seguida, a amônia é hidrolisada (reação 4) gerando íons hidroxila que reagem com íons zinco ( $Zn^{2+}$ ) liberados do nitrato de zinco hexahidratado para formar  $Zn(OH)_2$ . Sob aquecimento, o  $Zn(OH)_2$  é convertido em cristal sólido que se agrega durante o processo de crescimento formando nanobastões de ZnO com alta cristalinidade (reações 5 e 6).



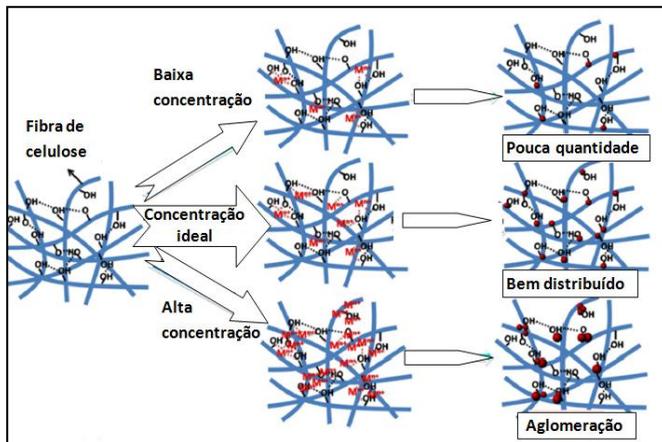
Já Perelshtein et al. (2009) sintetizaram e depositaram nanopartículas de ZnO sobre superfície de tecido de algodão usando ondas de ultrassom. O processo de revestimento envolveu a geração *in situ* das nanopartículas de ZnO de acordo com as reações:



Nessa reação, o amoníaco funciona como um catalisador para o processo de hidrólise (reação 7). A formação do ZnO ocorre através do complexo de amônio  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  (reação 8). As nanopartículas de ZnO produzidas por esta reação são lançadas na superfície do substrato têxtil a partir do efeito de cavitação, que é resultante da irradiação ultrassônica. Segundo Perelshtein et al. (2009), o revestimento do substrato com nanopartículas de ZnO é consequência de uma adsorção física das nanopartículas sobre o substrato. Ling et al. (2006) afirmam que o revestimento de nanopartículas de ZnO em uma superfície de papel por ultrassom pode ocorrer através de ligações de hidrogênio.

Segundo Hu e colaboradores (2014), durante o processo de formação *in situ* de nanoestruturas, o tamanho e a distribuição de tamanho das nanopartículas formadas são controlados por ajustes nos parâmetros da síntese como, por exemplo, da concentração dos íons metálicos. Devido à limitação de sítios ativos, quando há elevada concentração dos íons metálicos não há total imobilização dos íons na fibra da celulose (Figura 8). Nessa condição, como a velocidade de formação de núcleos é maior do que a velocidade de crescimento da partícula, ocorre a formação de aglomerados em vez de crescimento de nanocristais aderidos na superfície da fibra. Por outro lado, a redução da concentração dos íons metálicos a um valor apropriado resulta em uma distribuição e fixação mais eficiente das nanopartículas na superfície da celulose. No entanto, quando a concentração dos íons metálicos é muito baixa, o revestimento não fica disperso o suficiente para obtenção de um produto com boas propriedades ópticas, magnéticas e antibacterianas.

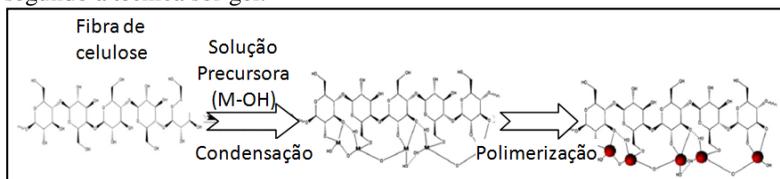
Figura 8 - Mecanismo de formação de nanoestruturas na superfície de substrato têxtil sob a influência da concentração do precursor.



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

Segundo Hu e colaboradores (2014), a produção de nanopartículas a partir do processo sol-gel (Figura 9) é iniciada pela imobilização do íon inorgânico em um sítio ativo da fibra de algodão, quando ela é imersa no meio reacional. Então, após a hidrólise, condensação e tratamento térmico poderá haver uma solidificação do gel na forma do óxido desejado. O substrato de celulose pode estabilizar e dispersar a nanopartícula através de força de Van der Waals e por ligações de hidrogênio, promovendo a geração de nanopartículas ao longo da superfície da fibra.

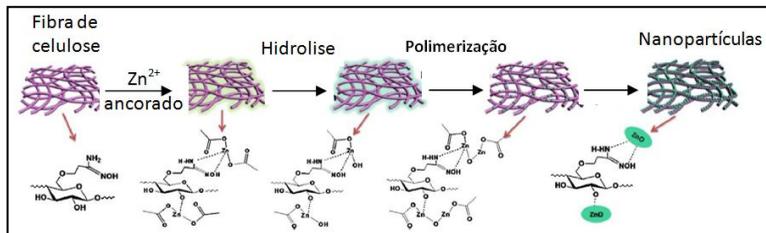
Figura 9 - Mecanismo de formação de nanoestrutura em fibra de celulose segundo a técnica sol-gel.



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

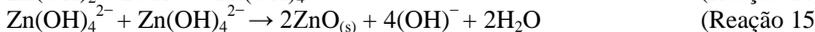
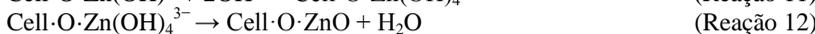
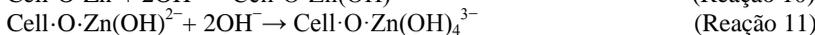
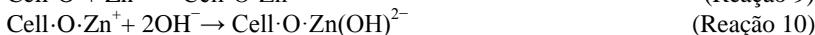
Segundo Hu e colaboradores (2014), o modelo de revestimento de substrato de celulose com óxido de zinco (Figura 10) é baseado na estabilização e ancoragem dos íons zinco que, a partir de reações na superfície da fibra, produz a nanopartícula de ZnO.

Figura 10 - Mecanismo de estabilização e ancoragem dos íons zinco a partir de reações na superfície da fibra de celulose.



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

Aladpoosh e Montazer (2015) utilizaram a técnica hidrotérmica para produzir ZnO em pó e ZnO em substrato têxtil de algodão. Neste caso, os experimentos possuíram duas etapas principais. Primeiramente, o substrato foi mergulhado em uma solução contendo um sal metálico precursor de zinco. Em seguida, foi adicionada uma solução alcalina ao sal metálico com aumento da temperatura do meio reacional. Nesse mecanismo de síntese *in situ* das nanopartículas de ZnO sobre o substrato têxtil há três passos principais: pré-nucleação, nucleação e crescimento (reações 9-15). A pré-nucleação (reação 9) é iniciada a partir da interação eletrostática de íons  $Zn^{2+}$ , proveniente do sal precursor, com a celulose. Essa interação é devida à ionização de grupos hidroxil, da celulose, na presença de água, gerando carga negativa na superfície da fibra. A nucleação, por sua vez, é iniciada com a adição da solução alcalina que transforma uma celulose não ativa (Cel-OH) em um álcali-celulose (Cel-O<sup>-</sup>). A cristalização do ZnO é esperada pela hidrólise do sal de Zn em solução básica. O meio alcalino fornece o grupo hidroxila (OH<sup>-</sup>) ao meio reacional, o que aumenta a ionização da celulose e a formação dos núcleos de ZnO (reações 10-12). Após o crescimento do cristal na fibra, nanobastões e esferas foram as morfologias obtidas. A formação do ZnO em pó é representada pelas reações 13 e 14.



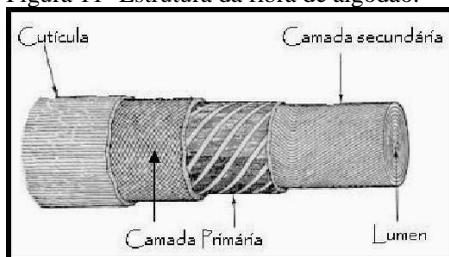
## 2.5. TECIDO DE ALGODÃO

O algodão é uma fibra vegetal cuja qualidade é conferida, normalmente, por características como: comprimento da fibra, espessura, maturação, resistência e impurezas. O algodão tem uma secção transversal em forma de um círculo achatado (tipo feijão), para o algodão maduro, ou um formato de U, para o caso de o algodão ser imaturo (REI et al., 2001). Uma vez que a secção transversal representa a qualidade que um tingimento ou um acabamento irá ter, e que quanto mais circular for esta secção melhor será o resultado, normalmente processa-se o algodão num banho alcalino de soda cáustica ou potássica (processo denominado de mercerização), para que a secção transversal se torne redonda.

A fibra de algodão, representada na Figura 11, possui diferentes camadas na sua estrutura, que são:

- **cutícula:** é a camada mais externa das fibras, muito fina e formada por ceras e gomas.
- **camada primária:** é a primeira camada de celulose, logo a seguir à cutícula.
- **camada secundária:** é a camada mais espessa, sendo formada por várias subcamadas celulósicas sobrepostas. Esta camada constitui cerca de 90% do peso da fibra. É também a responsável pela resistência mecânica das fibras, apresentando elevada cristalinidade.
- **lúmen:** é a parte mais intensa da fibra, apresentando-se sob a forma de um canal central.

Figura 11- Estrutura da fibra de algodão.



Fonte: Silva, 2003.

O principal componente da fibra de algodão é a celulose, que representa a maior parte da sua composição química (Tabela 1). A cadeia de celulose é constituída por moléculas de glicose (Figura 12). A disposição destas moléculas na cadeia é denominada de celulose amorfa e cristalina e tem importante papel nas características das fibras. Depois da celulose, a cera constitui-se de grande importância na fibra de

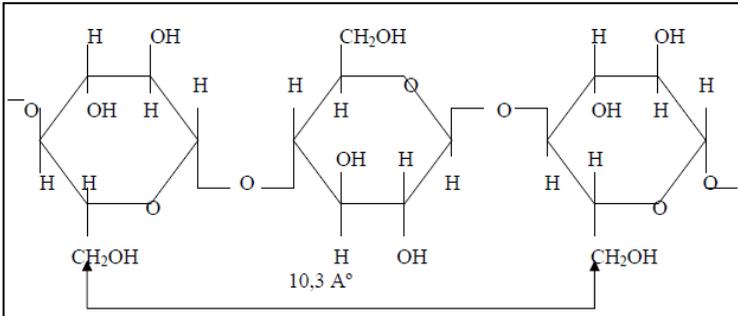
algodão. Ela é responsável pelo controle de absorção de água pela fibra e funciona como lubrificante entre as fibras durante os processos de estiragem na fição (GORINI, SIQUEIRA e BERINGUY, 1998).

Tabela 2 - Composição química aproximada da fibra de algodão.

Materiais	Quantidades
Celulose	94,0 %
Proteínas	1,3 %
Cinzas	1,2 %
Substâncias pécicas	0,9 %
Ácidos málicos, cítricos, etc	0,8 %
Cera	0,6 %
Açúcares totais	0,3 %
Não dosados	0,9 %

Fonte: Goriniet (1998).

Figura 12 – Representação da estrutura da cadeia celulósica.



Fonte: Salem (2000).

O conhecimento da composição química da fibra é importante, pois influencia na adaptação dos processos de beneficiamento têxtil. A celulose é o elemento mais importante e comanda a maior parte das propriedades físicas e químicas do algodão (SILVA, 2003).

A fibra de algodão passa por vários processos até chegar à fase final do tecido. Os processos mais utilizados são:

- **descaroçamento:** é o método de separar as fibras de algodão a partir das sementes.

- **spinning:** é a etapa que sucede o descaroçamento. Este processo envolve a tomada de fios de algodão a partir da fibra.

- **tecelagem:** é o processo mais importante para obter o tecido de algodão. Esse processo é chamado de tear, no qual são usados dois fios sucessivamente que darão a trama e a gramatura do tecido.

De acordo com Andrade et al. (2001), o tecido é um produto manufaturado, em forma de lâmina flexível, resultante do entrelaçamento, de forma ordenada ou desordenada, de fios ou fibras têxteis. Para que um tecido seja formado é necessário entrelaçar fios ou fibras a fim de que seja mantida uma estrutura dimensional.

O beneficiamento têxtil consiste em um conjunto de processos aplicados aos materiais têxteis que tem como objetivo transformá-los, a partir do estado cru, em artigos brancos, tintos, estampados e acabados (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987). Normalmente, antes do beneficiamento, o tecido pode passar por uma etapa denominada mercerização. Essa etapa consiste em um conjunto de procedimentos que produzem nas fibras de celulose uma mudança em sua estrutura interna e em sua morfologia. Essas modificações apresentam-se externamente em um aumento de brilho e mudanças de suas dimensões e internamente em um aumento de sua reatividade frente a determinados compostos químicos e aos corantes (CEGARRA, 1997).

Para Heywood (2003), quando tecidos fabricados a partir de fibras vegetais são submetidos à ação de soda cáustica ou potássica por repouso, imersão ou outra forma, e neutralizados com ácidos e enxaguados, o mesmo terá adquirido novas propriedades, tais como, melhor estabilidade dimensional, maior brilho e maior rendimento tintorial.

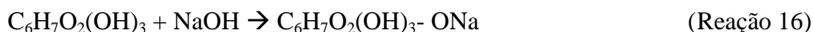
Segundo Sabino (2006), a mercerização é um processo físico-químico que trata o algodão com uma lixívia alcalina (soda cáustica ou potássica) concentrada, em determinadas condições de tensão longitudinal, tempo e temperatura. A fibra do algodão incha e a forma do corte transversal passa para uma forma arredondada e seu aspecto torcido característico transforma-se em cilíndrico.

O tecido mercerizado, em comparação ao não mercerizado, apresenta boa estabilidade dimensional, maior brilho, maior resistência à tração e à abrasão, maior rendimento tintorial e torna o algodão quimicamente mais reativo (SABINO, 2006).

Esta mudança nas propriedades dos tecidos, segundo Mandaras, Parish e Shore (1993), é resultado do intumescimento (aumento de volume) e reorientação interna da estrutura da celulose, criando mais sítios para ligações químicas e físicas nas fibras de algodão maduro.

Fibras imaturas também são reestruturadas, o que melhora sua tingibilidade e reatividade em geral. Assim, com a melhoria dos efeitos já mencionados (brilho, resistência elástica e maior rendimento dos corantes), a mercerização também melhora a maciez da fibra e da malha (SHORE, 1995).

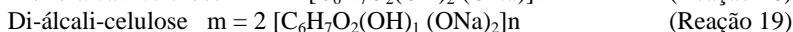
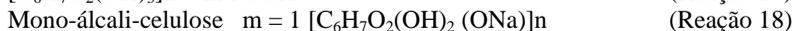
Quando a fibra de algodão se combina com o álcali, um composto denominado álcali-celulose é formado, cuja estrutura está representada na reação 16.



Quando o álcali-celulose entra em contato com a água de lavagem, ele é decomposto e forma a celulose hidratada, que difere da original nas características físicas e químicas. Esta reação, descoberta por John Mercer em 1848, deu origem ao processo de mercerização, no qual o algodão em peças ou em fio é tratado em uma solução concentrada de NaOH. Além do hidróxido de sódio, Mercer incluiu em sua patente o efeito de outros agentes intumescentes, como o hidróxido de potássio e o ácido sulfúrico. Mais recentemente, o processo de tratamento do algodão com amônia anidra líquida foi desenvolvido, conferindo a este, propriedades distintas (HEYWOOD, 2003).

No mecanismo da mercerização, a solução de soda cáustica, por efeito da pressão osmótica, penetra na cutícula da fibra, passa pelos micro-canais e reorienta as microfibras no interior desta. Uma vez que a solução de soda cáustica se encontra no interior de micro-fibrilas, a reação com a celulose é efetuada. A magnitude desta reação é governada pela concentração da soda cáustica, temperatura e tempo, o que possibilita a produção de diferentes tipos de álcali-celulose. Ao penetrar pelas zonas amorfas da celulose, a presença de íons  $\text{Na}^+$  produz a ruptura de algumas pontes de hidrogênio existentes entre os grupos -OH das cadeias da celulose, o que facilita a passagem das soluções e origina uma maior quantidade de grupos -OH acessíveis aos reagentes químicos (CEGARRA, 1997).

A reação da soda cáustica com a celulose, representada na reação 16, pode dar origem aos seguintes álcali-celulose (reações 17 a 20).



A celulose é um biopolímero muito importante, sendo uma matéria-prima polimérica natural, sustentável e de especial importância tanto para as indústrias quanto para tecidos do cotidiano. Esta ampla aplicabilidade da fibra natural do algodão é devida as suas excelentes propriedades, incluindo a biodegradabilidade, as propriedades higroscópicas, a flexibilidade, a afinidade com a pele e seu baixo custo. Porém, o algodão apresenta também algumas propriedades indesejáveis, tais como fácil sujidade, baixa resistência mecânica, baixa proteção UV e, principalmente, uma grande propensão ao crescimento de microrganismos.

No meio ambiente há um número diversificado de microrganismos, tais como vírus, fungos, esporos e bactérias. Os microrganismos que causam os maiores danos são: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus epidermis* e *Candida albicans*. Esses microrganismos multiplicam-se muito rapidamente no substrato têxtil, desde que encontrem calor, umidade e nutrientes favoráveis ao seu crescimento. Além disso, a composição do substrato têxtil, assim como os processos químicos a que estão sujeitos, podem promover o crescimento dos microrganismos (YUAN et al., 2012).

A proteção antimicrobiana é uma propriedade que há muito tempo vem sendo estudada, sendo vários os relatos de tentativas da sua aplicação em substratos têxteis (APPLEROT et al., 2009). A descoberta do poder biocida de tensoativos de quaternário de amônio, em 1935, levou a sua ampla aplicação no campo têxtil. No início do século XX, os primeiros biocidas industriais utilizados foram o fenol, os halogênios (cloro, bromo, iodo) e os sais metálicos (CHEN e CHIANG, 2008).

Atualmente, a seleção de um produto antimicrobiano para aplicação em materiais têxteis deve levar em consideração os seguintes fatores:

- controle efetivo do crescimento de bactérias e fungos;
- atividade seletiva direcionada a microrganismos indesejáveis;
- ausência de efeitos tóxicos (para o fabricante e para o consumidor);
- ser inodoro e incolor;
- resistência da atividade à lavagem (normal e a seco) e a lixiviação;
- compatibilidade com outros acabamentos têxteis;

- possuir fácil aplicação e compatibilidade com os processos têxteis mais comuns;
- não evaporar ao secar e suportar tratamento térmico;
- ter longa duração.

Os princípios ativos das substâncias antimicrobianas classificam-se em duas categorias: materiais com efeito passivo e com efeito ativo. Os materiais com efeito passivo não possuem substâncias bioativas, mas dada a sua estrutura superficial, adquirem um efeito protetor, evitando que os microrganismos se instalem. Os materiais com efeito ativo contêm substâncias ativas antimicrobianas. As substâncias ativas que podem ser aplicadas em substratos têxteis são:

- moléculas orgânicas (triclosano - derivado do éter difenílico);
- complexos inorgânicos (zeólitas e metais pesados - cobre, prata, zinco);
- substâncias naturais (quitosana e a caseína).

No campo têxtil, os tratamentos antimicrobianos podem ser aplicados nos mais variados produtos. Por exemplo, no vestuário de uso desportivo, em meias e roupas íntimas, em roupas de trabalho, em artigos para indústria farmacêutica e alimentar, nas roupas de cama, em filtros de ar condicionado e filtros em geral.

Os produtos têxteis funcionalizados com a propriedade antibacteriana, em geral, interagem com os agentes bacterianos por difusão ou por ligação química da molécula com a fibra do tecido ou com outra molécula catiônica ligada ao tecido. A atuação dos agentes antibacterianos nos microrganismos pode envolver danos na parede celular, inibição da síntese das paredes celulares, alteração da permeabilidade da parede celular, inibição da síntese de proteínas e ácidos nucleicos e inibição enzimática.

A modificação química do algodão através da acetilação e da cianoetilação é uma alternativa que possibilita melhorar a sua resistência aos microrganismos. Estes tratamentos tiveram uma aceitação limitada pela indústria devido ao elevado custo e à perda da resistência aos microrganismos registrada durante o processamento (YUAN et al., 2012). Outros métodos foram desenvolvidos por Shahidi e Wiener, (2012) para funcionalizar o tecido e uma técnica muito promissora é a incorporação de agente antimicrobiano ao substrato têxtil. Neste contexto, os métodos mais usuais para funcionalizar o tecido e melhorar a durabilidade do efeito pretendido são:

- a insolubilização das substâncias ativas a partir de soluções que, quando evaporadas, depositam agentes insolúveis na fibra;
- a microencapsulação dos agentes antimicrobianos que tem sua liberação controlada;
- o revestimento da superfície da fibra que tem uma boa resistência à lavagens normais;
- a modificação química da fibra. Em fibras celulósicas ocorre por introdução de grupos ácidos carboxílicos e sulfônicos por imersão em germicidas catiônicos;
- o *grafting*: técnica que utiliza enxertos de polímeros ou copolimerização na fibra, de forma a criar grupos funcionais carregados positivamente ou negativamente na fibra.

Numerosos produtos químicos têm sido utilizados para melhorar a atividade antimicrobiana de tecidos de algodão. Muitos metais pesados são tóxicos para os microrganismos em concentrações muito baixas, quer no estado livre ou em forma de compostos. De acordo com Shahidi et al. (2010), estas substâncias matam os microrganismos através da ligação com as proteínas intracelulares e, assim, inativa-os.

A preparação de materiais com dimensões nanométricas, como óxidos metálicos tais como a prata (Ag), o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de cobre II (CuO) vem possibilitando o desenvolvimento de uma nova geração de biocidas. Estes desenvolvimentos são importantes e contribuem grandemente para a indústria têxtil. A modificação da superfície do tecido de algodão com nanopartículas de óxido metálico melhora as propriedades do tecido de algodão, levando a um aumento em seu preço final e ampliando suas aplicações para diferentes áreas (CHEN e LI CHIANG, 2008).

Dentre os óxidos metálicos, o ZnO vem se destacando por possuir diversas propriedades interessantes, tais como estabilidade química, não toxicidade, proteção UV, baixo custo e, principalmente, por não alterar a coloração dos tecidos após o tratamento. Rajendran et al., (2010) sintetizaram e compararam a ação antimicrobiana do ZnO bulk e do ZnO nanoestruturado aplicado em tecido de algodão contra *E. coli* e *S. aureus*. De acordo com estes autores, o ZnO nanoestruturado apresenta uma atividade antimicrobiana muito maior contra os dois microrganismos avaliados. Além disso, verificaram que tanto o ZnO nanoestruturado quanto o ZnO bulk apresentam maior atividade contra *S. aureus* em comparação com a *E. coli*. Esta característica se deve,

provavelmente, a maior afinidade do ZnO com *S. aureus* do que com a *E. coli* (SINGH et al., 2012; ANITA et al., 2010; ZVEKIC et al., 2011).

## 2.6. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO ZnO

As bactérias são geralmente caracterizadas por uma membrana celular, citoplasma e parede celular. A parede celular encontra-se fora da membrana celular e é composta, principalmente, por uma camada de peptidoglicano homogênea (que consiste em aminoácidos e açúcares). A parede da célula mantém a pressão osmótica do citoplasma, bem como a forma característica da célula. As bactérias Gram-positivas têm uma membrana citoplasmática com múltiplas camadas de polímero de peptidoglicano (FU et al., 2005) e uma parede celular mais espessa (20-80 nm). Entretanto, a parede celular de uma bactéria Gram-negativa é composta por duas membranas celulares, uma membrana plasmática com uma fina camada de peptidoglicano (Fu et al., 2005), com uma espessura de 7-8 nm, e uma membrana exterior. Nanopartículas com essa faixa de tamanho podem facilmente passar através do peptidoglicano e, portanto, são altamente capazes de causar danos às bactérias. O citoplasma, um fluido gelatinoso que preenche a célula, envolve todos os componentes celulares, com exceção do núcleo. As funções desta organela incluem o crescimento, o metabolismo e a replicação. O citoplasma contém proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos, sais, íons e água (aproximadamente 80%). Esta composição contribui na condutividade elétrica da estrutura celular. A carga total das paredes das células bacterianas é negativa (LODISH et al., 2000).

De acordo com a The Heritage Dictionary Médica Americana de 2007, a atividade antibacteriana é conhecida como uma ação pela qual o crescimento bacteriano é destruído ou inibido. Além disso, também é descrito como uma função da área da superfície em contato com os microrganismos (WAHAB et al., 2010 b). Os agentes antibacterianos, a partir de uma concentração mínima, são drogas seletivas que podem danificar ou inibir o crescimento bacteriano e que não são prejudiciais para o hospedeiro da bactéria. Estes compostos atuam como agentes quimioterapêuticos para o tratamento ou prevenção de infecções bacterianas. Um agente antibacteriano é considerado como bactericida se mata as bactérias ou bacteriostático se inibe o crescimento bacteriano.

Diversos estudos mostram que as nanopartículas de ZnO têm sido amplamente utilizadas como agentes antibacterianos, impedindo o crescimento e reprodução de um largo espectro de bactérias (JONES et al., 2008). Nesse sentido, o uso do ZnO tem sido considerado uma

solução prática para o caso de contaminação de alimentos (GAO e GRANSTON, 2008), para purificação de água (KOGA, KITAOKA e WARIISHI, 2009) e como curativo (KUMAR, LAKSHMANAN e ANILKUMAR, 2012).

Apesar da confirmação das propriedades antimicrobianas das nanopartículas de ZnO, há muitas controvérsias e incertezas em relação ao mecanismo responsável pela inibição ou morte das bactérias pelo agente ZnO. Mesmo assim, diversos são os mecanismos propostos na literatura para explicar a atividade antimicrobiana do ZnO (GHOSH, SANKAR e VANDANAV, 2014). Um deles assume que nanopartículas com tamanho pequeno entram pela parede celular da bactéria, por canais de troca iônica ou canais de transporte de proteína, e aderem às diversas organelas, obstruindo assim os processos metabólicos (JONES et al., 2008).

Outro mecanismo sugere que o efeito antimicrobiano da nanopartícula de ZnO é devido à interação química entre a membrana protéica da bactéria e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) proveniente de produtos fotoativos do ZnO. O  $H_2O_2$  gerado entra na membrana celular e a destrói (SINGH et al., 2012). Segundo Sharma (2010), a propriedade antibacteriana do ZnO nanoestruturado é devida à interação eletrostática com a superfície do microrganismo, que leva ao dano celular.

O entendimento dos fatores físico-químicos e estruturais dos agentes antimicrobianos são essenciais para compreender o que afeta a atividade antimicrobiana das nanopartículas. Assim, para determinados pesquisadores, a determinação da morfologia das nanoestruturas (nanofios, nanoplacas, nanobastões) é fundamental para o estudo da atividade antimicrobiana, já que cada morfologia pode apresentar um determinado mecanismo de ação. Assim, muitas pesquisas visam obter ZnO nanoestruturado seletivo para os testes antibacterianos com morfologias altamente favoráveis a atividade antibacteriana (JONES et al., 2008). Nesse sentido, Wahab e colaboradores (2010 a), realizaram um processo químico, em solução não hidrolítica, usando acetato de zinco di-hidratado para preparar ZnO nanoestruturado. O método produziu estruturas com morfologia esférica e elevada atividade antibacteriana contra microrganismos (*E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis* e *S. acidaminiphila*) e células cancerígenas.

Por outro lado, Sricharussin, Threepopnatkul, Neamjan (2001) descreveram que a atividade antimicrobiana de nanopartículas de ZnO está mais relacionada com a concentração e a área superficial do ZnO do que com a morfologia e a estrutura cristalina. Já para Jones et al. (2008) e Seven et al. (2010), a atividade antimicrobiana do ZnO aumenta com a

redução do tamanho de sua partícula. Portanto, de acordo com estes autores, o tamanho das nanopartículas de ZnO, bem como sua concentração, desempenham um papel importante na atividade antimicrobiana. Vários estudos relatam que há uma relação direta entre a atividade antibacteriana e a concentração das nanopartículas de ZnO (ZHANG et al., 2007; PENG et al., 2011). Um grande número de estudos sobre a influência do tamanho de partícula na atividade antibacteriana apontaram que o controle do tamanho das nanopartículas de ZnO é determinante para uma melhor resposta bactericida. Estes estudos mostraram que tamanhos menores resultam em maior atividade antibacteriana. Esta observação indica que um tamanho menor facilita a penetração das nanopartículas no interior do microrganismo através da membrana celular, gerando danos à estrutura da bactéria (ZHANG et al., 2007; YAMAMOTO, 2001; JONES et al., 2008; Padmavathy Vijayaraghavan, 2008).

A influência do tamanho da nanopartícula na atividade antimicrobiana do ZnO foi amplamente avaliada contra um grande número de microrganismos Gram-negativos e Gram-positivos também por Raghupathi, Koodali e Manna (2011). Os autores mostraram que a atividade antibacteriana é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Com base nas curvas de crescimento e na viabilidade percentual, os autores concluíram que a atividade é dependente do tamanho, onde as menores nanopartículas de ZnO desempenham maior ação antimicrobiana sob luz visível.

Padmavathy e Vijayaraghavan (2008) analisaram o efeito da concentração e do tamanho das nanopartículas de ZnO e relacionaram a atividade antimicrobiana com a geração do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Eles concluíram que a atividade bactericida depende, principalmente, da área de superfície do ZnO e da sua interação com a luz na formação do par elétron-buraco. Entretanto, outros estudos relataram a atividade antibacteriana mesmo sem incidência de luz (ADAMS, LYON e ALVAREZ 2006; HIROTAK et al., 2010). Hirotak et al., (2010) e Jones et al., (2008) observaram a geração de  $H_2O_2$  no escuro e concluíram que a atividade antimicrobiana pode ocorrer na ausência de luz visível, produzindo espécies superóxido. Para Xie e colaboradores (2011), os superóxidos e radicais hidroxila atuam externamente, pois são impedidos de penetrar na membrana celular devido a cargas negativas. Assim, estas espécies são encontradas na superfície externa das bactérias. Por outro lado, as moléculas de  $H_2O_2$  são capazes de passar através da parede celular bacteriana, levando a

lesões e à morte destas células (ZHANG et al., 2007; SAWAI et al., 2003).

Para Wu (2015), a atividade antimicrobiana sofre uma forte influência da liberação de espécies reativas de oxigênio que atuam na membrana bacteriana. O material produzido por estes autores exibiu elevada atividade antimicrobiana contra *E. coli* sob condição de iluminação e também na ausência de luz visível.

Outros trabalhos publicados na literatura apresentam o efeito da concentração e da redução de tamanho das nanopartículas de ZnO como condição favorável à dissolução de ZnO em  $Zn^{2+}$ . Esta liberação de íons de zinco é uma das principais propostas que explica o mecanismo antibacteriano das nanopartículas de ZnO (PREMANATHAN et al., 2011; SONG et al., 2010; HEINLAAN et al., 2008). Alguns estudos sugerem que o íon  $Zn^{2+}$  é o responsável pela destruição do microrganismo (SAWAI et al., 2003). O  $Zn^{2+}$  liberado tem efeito significativo na inibição do transporte ativo intracelular, afeta o metabolismo de aminoácidos e causa perturbações no sistema enzimático. Pasquet et al. (2014) descreveram que o mecanismo de liberação de  $Zn^{2+}$  interfere em dois parâmetros principais: i) nas propriedades físico-químicas das partículas, incluindo porosidade, concentração, dimensão das partículas e morfologia; ii) no meio químico que envolve o pH, a iluminação UV, o tempo de exposição e a existência de outros fatores. No entanto, a influência destes parâmetros não é totalmente conhecida. Peng et al., (2011) observaram que a liberação dos íons  $Zn^{2+}$  a partir de estruturas com morfologias esféricas foram maiores do que a liberação de íons  $Zn^{2+}$  observada por estruturas com morfologia tipo bastão.

Para Leung et al. (2012), as diferenças e modificações existentes na superfície de nanopartículas de ZnO é o principal e mais prováveis mecanismo de atividade antimicrobiana. De acordo com estes autores, o mecanismo está relacionado tanto com a liberação de  $Zn^{2+}$  quanto com a geração de espécies reativas de oxigênio responsáveis pela formação do  $H_2O_2$ . Nesse mesmo contexto, Ann et al., (2014) mostraram que há uma maior concentração de O:Zn na superfície de ZnO com a morfologia do tipo bastão em comparação com a morfologia do tipo placa. Assim, a morfologia do tipo bastão tende a apresentar uma atividade antimicrobiana relativamente mais elevada em razão de apresentar uma maior quantidade de átomos de oxigênio na superfície do ZnO. Esta maior quantidade de oxigênio provavelmente afeta a geração de radicais ativos responsáveis pela formação do  $H_2O_2$ . Já Yang et al., (2009) consideram que nanobastões e nanofios de ZnO apresentam maior

atividade antibacteriana pois penetram mais facilmente nas paredes celulares das bactérias do que a morfologia esférica. Para Talebian amininezhad e Doudi (2013), as nanopartículas de ZnO com morfologia do tipo flor possuem melhor atividade biocida contra *S. aureus* e *E. coli* do que as nanoestruturas com morfologia esférica.

Outros fatores que desempenham um papel vital neste mecanismo são as irregularidades na superfície (numerosas bordas e cantos) e as cargas superficiais das nanopartículas de ZnO, pois também podem estar associadas a sua atividade antimicrobiana (KROGER, 1974; PADMAVATHY e VIJAYARAGHAVAN, 2008). Além disso, Wang et al. (2007) propuseram que partículas de ZnO orientadas aleatoriamente apresentam maior ação antibacteriana em comparação com os de estruturas dispostas regularmente (PADMAVATHY e VIJAYARAGHAVAN, 2008; YANG et al., 2009). No entanto, para Ramani et al. (2014), a toxicidade da nanoestrutura de ZnO devido a sua orientação é irrelevante e não está relacionada com a orientação cristalográfica (TAM et al., 2008).

Como visto, são muitas as teorias propostas na literatura sobre o mecanismo de ação antibacteriana de nanopartículas de ZnO. Porém, nenhum destes estudos é conclusivo em função dos inúmeros fatores que podem influenciar a interação entre o agente antimicrobiano ZnO e as bactérias em estudo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados a unidade experimental, os reagentes e o procedimento referente ao preparo do meio reacional e ao revestimento das fibras têxteis de algodão. Adicionalmente, é realizada neste tópico uma breve descrição das técnicas de difração de raios-X (DRX), de microscopia eletrônica de transmissão (MET), de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da análise antimicrobiana.

#### 3.1. REVESTIMENTO DE ZnO SOBRE SUBSTRATO TÊXTIL

Este trabalho utiliza o método soloquímico para produzir o meio reacional usado para imersão do substrato têxtil de algodão e, conseqüentemente, formar o revestimento com ZnO. O método soloquímico é baseado na rota de síntese estudada por Gusatti et al. (2009). Nesse estudo o processo químico constitui-se do uso de solução alcalina (hidróxido de potássio) e do precursor nitrato de zinco hexahidratado.

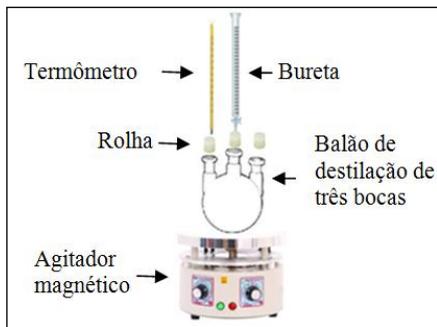
##### 3.1.1. Unidade experimental

A unidade experimental usada para formação do meio reacional é composta basicamente por um reator (um balão de destilação de três bocas de 250 mL), um termômetro e uma bureta. Neste reator foi realizada a imersão do substrato têxtil de algodão. Também foi utilizado um agitador magnético com controle de temperatura e estufa a vácuo para secagem dos materiais obtidos.

Em uma entrada lateral do reator foi fixado um termômetro, na entrada central foi acoplada uma bureta e o terceiro orifício, inicialmente vedado com rolha de silicone, foi usado para a imersão do substrato têxtil no meio reacional. O uso deste reator permite o monitoramento e controle da temperatura e possibilita que o experimento ocorra nas condições desejadas. Outra vantagem do uso deste tipo de reator é a minimização de perdas por evaporação da solução durante a preparação do meio reacional.

A unidade de produção usada no revestimento do substrato têxtil é constituída por aparatos simples e relativamente baratos. A Figura 13 mostra esquematicamente a unidade principal usada neste trabalho.

Figura 13 - Unidade principal usada para o preparo do meio reacional e do revestimento de substrato têxtil com ZnO.



Fonte: o autor.

### 3.1.2. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 2. O meio reacional usado para o revestimento do substrato têxtil constitui-se de uma solução alcalina (hidróxido de potássio) aquecida e outra solução contendo o complexo de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - nitrato de zinco hexahidratado) que foi chamada de solução precursora. Todos os reagentes possuem grau analítico e foram usados sem qualquer purificação adicional.

Tabela 3 - Lista de reagentes usados na formação do meio reacional para revestimento do substrato têxtil com nanoestruturas de ZnO.

<i>Reagentes</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Fornecedor</i>	<i>Peso Molecular (g/gmol)</i>	<i>Pureza (%)</i>
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Synth	297,48	99
Hidróxido de potássio	KOH	Vetec	56,11	99

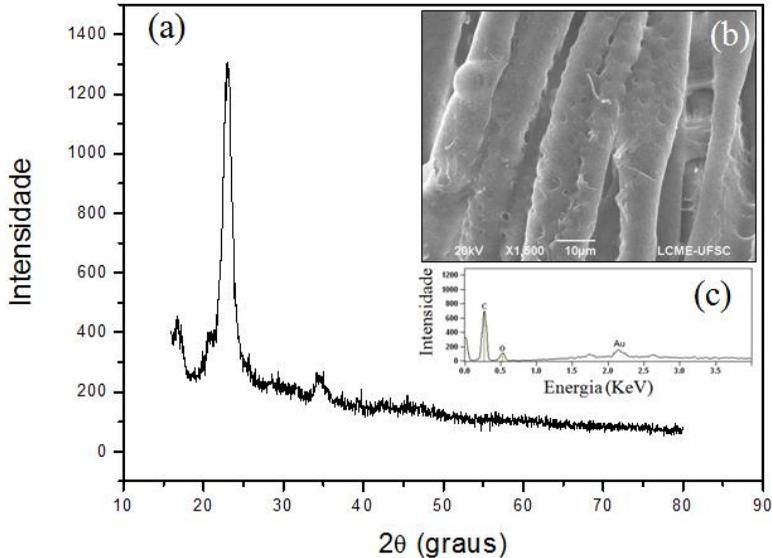
Fonte: o autor.

### 3.1.3. Substrato têxtil

O substrato têxtil usado neste trabalho foi adquirido comercialmente. É um tecido 100 % de algodão fabricado pela empresa KARSTEN com gramatura de 151,3 g/m<sup>2</sup>. Este substrato têxtil passou, inicialmente, por um procedimento de limpeza que consistiu na lavagem com água deionizada e sabão neutro (Detergente Neutro Prolab) na temperatura de 100 °C. Em seguida, o tecido foi lavado 5 vezes com água deionizada e seco em temperatura ambiente. Este tecido foi cortado em pedaços retangulares (fatias) com dimensões de 2 cm x 10 cm, os quais foram usados como substratos para a imersão no meio reacional soloquímico.

A análise de DRX do substrato é mostrada na figura 14a cujo difratograma apresenta picos nas posições angulares 15,80°, 23,17 e 34,29°, que são referentes à celulose da fibra do algodão. Esse resultado esta de acordo com o obtido por Zhang et al., 2013. A análise de EDS indica apenas a presença de carbono e oxigênio na superfície da fibra (o ouro é o metal depositado para realizar a análise). A análise de MEV mostra que a superfície da fibra é irregular com grandes poros.

Figura 14 - Caracterização do tecido sem tratamento. Em 14(a) difratograma; em 14(b) MEV e em 14(c) EDS.



Fonte: o autor.

### 3.1.4. Procedimento experimental

As amostras de tecido de algodão para revestimento com ZnO foram imersas em um meio reacional próprio para formação de nanoestruturas de ZnO. Por motivo de estudos e comparações foram formados quatro diferentes meios reacionais nas concentrações de precursor de zinco de 0,5 M e 0,7 M, ambas nas temperaturas 50 °C e 90 °C (temperatura da solução alcalina (KOH)).

As amostras de tecido tratadas foram formadas a partir de um único mergulho do substrato têxtil no meio reacional com 1 minuto de duração. Em cada um dos 4 meios reacionais foram obtidas 3 amostras de tecido tratadas, sendo cada uma imersa em um determinado tempo de reação especificado como 0 h, 1 h e 2 h. Esses são instantes de tempo tomados como referência e são medidos a partir da completa adição do precursor na solução alcalina.

Os procedimentos para formação do meio reacional e para formação da amostra com a imersão do substrato no meio químico estão descritos nos dois tópicos a seguir.

#### 3.1.4.1. Preparação do meio reacional

O meio reacional é aquele formado a partir da completa adição do precursor nitrato de zinco hexahidratado no reator contendo a solução aquosa alcalina na temperatura desejada. Após a completa adição dos reagentes iniciou-se a etapa de decomposição dos reagentes químicos no meio reacional. A partir da imersão do substrato têxtil neste meio reacional deu-se início a formação *in situ* de nanoestruturas de ZnO na superfície do tecido de algodão.

Neste trabalho, 100 mL da solução alcalina foi preparada pela dissolução do KOH em água deionizada, em temperatura ambiente. A concentração desta solução foi fixada em 1,0 M em todos os meios reacionais formados neste trabalho. A solução alcalina foi colocada no reator (balão de destilação de três bocas) e aquecida até a temperatura desejada (50°C ou 90°C), sob agitação constante. O aquecimento foi realizado em um agitador magnético com controle de temperatura e agitação.

A solução precursora com concentração de 0,5 M ou 0,7 M foi preparada pela dissolução do precursor nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em 100 mL de água deionizada, em temperatura ambiente. Esta solução foi armazenada em uma bureta, onde permaneceu até o momento de ser transferida ao reator.

Combinando um dos dois valores de concentração do precursor com um dos dois valores de temperatura da solução alcalina foram produzidos 4 meios reacionais distintos. No meio reacional 1 e 2 usou-se 0,5 M do precursor de zinco com a solução alcalina aquecida nas temperaturas de 50°C e 90°C, respectivamente. Já o meio reacional 3 e 4 foi formado com 0,7 M de nitrato de zinco hexahidratado com solução de KOH em 50 °C e 90 °C, respectivamente. A Tabela 3 apresenta os diferentes parâmetros que formam os quatro meios reacionais.

Tabela 4 – Parâmetros de formação dos meios reacionais usados neste trabalho.

Concentração do precursor de nitrato de zinco hexahidratado	Temperatura da solução alcalina e do meio reacional	
	50 °C	90 °C
0,5 M	Meio Reacional 1	Meio Reacional 2
0,7 M	Meio Reacional 3	Meio Reacional 4

Fonte: o autor.

O acompanhamento da temperatura da solução alcalina é de fundamental importância, pois indica o momento ideal para o início da

adição do precursor nitrato de zinco no reator que contém a solução alcalina. Quando a solução alcalina atinge a temperatura desejada (50°C ou 90°C), a solução precursora (em temperatura ambiente) é adicionada (gotejada) no reator durante 30 minutos, sob agitação vigorosa. Após a completa adição da solução precursora, tem-se a formação do meio reacional que é mantido sob agitação e temperatura constantes durante todo o processamento soloquímico.

#### 3.1.4.2. Revestimento do substrato têxtil

O revestimento do substrato têxtil de algodão ocorreu no mesmo reator onde foi formado o meio reacional.

Cada meio reacional formou três amostras em diferentes tempos de reação (0h, 1h e 2h), tomados como referência a partir da completa adição do precursor ao meio alcalino. Cada amostra foi imersa por 1 minuto. A primeira amostra de tecido revestida com ZnO foi obtida imediatamente após o término da adição do precursor no reator contendo a solução alcalina (tempo zero (0 h)) e as outras duas amostras foram formadas após 1h e 2h de reação (contadas a partir do mergulho da primeira amostra de tecido de algodão (0 h)).

Desse modo, com o meio reacional 1 foram obtidas as amostras de tecido tratadas denominadas de M1.0, M1.1 e M1.2. Já com o meio reacional 2 foram obtidas as amostras de tecido denominadas M2.0, M2.1 e M2.2. Com o meio reacional 3 foram formadas as amostras de tecido tratadas chamadas de M3.0, M3.1 e M3.2. Finalmente, com o meio reacional 4 foram obtidas as amostras tratadas denominadas de M4.0, M4.1 e M4.2.

O meio reacional foi mantido em agitação e com temperatura constante em todos os experimentos de mergulho do substrato têxtil. Nesse procedimento cerca de 90 % do substrato, que possui dimensão de 10 cm x 2 cm, foi mergulhado no meio reacional durante o período de tempo de 1 minuto apenas.

A preparação das amostras com o revestimento de ZnO foi finalizada com a secagem das amostras de tecido em estufa a vácuo em 150 °C por 10 minutos. As amostras foram identificadas conforme indicado na Tabela 4.

Tabela 5– Identificação das amostras de tecido de algodão tratadas.

Nome da amostra	Meio Reacional	Tempo de referencia para imersão (h)
M1.0	1	0
M1.1	1	1
M1.2	1	2
M2.0	2	0
M2.1	2	1
M2.2	2	2
M3.0	3	0
M3.1	3	1
M3.2	3	2
M4.0	4	0
M4.1	4	1
M4.2	4	2

Fonte: o autor.

### 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A técnica de difração de raio X (DRX) foi efetuada no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Eng. Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As análises de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. A análise de absorção atômica foi realizada na central de análise do Departamento de Química (UFSC) e as análises de atividade antimicrobiana foram realizadas na Unochapecó. A seguir será apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas neste trabalho.

#### 3.2.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com esta técnica espera-se analisar a morfologia das nanoestruturas de ZnO. Além disso, será realizada a difração de elétrons de área selecionada (SAED) para confirmar que o material analisado é monocristalino, policristalino ou amorfo. Para a análise das estruturas formadas neste trabalho por MET, o ZnO analisado foi extraído da

amostra de tecido. A extração do ZnO ocorreu com o mergulho de 1cm<sup>2</sup> do tecido em 15 mL de álcool isopropílico e em banho de ultrassom por 20 minutos. Em seguida, 20 µL do sobrenadante foram gotejados sobre grade de cobre recoberta com carbono (*grid*) adquirida comercialmente.

Na técnica de MET, um feixe de elétrons acelerado por alta tensão atravessa e interage com a amostra. As diversas interações feixe-amostra são caracterizadas por choques elásticos e inelásticos que constituem a essência do mecanismo de contraste para formação da imagem. Em eventos de espalhamento elástico, os elétrons não perdem energia ao interagir com os núcleos atômicos dos elementos que constituem a amostra. Já em fenômenos de espalhamento inelástico, o choque de elétrons do feixe com os elétrons da amostra resulta em perda de energia do feixe para a amostra. Os elétrons que atravessam a amostra formam a imagem microscópica (REZENDE, 2007).

O microscópio eletrônico de transmissão convencional consiste de uma fonte de elétrons, um sistema de iluminação, um sistema formador da imagem, um sistema para visualização e registro da imagem, um sistema de vácuo e um sistema de alimentação de corrente e de alta voltagem. O feixe de elétrons é emitido de um canhão eletrônico por emissão termiônica em um filamento ou por emissão de campo e acelerado num tubo de alta tensão. O sistema de iluminação, localizado no topo da coluna do microscópio, é composto pelo canhão de elétrons e por um conjunto de lentes condensadoras. Este sistema é responsável pelo controle da intensidade e das dimensões da área iluminada pelo feixe de elétrons na amostra e do ângulo de convergência do feixe sobre a mesma. O sistema formador de imagem é composto por lentes condensadoras (que fazem parte do sistema de iluminação), lente objetiva e lentes intermediárias e projetoras. A interação do feixe com a amostra, a partir dos vários mecanismos de contraste, irá formar a imagem de microscopia eletrônica de transmissão, que pode ser observada na tela fluorescente localizada no final da coluna do microscópio (MORAIS, 2002). Os microscópios eletrônicos de transmissão convencionais atuam em faixas de tensão entre 50 e 200 kV, os de tensão intermediária entre 200 e 600 kV e existem ainda os de alta tensão, que podem chegar até 2000 kV (REZENDE, 2007).

Uma amostra para ser analisada no MET deve ser capaz de suportar o alto vácuo no interior da coluna, não ser danificada pelo feixe de elétrons e sua estrutura não deve ser alterada durante a preparação. Neste trabalho, com auxílio de ultrassom, partículas do revestimento têxtil foram extraídas e dispersas em solução de álcool isopropílico. As amostras para análise no MET foram preparadas depositando uma gota

destas soluções em grades de cobre revestidas com uma película de carbono, adquiridas comercialmente. As grades preparadas foram colocadas em estufa à vácuo para completa evaporação do solvente e posterior análise no microscópio eletrônico de transmissão.

Para todas as amostras, o diâmetro e o comprimento das partículas foram medidos com base nas imagens de MET, com a ajuda do programa *Image J Launcher* (Broken Symmetry Software). Em todas as imagens, somente as partículas que foram observadas na sua totalidade tiveram seus comprimentos medidos e participaram dos cálculos de comprimento de partícula médio, independentemente da orientação das mesmas. Todos os diâmetros identificados nas imagens foram medidos para estimativa do diâmetro médio das partículas. Por razões de aglomeração de algumas partículas nas imagens obtidas por MET, não foi possível medir a mesma quantidade de partículas para os cálculos de diâmetro e comprimento médios para todas as amostras sintetizadas.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão das amostras formadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. O microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1011, utilizado neste trabalho, opera numa tensão de aceleração de 100 kV e fornece imagens de baixa resolução.

### 3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

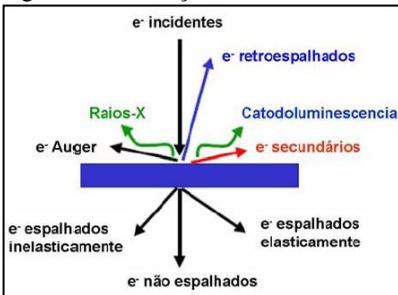
A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural, onde a interação de um feixe de elétrons focalizado sobre uma área ou microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades das amostras, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc.

O microscópio eletrônico de varredura apresenta uma coluna de alto vácuo, onde os elétrons são gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, e são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$ , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por

volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

Os sinais gerados pela interação dos elétrons com a superfície da amostra podem ser observados na Figura 15. Os elétrons acelerados pelo canhão chegam a amostra e interagem através de vários processos. Os elétrons gerados pela interação entre o feixe incidente e a amostra podem ser divididos em três tipos: elétrons retro espalhados, secundários e Auger (CASALI, 2005). Uma parcela dos elétrons que chega à amostra é refletida sem perda de energia; esses elétrons são chamados de elétrons retro espalhados. Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia (abaixo de 50 eV) formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido a interação com os elétrons primários de alta energia que incidem na superfície da amostra. Quando um elétron de uma camada interior de um átomo é arrancado por um elétron de alta energia do feixe incidente, o átomo pode retornar ao seu estado de energia original com o deslocamento de um elétron de uma camada mais externa para a camada interior vaga. Neste processo, existe liberação de energia que é acompanhada pela emissão de um fóton.

Figura 15 - Interação dos elétrons com a matéria.



Fonte: Arias (2007).

Para a formação de uma imagem são utilizados, principalmente, os elétrons secundários. A quantidade de elétrons secundários gerados na amostra em relação ao feixe incidente é proporcional ao ângulo de incidência do feixe e a normal à superfície. Os elétrons secundários são atraídos até o detector que é mantido positivamente carregado, convertidos em pulsos elétricos e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Para construir uma imagem completa da superfície, o feixe de elétrons varre a área da amostra a ser analisada. O contraste da imagem

é obtido pelo número de elétrons secundários captados pelo detector (WATT, 1997).

A análise de espectroscopia por energia dispersiva (*EDS - Energy Dispersive Spectrometry*) é uma ferramenta analítica predominante para caracterização química (ARIAS, 2007). A emissão de fóton resulta no espectro característico de raios X e é característica dos elementos que o gerou, possibilitando uma análise química do material (WATT, 1997).

No caso da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, a geração do feixe de elétrons é feita através de um canhão de emissão de campo, daí o nome FEG (*do inglês, Field Emission Gun*). Este tipo de canhão é composto por monocristal de tungstênio com uma ponta muito fina (algumas dezenas de nanômetros de diâmetro). Com a aplicação de uma diferença de potencial entre esta ponta e um eletrodo, ocorre o acúmulo de elétrons na ponta, que devido a sua dimensão passa a emitir esses elétrons que serão acelerados até a superfície da amostra. Neste caso, o feixe de elétrons tem um diâmetro bastante reduzido e pode gerar imagens com magnificação de até 650.000 vezes e resolução de 1 nm (WATT, 1997).

As análises de microscopia eletrônica de varredura, de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e de EDS dos filmes formados neste trabalho foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. O equipamento MEV JEOL JSM-6390LV utilizado neste trabalho opera numa voltagem de aceleração de 0,5 a 30 kV e permite magnificações de 25 vezes a 300000 vezes. Já as análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foram realizadas no equipamento JEOL JSM-6701F com tensão de aceleração de 0,5 a 30 kV, o qual permite magnificações entre 25 vezes e 650000 vezes.

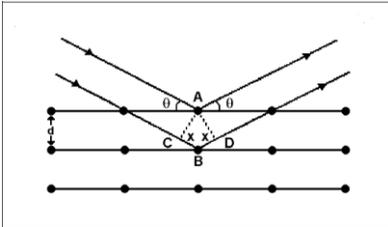
### 3.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raio X é utilizada para o estudo das propriedades dos materiais e é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural. Consiste basicamente na incidência de um feixe de raio X sobre uma amostra e da análise da intensidade do feixe difratado em função do ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra.

A difração de raio X é devida essencialmente a existência de coincidência de fase, também denominada interferência construtiva, entre duas ou mais ondas eletromagnéticas. Assim, um feixe de raio X difratado pode ser definido como um feixe composto por um grande

número de raios espalhados que se reforçam mutuamente, em condições especiais de coincidência de fase de todos os átomos pertencentes a planos paralelos. A Figura 16 ilustra o processo onde o feixe de raio X incide sobre o material cristalino formando um ângulo  $\theta$  com o plano da amostra e é espalhados.

Figura 16- Esquema da difração do feixe de raios X incidente no material cristalino.



Fonte: Silva, 2001.

O fenômeno de interferência construtiva ocorrerá quando a diferença nos comprimentos dos caminhos dos dois raios for igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta diferença de comprimento de percurso é igual à  $CB + BD$ . Se  $CB = BD = x$ , então  $n\lambda$  deve ser igual a  $2x$  para reforço, onde  $n$  é um número inteiro. Contudo,  $x = d \sin\theta$ , onde  $d$  é o espaço interplanar. Assim, a condição final de reforço verificada pela Lei de Bragg é dada pela Equação (1) (CAMPOS, 2006):

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (1)$$

O efeito do fenômeno da refração de raios X é muito pequeno e pode ser desprezado na maioria dos casos. Assim, a Lei de Bragg não considera este efeito. A difração de raios X pode ser empregada em análise química, na determinação da orientação do cristal e na determinação de tamanho de cristalitos (SILVA, 2001).

O conhecimento do comprimento de onda do raio X permite determinar os espaçamentos interplanares e identificar os planos que causam difração. Através da largura a meia altura da intensidade máxima dos picos difratados é possível estimar o tamanho médio de cristalito ( $L$ ) de um material, utilizando a equação de Scherrer (Equação 2) (CULLITY e STOCK, 2001). O tamanho de cristalito é definido como o tamanho dos micro-domínios que difratam em fase. A difração é sensível a estas unidades de difração e não ao tamanho de partícula.

Uma partícula, mesmo parecendo um cristal perfeito, pode ser composta por vários cristalitos (FERREIRA, 2006). Durante o processamento dos materiais, investigar a orientação preferencial dos cristalitos em materiais sólidos policristalinos é muito importante, uma vez que a orientação cristalográfica preferencial determina algumas propriedades específicas dos materiais (CULLITY e STOCK, 2001).

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta, \quad (2)$$

Onde  $\beta$  é a largura da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (em radianos),  $\lambda$  é comprimento de onda dos raios X,  $D$  é o tamanho do cristalito,  $k$  é uma constante dependente das condições de medida (o valor de  $k$ , usualmente utilizado pela fórmula de Scherrer, é 0,89) e  $\theta$  é o ângulo de difração (CULLITY e STOCK, 2001).

Neste trabalho, o emprego da técnica de DRX tem como finalidade a determinação da estrutura cristalina das amostras. Para isto, um difratômetro Rigaku (modelo Mini-Flex) usando como radiação incidente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), na faixa de 27 até 70 graus, foi utilizado. O equipamento opera com um potencial de 30 kV e 15 mA de corrente elétrica. A variação  $2\theta$  é empregada com um passo de 0,05 graus e passo de tempo de 1 segundo.

A estrutura dos nanocristais foi determinada comparando os difratogramas experimentais com os dados catalogados em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Os dados de DRX são utilizados também para verificar a presença de impurezas nas amostras e estimar o tamanho médio de cristalito através da equação de Scherrer.

### 3.2.4. Absorção Atômica

Espectrometria de absorção atômica, também chamada de espectrofotometria de absorção atômica, é o método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais.

Neste trabalho, essa análise foi utilizada para determinar a concentração de Zn presente no revestimento do substrato. A amostra foi preparada por digestão em ácido clorídrico seguido de diluição em água deionizada.

Nesse procedimento, uma amostra do substrato têxtil, com revestimento de ZnO e massa de 0,14 g foi imersa, sob agitação, em 2,5

mL de Ácido Clorídrico a temperatura de 50 °C. Após 90 min. a solução foi filtrada e diluída em 100 mL de água destilada. A solução resultante desse processo teve analisada a concentração de zinco

### 3.2.5. Determinação da Atividade Antimicrobiana

As análises antimicrobianas foram realizadas no Laboratório de Microbiologia da Universidade Comunitária da Região de Chapecó (UNOCHAPECÓ). Os testes de atividade antibacteriana foram conduzidos com cepas padrão de bactérias do tipo *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) (Bioscan) e *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) (Bioscan).

O teste de sensibilidade aos microrganismos permite avaliar "*in vitro*" a sensibilidade das bactérias a um determinado material antimicrobiano. Essa avaliação pode ser feita através do método de diluição: em meios sólidos ou líquidos. É uma técnica muito sensível a variações do procedimento e que exige diversas e demoradas manipulações. Em geral, o método pode ser aplicado nos seguintes estudos:

- estudo do espectro de atividade de um novo material antimicrobiano;
- estudo da sensibilidade de uma espécie bacteriana a um ou mais agentes bacterianos.

O uso desse método em meios sólidos utiliza o meio de Mueller-Hinton com pH de 7,2 a 7,4. O meio é preparado e autoclavado, sendo, em seguida, colocado em vários tubos ou placas num "banho-maria" a 50° C. No meio de cultura (cuja quantidade é padronizada) é inoculada uma suspensão constituída por um número de bactérias constante.

#### 3.2.5.1. Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido

O método de disco-difusão em meio sólido é muito utilizado e seu resultado é qualitativo. Este método é baseado na propriedade de difusão, segundo um gradiente de concentração, do agente bacteriano, que está impregnado num papel filtro, num ágar nutritivo (ágar Mueller-Hinton). A bactéria semeada não crescerá numa área concêntrica à volta da amostra que contém o agente bacteriano, em concentrações iguais ou superiores à concentração mínima inibitória. Haverá um halo de inibição

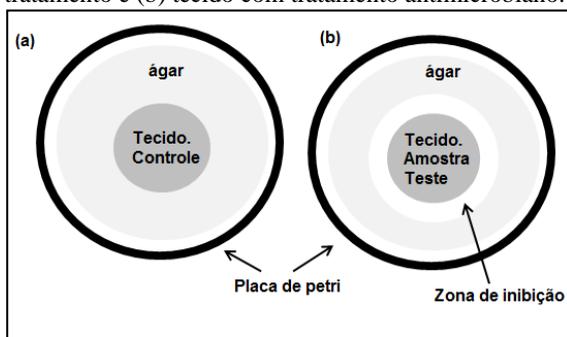
à volta da amostra, maior ou menor conforme a sensibilidade da estirpe bacteriana. Alguns fatores podem intervir nas dimensões dos halos de inibição bacteriana, tais como:

- propriedades físico-químicas do agente bacteriano: velocidade e taxa de difusão e quantidade de agente bacteriano;
- natureza do meio de cultura: composição do meio, pH e espessura do meio;
- inóculo: densidade do inóculo (deve permitir crescimento denso, mas não confluyente) e tempo de latência.

As bactérias de crescimento mais lento podem ser mais susceptíveis, porque o agente antibacteriano tem mais tempo para difundir no meio de cultivo, impedindo o crescimento da bactéria. Além disso, o halo de inibição não é proporcional à concentração do agente bacteriano.

A Figura 17 esquematiza o ensaio de disco-difusão em meio sólido. A amostra em estudo com agente antibacteriano e outra amostra controle (sem agente antibacteriano) são colocadas em contato com ágar inoculado com o microrganismo em estudo. Se existir atividade antibacteriana, uma zona de inibição do crescimento em torno da amostra ficará visível. O tamanho desta zona de inibição será fortemente influenciado pela capacidade de difusão do agente antibacteriano. A zona de inibição pode ser medida, mas não deve ser considerada como um valor quantitativo da atividade antibacteriana.

Figura 17 – Esquema de ensaio de difusão em placa de ágar. (a) Tecido sem tratamento e (b) tecido com tratamento antimicrobiano.



Fonte: o autor.

Neste trabalho, a atividade antimicrobiana avaliada através do teste de disco-difusão em meio sólido seguiu a metodologia dos testes

de sensibilidade a agentes antimicrobianos, baseado na norma NCCLS (2003).

Com o auxílio de swab de algodão estéril, a suspensão bacteriana ( $10^4$  UFC/mL) foi inoculada sobre as superfícies do ágar padrão para contagem – PCA (Kasvi). Decorridos 5 minutos, com auxílio de uma pinça estéril, amostras de tecido com diâmetros 7 mm foram depositadas sobre a superfície do ágar semeado. As placas foram incubadas em estufa bacteriológica (Quimis, mod. Q316M4) com temperatura controlada de  $35 \pm 1$  °C. Após 18 h, os halos foram medidos, utilizando uma régua métrica. Para o controle negativo, foram realizados testes microbiológicos para placas contendo amostras de tecido sem tratamento com nanopartículas de óxido de zinco e sem amostras de tecidos.

### 3.2.5.2. Teste de atividade e eficácia antimicrobiana

O teste de atividade e eficácia antimicrobiana foi avaliado a partir da interpretação da curva de sobrevivência (curva de tempo de morte) que relaciona o logaritmo do número de bactérias viáveis por  $\text{cm}^2$  ( $\log$  UFC/ $\text{cm}^2$ ) em função do tempo.

Curvas de tempo de morte são usadas para determinar a cinética de morte bacteriana “*in vitro*”, mas, geralmente, não são usadas para determinar se um agente antibacteriano é bactericida ou bacteriostático. Essa análise pode ser útil para distinguir se a morte bacteriana é dependente da concentração e/ou dependente do tempo (PANKEY e SABATH, 2015).

Neste trabalho o teste de atividade e eficácia antimicrobiana foi realizado baseado no Método Padrão Industrial Japonês (JIS Z 2801:2010). Neste método, os microrganismos foram ativados e incubados em tubos de caldo cérebro-coração - BHI (Kasvi) em estufa bacteriológica (Quimis, mod. Q316M4) com temperatura controlada de  $35 \pm 1$  °C, por 24 h. As bactérias foram transferidas para os tubos por meio de alças de semeadura estéril a partir da cultura em ágar nutriente (Kasvi). As concentrações das suspensões bacterianas ativadas foram ajustadas em solução salina estéril (0,9%) (Synth) tomando como referência a turbidez óptica determinada por um Biospectro (Biospectro, mod. SP22) e uma solução padrão de escala McFarland 0,5, com concentração bacteriana aproximada de  $10^8$  UFC/mL. Esta suspensão foi diluída e ajustada para uma concentração aproximada de  $10^4$  UFC/mL.

Nesse ensaio, alíquotas de 40  $\mu\text{L}$  da suspensão bacteriana de concentração aproximada de  $10^4$  UFC/mL foram transferidas sobre cinco amostras de tecido (0 h, 2 h, 5 h, 10 h e 24 h), de 0,7 mm x 0,7 mm, para cada tratamento, para cada microrganismo. Cobriu-se o inóculo de ensaio com lamínula de 20 mm x 20 mm e pressionou-se suavemente para baixo sobre a película de modo que o inóculo de ensaio se espalhasse para próximo das bordas. Para o controle negativo, ensaios com amostras não tratadas (controle) foram testadas nas mesmas condições. As placas foram incubadas a uma temperatura de  $35 \pm 1$  °C por  $24 \pm 1$  h.

Posteriormente, as amostras testes e controle foram colocadas dentro de sacos estéreis (Nasco). Em seguida, foi adicionado 10 mL de caldo LB 1/500 (Kasvi) e agitou-se em homogeneizador tipo Stomacher (BOIT, mod. STO1) por 120 segundos.

Para os tempos de 0 h, 2 h, 5 h, 10 h e 24 h enumerou-se as bactérias viáveis, pipetando 1 mL de cada diluição em placas de Petri estéreis. Verteu-se 15 mL de ágar padrão para contagem (PCA) e mexeu-se cuidadosamente para dispersar as bactérias. Os plaqueamentos foram realizados em duplicata. As placas foram invertidas e incubadas a  $35 \pm 1$  °C por 48 h.

Após a incubação, contou-se o número de colônias nas placas de Petri da diluição que continha de 30 a 300 colônias e o resultado foi expresso em número de bactérias viáveis recuperadas por  $\text{cm}^2$  por amostra.

A determinação do percentual de bactérias mortas durante a incubação foi obtido pela Equação (3), onde UFC é a unidade formadora de colônias.

$$\text{Morte (\%)} = (1 - [(\text{UFC}/\text{cm}^2)_{\text{tempo}} / (\text{UFC}/\text{cm}^2)_{\text{inicial}}]) \times 100 \quad (3)$$



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, os resultados obtidos com os diferentes meios reacionais (meio reacional 1 – 4) são apresentados. Além disso, mecanismos de formação *in situ* de nanoestruturas de ZnO em tecidos de algodão e da atividade antimicrobiana do óxido de zinco contra duas bactérias são propostos.

Os resultados estão agrupados conforme o meio reacional onde foi obtida a amostra analisada. A Tabela 5 apresenta um resumo dos resultados.

Tabela 6 - Resumo dos resultados.

Análises	Amostras			
	M1	M2	M3	M4
DRX	estrutura hexagonal da fase wurtzita	estrutura hexagonal da fase wurtzita.	estrutura hexagonal da fase wurtzita	estrutura hexagonal da fase wurtzita.
MEV	Revestimento heterogêneo e disperso.	Revestimento heterogêneo e mais bem distribuído	Revestimento heterogêneo e disperso.	Revestimento heterogêneo e mais bem distribuído
EDS	Presença de Zn e O nas estruturas depositadas. Aglomerado de	Presença de Zn e O nas estruturas depositadas.. Aglomerado de	Presença de Zn e O nas estruturas depositadas.. Aglomerado de	Presença de Zn e O nas estruturas depositadas.. Aglomerado de
TEM	nanoestruturas. Diâmetro aprox. 21 nm	nanoestruturas. Diâmetro aprox. 28 nm	nanoestruturas. Diâmetro aprox. 28 nm	nanoestruturas. Diâmetro aprox. 20 nm
SAED	Monocristlino	Monocristlino	Monocristlino	Monocristlino
Disco-difusão	Formou Halo de inibição.	Formou Halo de inibição.	Formou Halo de inibição.	Formou Halo de inibição.
Absorção atômica	-	-	30 mg/L de Zn	50 mg/L de Zn

Fonte: o autor

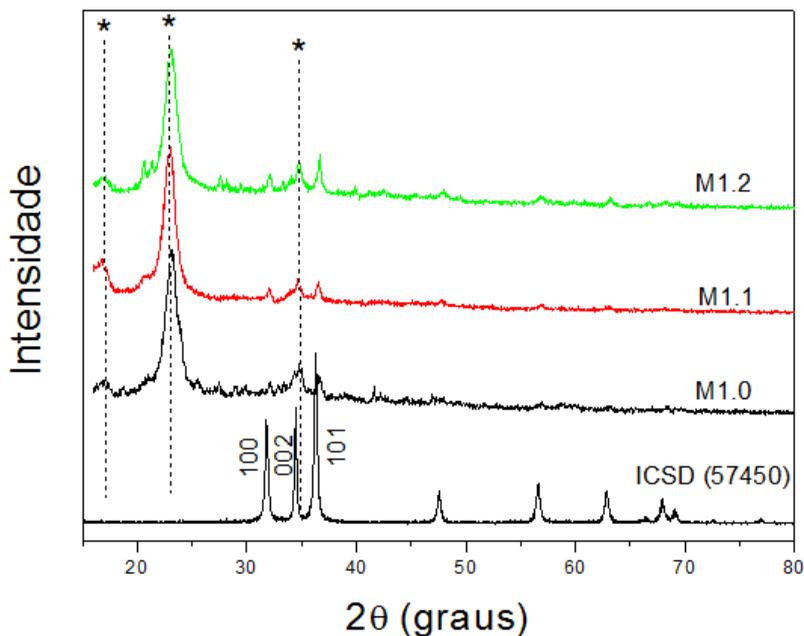
#### 4.1. MEIO REACIONAL 1

Este meio reacional foi obtido com a reação entre 0,5 M de nitrato de zinco hexahidratado e 1,0 M de hidróxido de potássio. Esse meio reacional foi preparado na temperatura de 50 °C, que foi mantida constante durante todo o experimento.

As amostras M1.0, M1.1 e M1.2 foram obtidas com a imersão do substrato têxtil no meio reacional imediatamente após a completa adição do precursor de zinco no reator (0h) e após 1h e 2h de reação, respectivamente. Estas amostras foram analisadas por DRX, MEV, EDS, MET e SAED e os resultados são mostrados abaixo. Além disso, o resultado do teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido para estas amostras de tecido tratadas também é apresentado.

A análise de difração de raio X foi realizada diretamente sobre o substrato têxtil revestido com ZnO, sem nenhuma alteração ou modificação da amostra. A Figura 18 apresenta os difratogramas das amostras M1.0, M1.1, M1.2 e do ZnO fornecido pelo banco de dados ICSD (cartão número 57450). Os difratogramas das amostras apresentam picos de difração nas posições angulares correspondentes a estrutura hexagonal da fase wurtzita do ZnO. No entanto, os três picos principais, característicos do ZnO e correspondentes aos planos cristalográficos (100), (002) e (101), não são intensos e estão quase ocultos pelo pico amorfo da celulose (34,29°). Além disso, os difratogramas das amostras apresentam picos nas posições angulares 15,80°, 23,17 e 34,29° referentes à celulose da fibra do algodão (ZHANG et al., 2013).

Figura 18 - Difratoogramas das amostras M2.0, M2.1, M2.2 e do cartão ICSD n° 57450 referente ao ZnO. A marcação \* indica a existência de picos de difração da celulose do substrato têxtil.

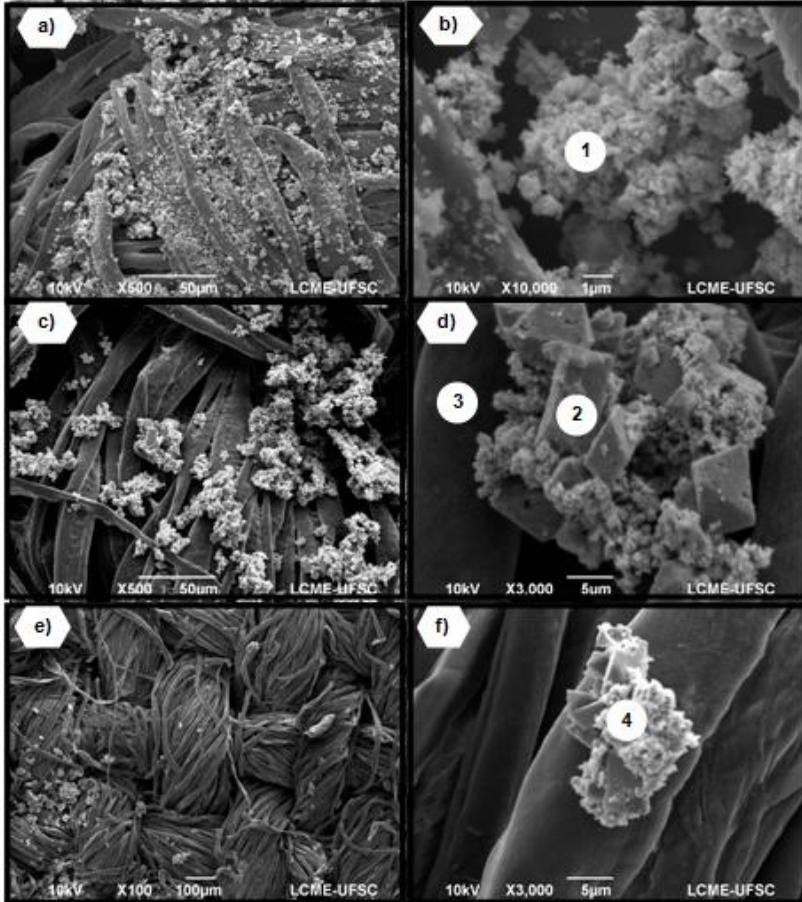


Fonte: o autor.

As imagens das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras M1.0, M1.1 e M1.2 são mostradas na Figura 19. Essa Figura apresenta duas imagens para cada uma das amostras, sendo as Figuras 19a e 19b referentes a amostra M1.0, as Figuras 19c e 19d referentes a amostra M1.1 e as Figuras 19e e 19f referentes a amostra M1.2.

As imagens revelam que nas três amostras o revestimento não recobriu a totalidade do substrato e observam-se regiões que possuem grandes aglomerados e estes são constituídos por estruturas menores com dimensões nanométricas e formato pontiagudo. Em algumas regiões também são observadas grandes estruturas com morfologias octaédricas. Assim, há, possivelmente, uma tendência preferencial de ocorrer a nucleação e o crescimento das nanoestruturas de ZnO sobre regiões do substrato onde já teriam ocorridas nucleações iniciais, resultando em aglomerados.

Figura 19- Imagens de MEV de amostra obtida com o Meio Reacional 1. Em (a) amostra M1.0 com magnificação de 500 vezes em (b) amostra M1.0 com magnificação de 10.000 vezes. Em (c) amostra M1.1 com magnificação de 500 vezes e em (d) amostra M1.1 com magnificação de 3.000 vezes. Em (e) amostra M1.2 com magnificação de 100 vezes e em (f) amostra M1.2 com magnificação de 3.000 vezes. Marcações de 1 a 4 indicam os locais onde foi realizado a análise de EDS.

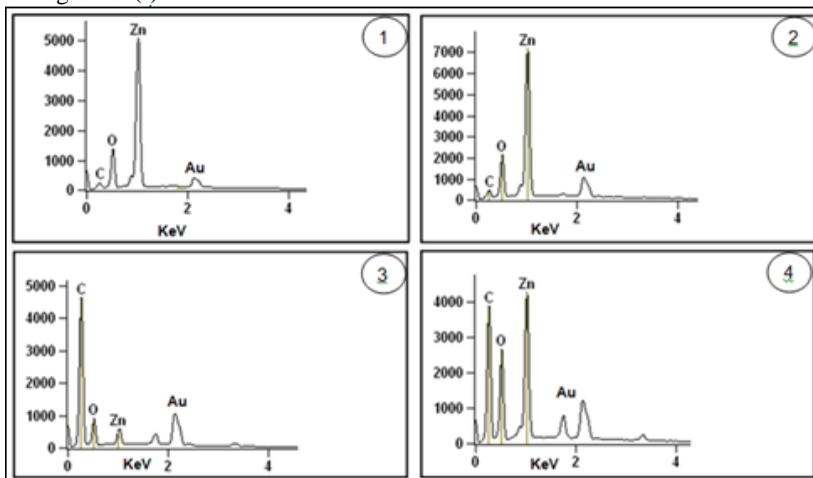


Fonte: o autor.

Na Figura 20 estão agrupadas as figuras obtidas com a análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os locais indicados na Figura 19 com os números 1, 2, 3 e 4 mostram as posições onde a análise de EDS foi realizada. As Figuras 20.1, 20.2 e 20.4 mostram a análise realizada sobre a amostra M1.0 (marcação 1 da Fig. 19b), M1.1(marcação 2 da Fig. 19d) e M1.2 (marcação 4 da Fig. 19f), respectivamente. Nas três análises, há a presença de zinco e oxigênio suficiente para atestar que o método utilizado neste experimento forma *in situ* estruturas de ZnO nucleadas e crescidas sobre os tecidos de algodão.

A Figura 20.3 mostra a análise de EDS realizada sobre a amostra M1.1 (marcação 3 da Fig. 19d) em um local onde a análise de MEV não mostra a presença de revestimento. A análise indica que há a presença de zinco provavelmente relacionado a núcleos ligados a sítios ativos da celulose do tecido de algodão.

Figura 20 - Em 1 está a análise de EDS sobre o local 1 da Figura 19(b). Em 2 está a análise de EDS sobre o local 2 da Figura 19(d). Em 3 está a análise de EDS sobre o local 3 da Figura 19(d). Em 4 está a análise de EDS sobre o local 4 da Figura 19(f).

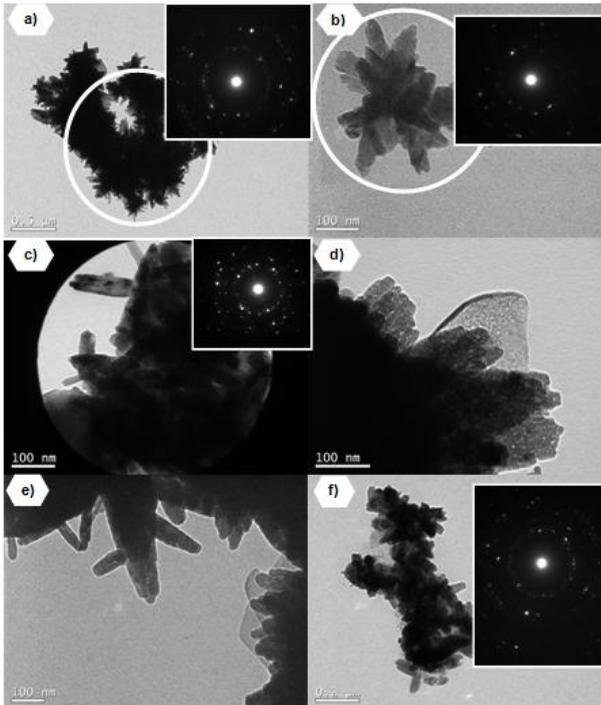


Fonte: o autor.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelou a morfologia da nanoestrutura de ZnO presente no revestimento do tecido de algodão. A Figura 21 (a-b) refere-se a amostra M1.0. Pelas imagens observa-se a predominância da morfologia do tipo bastão

cônico composto por aglomerados de estruturas menores com dimensões nanométricas (diâmetro médio de 17 nm). Observando as Figuras 21c e 21d, referente a amostra M1.1, verifica-se que as extremidades (ponta) dos bastões são compostos por feixes de bastões mais finos com diâmetro médio de 17 nm. Além disso, as imagens indicam que a morfologia do tipo placa observada é proveniente da justaposição (ligação) lateral desses bastões. As Figuras 21e e 21f, referente a amostra M1.2, mostram que a nanoestrutura que compõe os aglomerados é uma trama de cristais com morfologia do tipo bastão com diâmetro médio de 21 nm. Todas as Figuras de difração de elétrons mostradas na Figura 21 mostraram que os aglomerados são estruturas policristalinas, porém apresentam também estruturas monocristalinas.

Figura 21- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétron do material extraído da superfície do tecido por ultrassom. Em (a) e (b) tem-se a imagem do material extraído da amostra M1.0. Em (c) e (d) tem-se a imagem do material extraído da amostra M1.1. Em (e) e (f) tem-se a imagem do material extraído da amostra M1.2.



Fonte: o autor.

O teste antimicrobiano por disco-difusão realizado com as amostras têxteis tratadas (M1.0, M1.1 e M1.2) mostrou que há atividade antimicrobiana contra os dois microrganismos testados (*Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*). A Figura 22 mostra que as três amostras de tecido de algodão M1.0, M1.1 e M1.2 apresentaram halo de inibição, porém, com pequeno diâmetro. Isso pode estar relacionado a uma baixa difusão das nanoestruturas de ZnO no meio de cultivo das bactérias ou devido a pequena quantidade de material que difunde do tecido para o meio de cultivo.

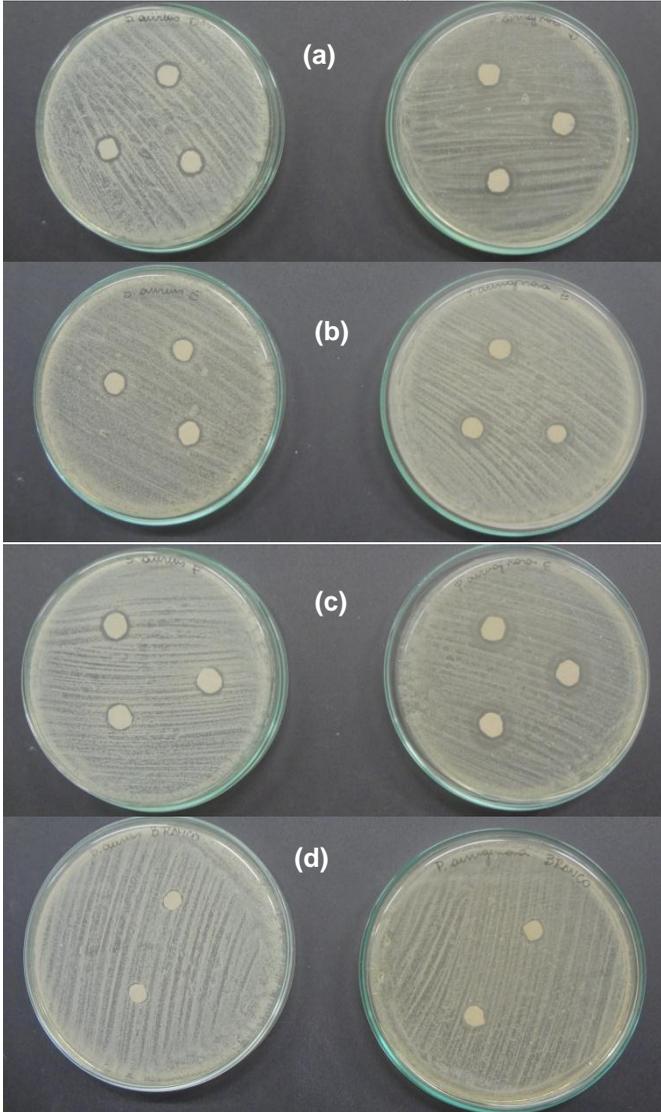
Na avaliação dos resultados da atividade antibacteriana através do teste de disco-difusão em meio sólido, as amostras M1.0, M1.1 e M1.2 apresentaram inibição bacteriana frente a espécie *P. aeruginosa* com halos de 1,4 cm, 1,5 cm e 1,4 cm, respectivamente (Tabela 5). Apresentaram, também, inibição bacteriana contra *S. aureus* com halos de inibição respectivamente iguais a 1,6 cm, 1,2 cm e 1,3 cm. A Figura 22 mostra a fotografia do halo de inibição frente às espécies *S. aureus*, à esquerda, e *P. aeruginosa*, à direita. Nas Figuras 22a, 22b e 22c são mostrados os halos de inibição das amostras de tecido tratadas M1.0, M1.1 e M1.2, respectivamente. Não é identificado halo de inibição quando o teste é realizado com o tecido sem revestimento, identificado como branco (Fig. 22d).

Tabela 7 - Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido.

Microrganismos	Amostras (halo em cm)			
	M1.0	M1.1	M1.2	BRANCO
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,0
<i>Staphylococcus aureus</i>	1,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,0

Fonte: o autor.

Figura 22 – Fotografia do halo de inibição frente às espécies *S. aureus*, à esquerda, e *P. aeruginosa*, à direita. Em 22(a) é mostrado a amostra M1.0, em 20(b) a amostra M1.1 e em 22(c) a amostra M1.2. Em 22(d) o branco. A foto da esquerda mostra o meio no qual foi cultivado *Staphylococcus aureus* e na foto da direita a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*.



Fonte: o autor.

## 4.2. MEIO REACIONAL 2

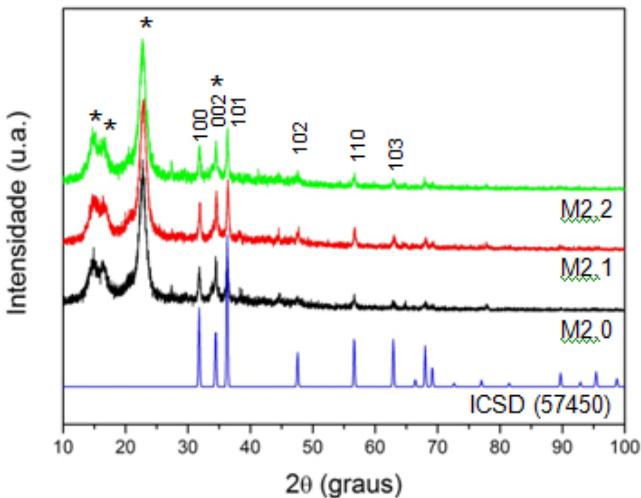
Este meio reacional foi formado pela reação entre 0,5 M de nitrato de zinco hexahidratado e 1,0 M de hidróxido de potássio. Esse meio reacional foi preparado na temperatura de 90 °C e essa temperatura foi mantida constante durante todo o experimento.

As amostras de tecido de algodão M2.0, M2.1 e M2.2, obtidas com a imersão do substrato no meio reacional quando transcorrido o tempo de reação de 0h, 1h e 2h, respectivamente, foram analisadas por DRX, MEV, EDS, MET e SAED. Além disso, é apresentado o resultado do teste de atividade antimicrobiana destas amostras por disco-difusão em meio sólido.

A análise de difração de raio X foi realizada diretamente sobre o substrato têxtil revestido com ZnO sem nenhuma alteração ou modificação da amostra. A Figura 23 apresenta os difratogramas das amostras M2.0, M2.1, M2.2 e do ZnO fornecido pelo banco de dados ICSD (cartão número 57450). Os difratogramas das amostras apresentam picos de difração nas posições angulares correspondentes a estrutura hexagonal da fase wurtzita do ZnO. Além disso, os difratogramas das amostras apresentam picos nas posições angulares 14,89°, 15,80°, 23,17 e 34,29° que são referentes à celulose da fibra do algodão (ZHANG et al., 2013).

Os tamanhos médios de cristalito calculados pela equação de Sherrer, das amostras M2.0, M2.1 e M2.2 são aproximadamente iguais a 25 nm, 24 nm e 27 nm, respectivamente.

Figura 23- Difratomogramas das amostras M2.0, M2.1, M2.2 e do cartão ICSD n° 57450 referente ao ZnO. A marcação \* indica a existência de picos de difração da celulose do substrato têxtil.



Fonte: o autor.

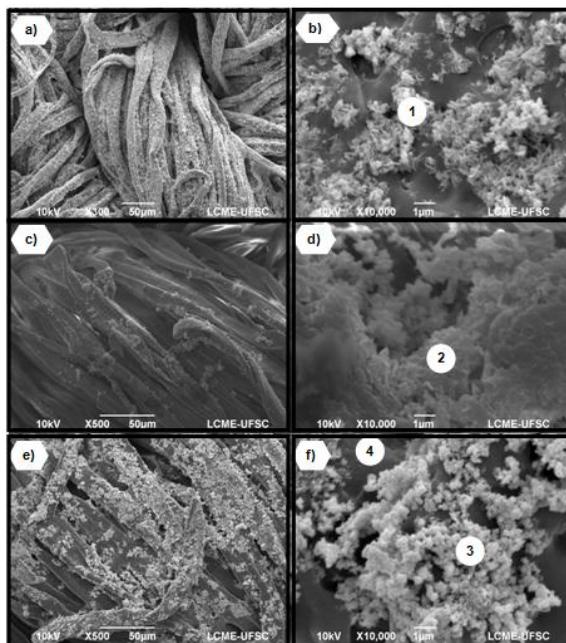
As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras têxteis revestidas com ZnO são mostradas na Figura 24. Para cada uma das amostras são apresentadas duas imagens, sendo as Figuras 24a e 24b referentes a amostra M2.0, as Figuras 24c e 24d referentes a amostra M2.1 e as Figuras 24e e 24f referentes a amostra M2.2. O uso deste meio reacional para produzir o revestimento de ZnO parece gerar diferentes características morfológicas do material depositado sobre o substrato. A amostra M2.0 (Fig. 24 a-b) apresenta cristais aglomerados ou individuais com morfologias do tipo lâminas dispostas transversalmente à superfície da fibra, além de formas pontiagudas. As imagens da amostra M2.1 (Fig. 24 c-d) mostram um formato de lâminas empilhadas longitudinalmente em relação à superfície da fibra. Já a amostra M2.2 (Fig. 24 e-f) apresenta aglomerados de partículas pequenas, aparentemente arredondadas. De modo geral, o revestimento sobre o tecido de algodão tratado no meio reacional 2 aparenta formar depósitos mais espessos e mais bem distribuídos na superfície da fibra.

A composição química do tecido revestido com nanoestruturas de ZnO no meio reacional 2 foi analisada por EDS. Na Figura 25 estão agrupadas as Figuras obtidas com a análise de espectroscopia por energia dispersiva. Os locais indicados na Figura 24 com os números 1,

2, 3 e 4 mostram as posições onde a análise foi realizada. As Figuras 25.1, 25.2 e 25.3 mostram a análise realizada sobre a amostra M2.0 (marcação 1 da Fig. 24b), M2.1 (marcação 2 da Fig. 24d) e M2.2 (marcação 3 da Fig. 24f), respectivamente. Nas três análises há contagem de zinco e oxigênio, o que indica que o método utilizado neste experimento forma a estrutura do óxido de zinco nos substratos de algodão.

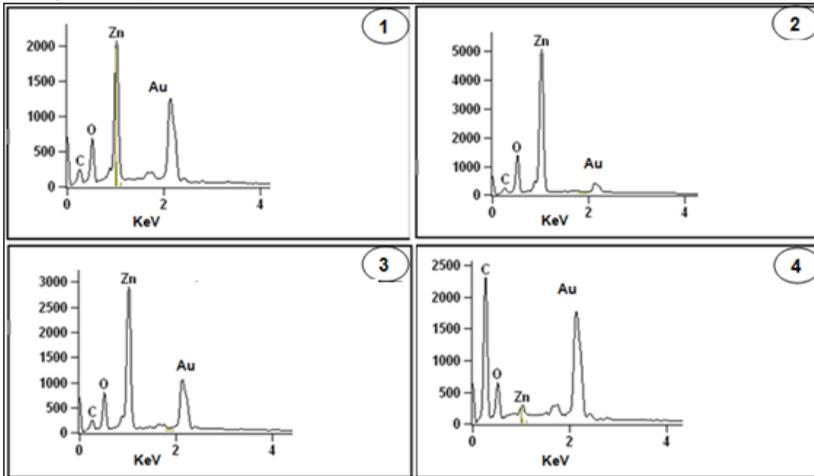
A Figura 25.4 mostra a análise de EDS realizada sobre a amostra M2.2 (marcação 4 da Fig. 24d) em um local onde a análise de MEV não mostra a presença de revestimento. A análise também indicou a presença de zinco, provavelmente ligado a sítios ativos da celulose do tecido de algodão tratado.

Figura 24- Imagens de microscopia eletrônica de varredura Meio Reacional 2. Em (a) amostra M2.0 com magnificação de 500 vezes em (b) amostra M2.0 com magnificação de 10.000 vezes. Em (c) amostra M2.1 com magnificação de 500 vezes e em (d) amostra M2.1 com magnificação de 10.000 vezes. Em (e) amostra M2.2 com magnificação de 100 vezes e em (f) amostra M2.2 com magnificação de 10.000 vezes. Marcações de 1 a 4 indicam os locais onde foi realizado a análise de EDS.



Fonte: o autor.

Figura 25 - Em 1 está a análise de EDS sobre o local 1 da Figura 22(b). Em 2 está a análise de EDS sobre o local 2 da Figura 24(d). Em 3 está a análise de EDS sobre o local 3 da Figura 24(f). Em 4 está a análise de EDS sobre o local 4 da Figura 24(f).



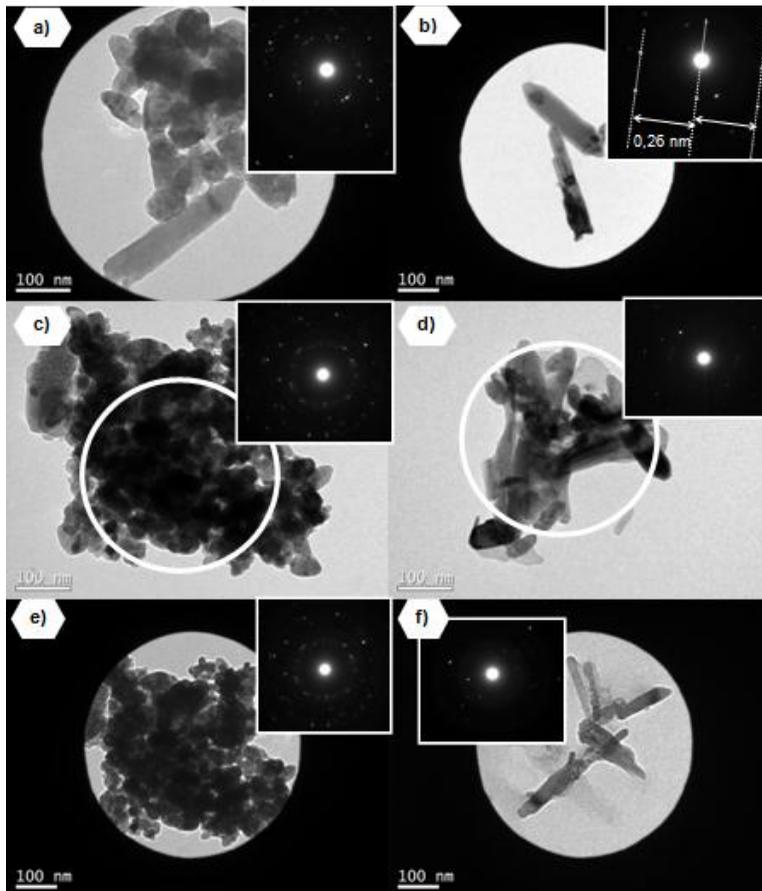
Fonte: o autor.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 26) revelou morfologias do tipo placa, estruturas arredondadas e do tipo bastão. As Figuras 26a e 26b se referem a amostra M2.0 e através dessas imagens observa-se predominância de morfologias arredondadas e do tipo bastão com dimensões nanométricas. A Figura de difração de elétrons observada na Figura 26a mostra que o aglomerado é formado por uma estrutura monocristalina. A Figura de difração de elétrons mostrada na Figura 26b indica que o bastão é monocristalino com distância interplanar de 0,26 nm.

As imagens de MET das amostras M2.1 e M2.2 mostram aglomerados de nanoestruturas, similares aos observados para a amostra M2.0. A Figura de difração de elétrons mostra que este aglomerado é formado por estruturas monocristalinas.

Os tamanhos médio das partículas, retirados das imagens de MET, do ZnO formado nas amostras M2.0, M2.1 e M2.2 são, aproximadamente, iguais a 30 nm, 20 nm e 29 nm, respectivamente. Esses valores estão em acordo com os dados obtidos pela equação de Sherrer (25 nm, 24 nm e 27 nm, respectivamente).

Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons do material extraído da superfície do tecido por ultrassom. Em (a) e (b) tem-se a imagem do material extraído da amostra M2.0. Em (c) e (d) tem-se a imagem do material extraído da amostra M2.1. Em (e) e (f) tem-se a imagem do material extraído da amostra M2.2.



Fonte: o autor.

Assim, a observação das imagens de MEV e MET sugere que as amostras de ZnO formadas no tecido de algodão a partir do meio reacional 2 possuem, predominantemente, o formato bastão e estruturas arredondadas.

Na avaliação dos resultados da atividade antibacteriana através do teste de disco-difusão em meio sólido, as amostras de tecido M2.0, M2.1 e M2.2 apresentaram inibição bacteriana frente a espécie *P. aeruginosa*

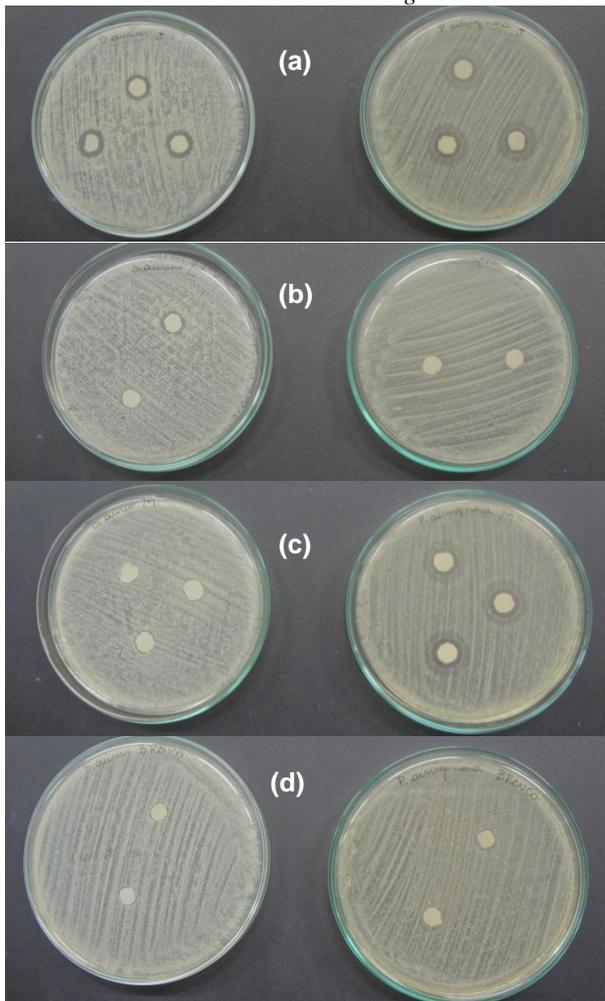
e *S. aureus* com halos de inibição mostrados na Tabela 6. A Figura 27 mostra a fotografia do halo de inibição frente às espécies *S. aureus*, à esquerda, e *P. aeruginosa*, à direita. Na Figura 27(a-c) é mostrado o halo de inibição das amostras de tecido M2.0, M2.1 e M2.2, respectivamente. Para o tecido sem revestimento (branco) nenhum halo de inibição foi identificado.

Tabela 8 - Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido.

Microrganismos	Amostras (halo em cm)			
	M2.0	M2.1	M2.2	BRANCO
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,0 ± 0,1	0,0
<i>Staphylococcus aureus</i>	1,6 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,0

Fonte: o autor.

Figura 27 - Fotografia do halo de inibição frente às espécies *S. aureus*, à esquerda, e *P. aeruginosa*, à direita. Em 27(a) é mostrada a amostra M2.0, em 27(b) a amostra M2.1 e em 27(c) a amostra M2.2. Em 27(d) o branco. A foto da esquerda mostra o meio no qual foi cultivado *Staphylococcus aureus* e na foto da direita a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*.



Fonte: o autor.

### 4.3. MEIO REACIONAL 3

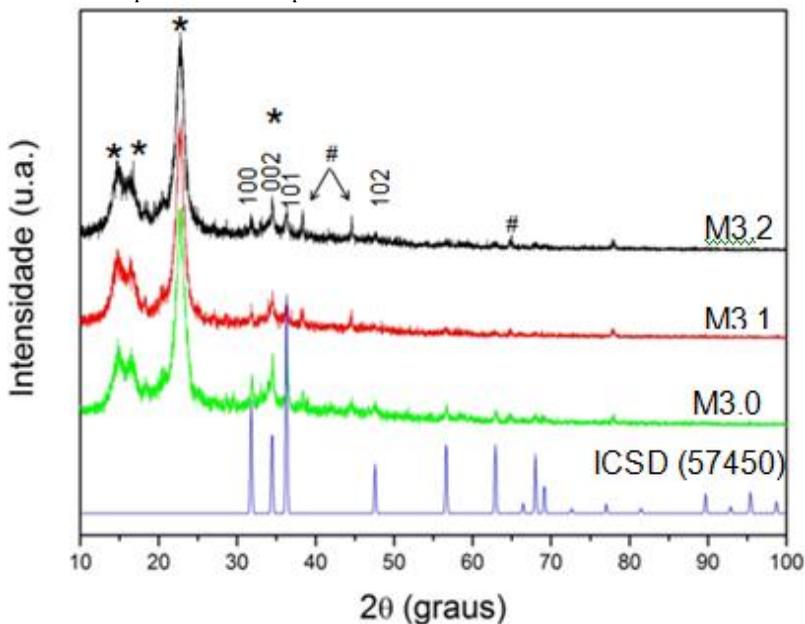
Este meio reacional foi obtido pela reação soloquímica entre 0,7 M de nitrato de zinco hexahidratado e 1,0 M de hidróxido de potássio. Esse meio reacional foi preparado na temperatura de 50 °C, que foi mantida constante durante todo o experimento.

As amostras M3.0, M3.1 e M3.2, obtidas com a imersão do substrato no meio reacional após 0 h, 1 h e 2 h, respectivamente, foram analisadas por DRX, MEV, EDS, MET e SAED. Além disso, é apresentado o resultado do teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido para os tecidos de algodão tratados.

A análise de difração de raio X foi realizada diretamente sobre o substrato têxtil revestido com ZnO, sem nenhuma alteração ou modificação da amostra. A Figura 28 apresenta os difratogramas das amostras M3.0, M3.1, M3.2 e do ZnO fornecido pelo banco de dados ICSD (cartão número 57450). Os difratogramas das amostras apresentam picos de difração nas posições angulares correspondentes a estrutura hexagonal da fase wurtzita do ZnO. No entanto, os três picos principais, característicos do ZnO e correspondentes aos planos cristalográficos (100), (002) e (101), não são intensos e estão quase ocultos pelo pico amorfo da celulose (34,29°). Além disso, os difratogramas das amostras apresentam picos nas posições angulares 14,89°, 15,80°, 23,17° e 34,29° referentes à celulose da fibra do algodão (ZHANG et al., 2013). Os picos identificados pelo símbolo (#) nas posições angulares 38,28°, 44,85° e 64,77° indicam a presença de alumínio devido ao porta-amostra utilizado para a realização da análise de DRX.

Os tamanhos médios de cristalito calculados pela equação de Sherrer das amostras M3.0, M3.1 e M3.2 são aproximadamente iguais a 26 nm, 31 nm e 24 nm, respectivamente.

Figura 28 - Difratogramas das amostras M3.0, M3.1, M3.2 e do cartão ICSD n° 57450 referente ao ZnO. A marcação (\*) indica existência de picos característicos da celulose do substrato têxtil. A marcação (#) indica a presença de alumínio proveniente do porta-amostra do DRX.



Fonte: o autor.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras têxteis revestidas com ZnO são mostradas na Figura 29. Para cada uma das amostras são apresentadas duas imagens, sendo as Figuras 29a e 29b referentes a amostra de tecido M3.0, as Figuras 29c e 29d referentes a amostra de tecido M3.1 e as Figuras 29e e 29f referentes a amostra de tecido M3.2. As três amostras apresentam morfologias similares e características semelhantes quanto à dispersão no substrato têxtil e a formação de aglomerados. Nas imagens é possível identificar as morfologias do tipo placa e bastões cônicos. Além disso, grandes placas micrométricas podem ser visualizadas em meio aos aglomerados.

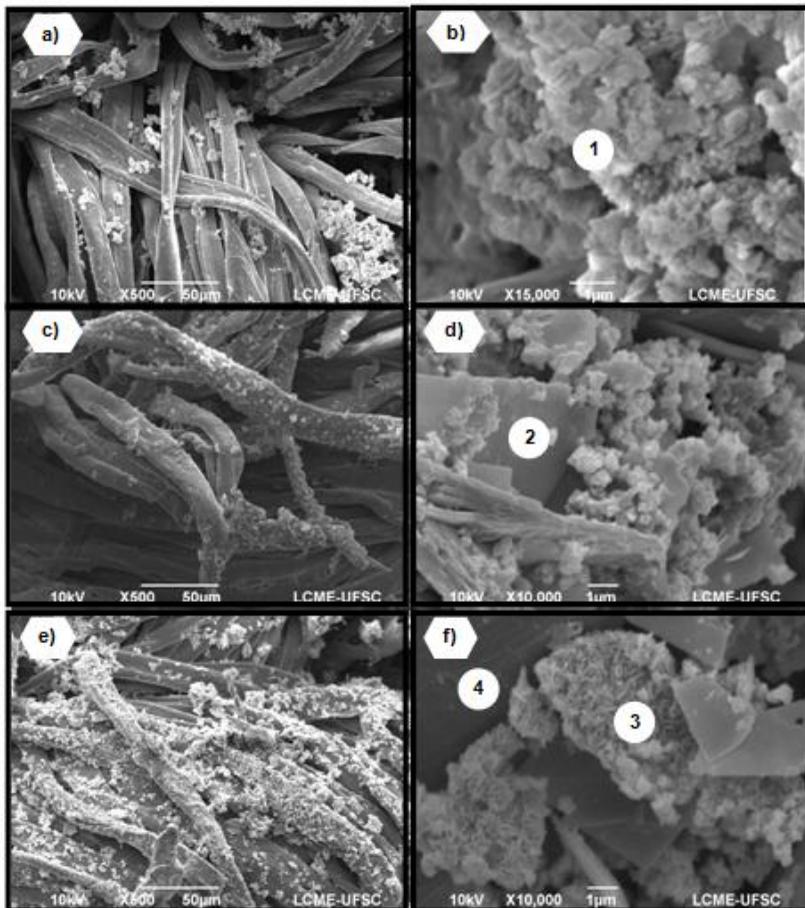
A composição química do tecido revestido com nanoestruturas de ZnO é analisada por EDS. Na Figura 30 estão agrupadas as Figuras obtidas com a análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) dos tecidos tratados. Os locais indicados na Figura 29 com os números 1, 2, 3 e 4 mostram as posições em que a análise foi realizada. As Figuras 30.1, 30.2 e 30.3 mostram a análise realizada sobre a amostra

M3.0 (marcação 1 da Fig. 29b), M3.1 (marcação 2 da Fig. 29d) e M3.2 (marcação 3 da Fig. 29f), respectivamente. Nas três análises há a presença de zinco e oxigênio, indicando que o método utilizado neste trabalho é satisfatório para a formação *in situ* de ZnO em tecido de algodão.

A Figura 30.4 mostra a análise de EDS realizada sobre a amostra M3.2 (marcação 4 da Fig. 29d) em um local do substrato têxtil onde a análise de MEV não mostra a presença de revestimento. A análise de EDS, por sua vez, indica a presença de zinco também nesta região do tecido de algodão.

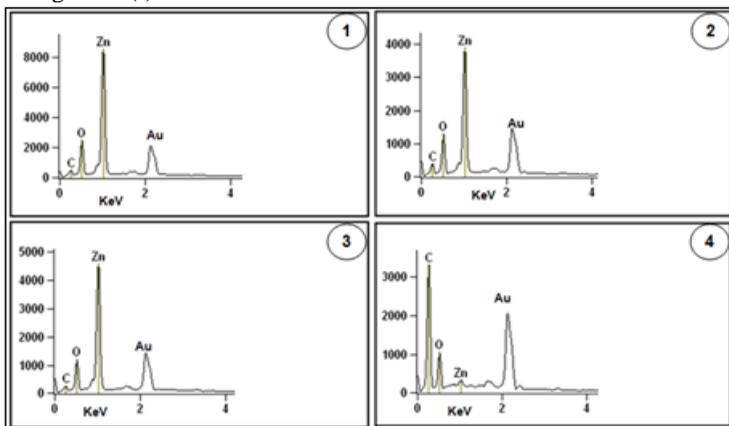
A análise de absorção atômica, realizada em uma alíquota de 0,14 g de substrato têxtil revestido com ZnO, mostrou concentração de Zn de 30 mg/L.

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura Meio Reacional 3. Em (a) amostra M3.0 com magnificação de 500 vezes; em (b) amostra M2.0 com magnificação de 15.000 vezes. Em (c) amostra M3.1 com magnificação de 500 vezes e em (d) amostra M3.1 com magnificação de 10.000 vezes. Em (e) amostra M3.2 com magnificação de 100 vezes e em (f) amostra M3.2 com magnificação de 10.000 vezes. Marcações de 1 a 4 indicam os locais onde foi realizado a análise de EDS.



Fonte: o autor.

Figura 30 - Em 1 está a análise de EDS sobre o local 1 da Figura 29(b). Em 2 está a análise de EDS sobre o local 2 da Figura 29(d). Em 3 está a análise de EDS sobre o local 3 da Figura 29(f). Em 4 está a análise de EDS sobre o local 4 da Figura 29(f).



Fonte: o autor.

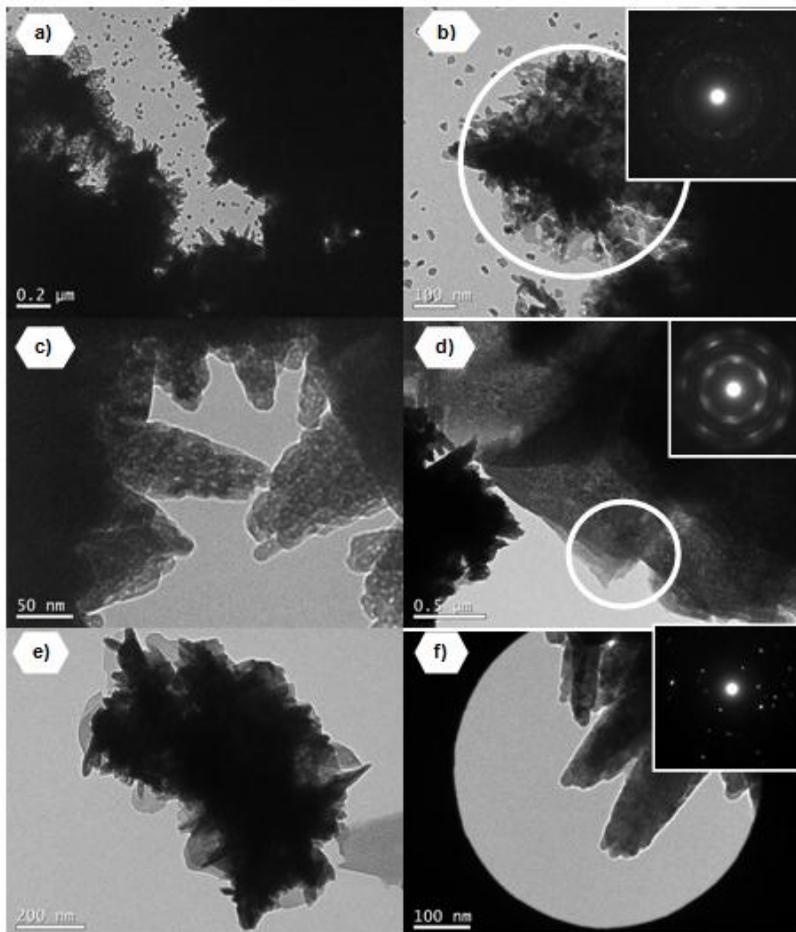
A análise por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de tecido tratadas (Figura 31) revelou que, além da morfologia do tipo placa, há também feixes de nanobastões. Além disso, as Figuras 31a e 31b mostram que a amostra M3.0 possui nanoestruturas muito menores dispersas na proximidade dos aglomerados e que, possivelmente, podem ser provenientes de estruturas maiores com formato de bastões.

Os tamanhos médios das partículas obtidos a partir das imagens de MET do ZnO extraído das amostras M3.0, M3.1 e M3.2 são, aproximadamente, iguais a 20 nm, 28 nm e 29 nm, respectivamente. Esses valores estão muito próximos aos calculados pela equação de Sherrer para estas amostras (26 nm, 31 nm e 24 nm, respectivamente).

A cristalinidade das estruturas dos aglomerados e das placas foi investigada usando MET. Nas Figuras 31b, 31d e 31f a área delimitada foi a região onde a difração de elétrons foi realizada. Na Figura 31b, as imagens de MET indicam que pequenas nanoestruturas se desprendem dos aglomerados, e como resultado da difração de elétrons nessa região tem-se a indicação de que o material é policristalino. Além disso, devido à largura dos anéis de difração, o material pode apresentar menor cristalinidade, o que pode influenciar na desagregação do aglomerado em partículas menores. A análise de difração de elétrons mostrada na Figura 31d sobre as placas de ZnO indica que as nanoestruturas possuem estrutura monocristalina. A análise de difração de elétrons

mostrada na Figura 31f sobre o feixe de bastões de ZnO mostra que esta nanoestrutura também é formada por monocristais.

Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétron do material extraído da superfície do tecido por ultrassom. Em (a) e (b) tem-se a imagem do material extraído da amostra M3.0. Em (c) e (d) tem-se a imagem do material extraído da amostra M3.1. Em (e) e (f) tem-se a imagem do material extraído da amostra M3.2.



Fonte: o autor.

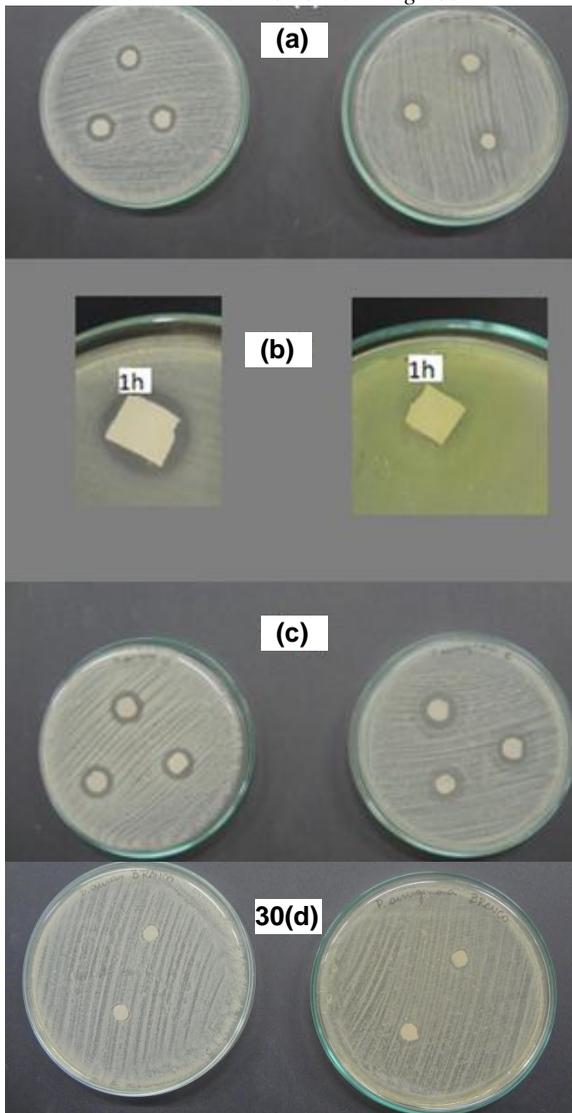
Na avaliação dos resultados da atividade antibacteriana através do teste de disco-difusão em meio sólido, as amostras de tecido M3.0, M3.1 e M3.2 apresentaram inibição bacteriana frente a espécie *P. aeruginosa* e *S. aureus* com halos de inibição mostrados na Tabela 7. A Figura 32 mostra a fotografia do halo de inibição frente às espécies *S. aureus*, à esquerda, e *P. aeruginosa*, à direita. Na Figura 32 (a-c) são mostrados as amostras de tecido M3.0, M3.1 e M3.2, respectivamente. Nesta análise, nenhum halo de inibição foi observado para o tecido sem tratamento (Fig. 32d) com nanoestruturas de ZnO (branco).

Tabela 9 - Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido.

Microrganismos	Amostras (halo em cm)			
	M3.0	M3.1	M3.2	BRANCO
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,0
<i>Staphylococcus aureus</i>	1,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,0

Fonte: o autor.

Figura 32 - Fotografia do halo de inibição frente às espécies *S. aureus*, à esquerda, e *P. aeruginosa*, à direita. Em 32(a) é mostrada a amostra M3.0, em 32(b) a amostra M3.1 e em 32(c) a amostra M3.2. Em 32(d) o branco. A foto da esquerda mostra o meio no qual foi cultivado *Staphylococcus aureus* e na foto da direita a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*.



Fonte: o autor.

#### 4.4. MEIO REACIONAL 4

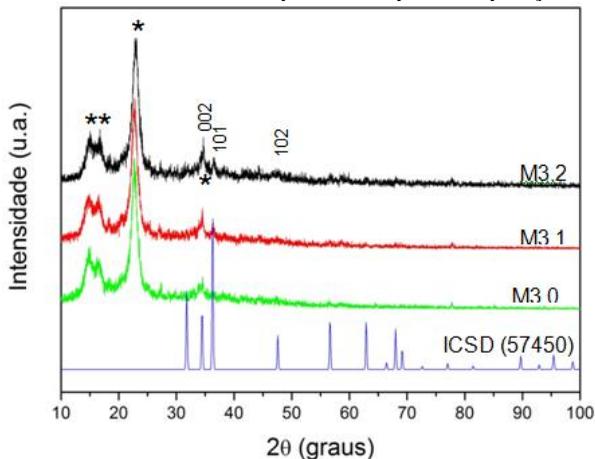
O meio reacional 4 foi formado a partir da reação soloquímica entre 0,7 M de nitrato de zinco hexahidratado e 1,0 M de hidróxido de potássio. Esse meio reacional foi preparado na temperatura de 90 °C, que foi mantida constante durante todo o experimento.

As amostras M4.0, M4.1 e M4.2, obtidas com a imersão do substrato no meio reacional imediatamente após a completa adição do precursor de zinco no reator contendo a solução alcalina aquecida (0 h) e após 1 h e 2 h de reação, respectivamente, foram analisadas por DRX, MEV, EDS, MET e SAED. Além disso, o resultado do teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido destas amostras de tecidos tratadas também é apresentado.

A análise de difração de raio X foi realizada diretamente sobre o substrato têxtil revestido com ZnO, sem nenhuma alteração ou modificação da amostra. A Figura 33 apresenta os difratogramas das amostras M4.0, M4.1, M4.2 e do ZnO fornecido pelo banco de dados ICSD (cartão número 57450). Os difratogramas das amostras de tecido M4.0, M4.1 e M4.2 apresentam picos de difração nas posições angulares correspondentes a estrutura hexagonal da fase wurtzita do ZnO. Nestes difratogramas, apenas dois picos correspondentes aos planos cristalográficos (002) e (101) do ZnO, foram identificados, os quais estão quase ocultos pelo pico amorfo da celulose (34,29°). Os difratogramas das amostras apresentam, ainda, os picos nas posições angulares 14,89°, 15,80°, 23,17 e 34,29° que são referentes à celulose da fibra do algodão (ZHANG et al., 2013). Nestes difratogramas, não há indícios de outros picos de difração que possam indicar a formação de fase de outros materiais, tais como o hidróxido de zinco, ou impurezas.

Os tamanhos médios de cristalito calculados pela equação de Sherrer, das amostras M4.0, M4.1 e M4.2 ficaram em torno de 16 nm, 48 nm e 47 nm, respectivamente.

Figura 33 - Difratogramas das amostras M4.0, M4.1, M4.2 e do cartão ICSD n° 57450 referente ao ZnO é apresentado para comparação.



Fonte: o autor.

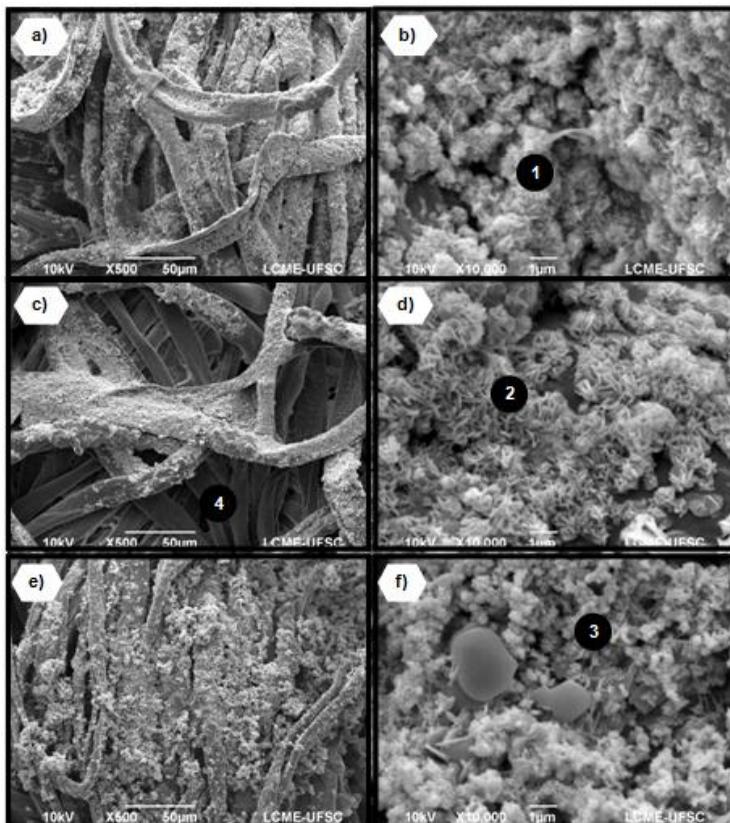
As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras têxteis revestidas com ZnO são mostradas na Figura 34. Para cada uma das amostras são apresentadas duas imagens, sendo as Figuras 34a e 34b referentes a amostra de tecido M4.0, as Figuras 34c e 34d referentes a amostra M4.1 e as Figuras 34e e 34f referentes a amostra M4.2. As três amostras de tecido apresentam um revestimento de ZnO sobre as fibras da celulose com morfologia de placas e lâminas. Estruturas maiores também são observadas nas imagens de MEV, as quais aparecem com maior frequência na amostra de tecido M4.2.

A composição química do tecido revestido com nanoestruturas de ZnO foi analisada por EDS. Na Figura 35 estão agrupadas as figuras obtidas com a análise de espectroscopia por energia dispersiva dos tecidos tratados. Os locais indicados na Figura 34 com os números 1, 2, 3 e 4 mostram as posições onde a análise de EDS foi realizada. As Figuras 35.1, 35.2 e 35.3 apresentam a análise realizada sobre a amostra M4.0 (marcação 1 da Fig. 34b), M4.1 (marcação 2 da Fig. 34d) e M4.2 (marcação 3 da Fig. 34f), respectivamente. Nas três análises, há contagem de zinco e oxigênio, indicando que o método soloquímico proposto neste trabalho é apropriado para o revestimento de tecido de algodão com nanoestruturas de ZnO.

A análise de absorção atômica, realizada em uma alíquota de 0,14 g de substrato têxtil revestido com ZnO, mostrou concentração de Zn de 50 mg/L.

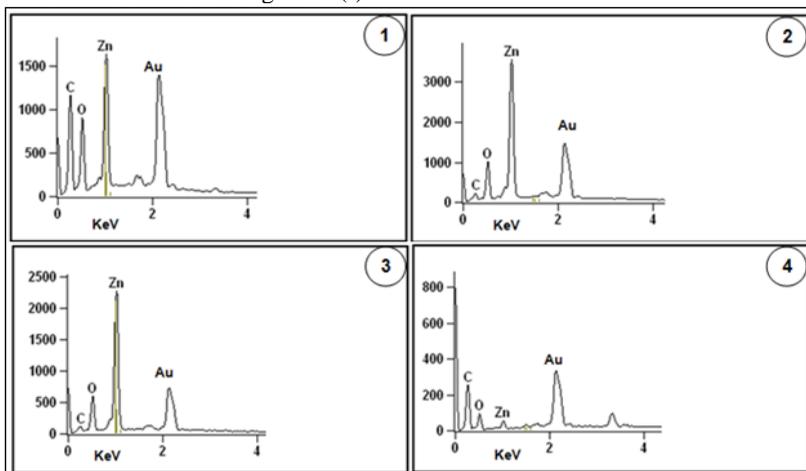
A Figura 35.4 mostra a análise de EDS realizada sobre a amostra M1.1 (marcação 4 da Fig. 34c) em um local onde a análise de MEV não mostra a presença de revestimento. Já a análise de EDS indica que há a presença de zinco também nesta região do tecido.

Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura Meio Reacional 3. Em (a) amostra M4.0 com magnificação de 500 vezes; em (b) amostra M2.0 com magnificação de 10.000 vezes. Em (c) amostra M4.1 com magnificação de 500 vezes e em (d) amostra M4.1 com magnificação de 10.000 vezes. Em (e) amostra M4.2 com magnificação de 100 vezes e em (f) amostra M4.2 com magnificação de 10.000 vezes. Marcações de 1 a 4 indicam os locais onde foi realizado a análise de EDS.



Fonte: o autor.

Figura 35 - Em 1 está a análise de EDS sobre o local 1 da Figura 34(b). Em 2 está a análise de EDS sobre o local 2 da Figura 34(d). Em 3 está a análise de EDS sobre o local 3 da Figura 34(f).



Fonte: o autor.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 36) das amostras de tecido M4.0, M4.1 e M4.2 revelou que, além das morfologias do tipo placa e lâmina, há também feixes de nanobastões, blocos, cubos e partículas arredondadas. Além disso, as Figuras 36b e 36c mostram que a amostra M4.0 possui nanoestruturas muito menores dispersas na proximidade dos aglomerados, as quais podem ser provenientes de estruturas maiores.

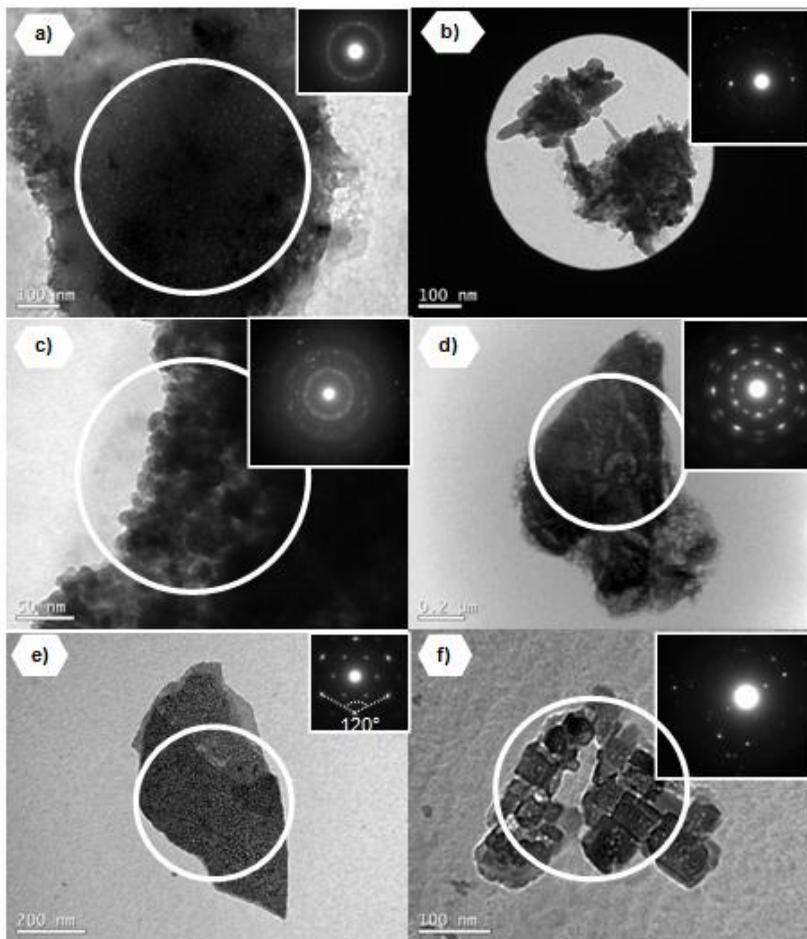
As imagens de MET revelaram que muitas das estruturas observadas possuem dimensões nanométricas. Os tamanhos médios das partículas do ZnO extraído das amostras M4.0, M4.1 e M4.2, obtidos a partir das imagens de MET, foram aproximadamente iguais a 20 nm, 16 nm e 27 nm, respectivamente.

As nanoestruturas arredondadas, observadas na Figura 34c, compõem grandes aglomerados. A análise de difração de elétrons realizada nessa região revela que há material policristalino, indicado pelos anéis concêntricos, além de material amorfo (indicado pela presença de anéis largos). Este resultado também foi encontrado ao se analisar o fragmento mostrado na Figura 36a.

A imagem TEM mostrada na Figura 36b mostra um agregado composto por pequenas partículas arredondadas e bastões. A difração de elétrons desse grupo de nanoestruturas indica que o mesmo possui

estrutura policristalina. O mesmo resultado foi verificado para o aglomerado de partículas com morfologia do tipo cubo, observado na Figura 36f. Nesse caso, a difração de elétrons também indica a formação da estrutura de um monocristal.

Figura 36- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons do material extraído da superfície do tecido por ultrassom. Em (a) e (b) tem-se a imagem do material extraído da amostra M4.0. Em (c) e (d) tem-se a imagem do material extraído da amostra M4.1. Em (e) e (f) tem-se a imagem do material extraído da amostra M4.2.



Fonte: o autor.

A Figura 36d mostra um fragmento com forma de placa, possivelmente proveniente de uma das placas observadas na imagem de MEV (Figura 34d). A difração de elétrons indicada na Figura 36d revela que o material obtido possui uma estrutura hexagonal. Estruturas desse tipo também foram observadas na amostra M3.1 (Figura 31d).

A difração de elétrons do fragmento mostrado na Figura 36e é característica de um monocristal com estrutura hexagonal. Esse fragmento é proveniente da amostra M4.2 e parece ser resultado da clivagem de uma placa maior pela ação do banho de ultrassom usado para extração do material ZnO das amostras de tecido tratadas.

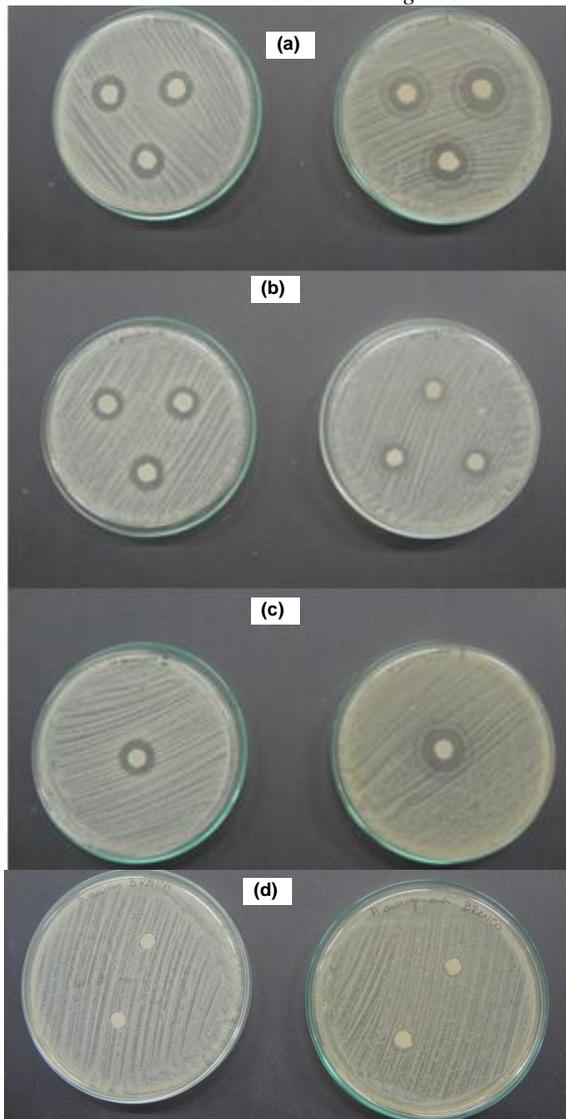
Na avaliação dos resultados da atividade antibacteriana através do teste de disco-difusão em meio sólido, as amostras de tecido M4.0, M4.1 e M4.2 apresentaram inibição bacteriana frente a espécie *P. aeruginosa* e *S. aureus* com halos de inibição mostrados na Tabela 8. A Figura 37 mostra a fotografia do halo de inibição frente às espécies *S. aureus*, à esquerda, e *P. aeruginosa*, à direita. Na Figura 357(a-c) é mostrado o halo de inibição das amostras de tecido tratadas M4.0, M4.1 e M4.2. Para o tecido não tratado (branco), não há identificação de halo de inibição para ambas as bactérias analisadas (Fig. 37d).

Tabela 10 - Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido.

Microrganismos	Amostras (halo em cm)			
	M4.0	M4.1	M4.2	BRANCO
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1,8 ± 0,2	2,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	0,0
<i>Staphylococcus aureus</i>	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1	0,0

Fonte: o autor.

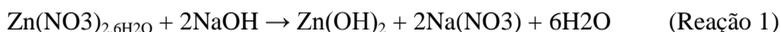
Figura 37 - Fotografia do halo de inibição frente às espécies *S. aureus*, à esquerda, e *P. aeruginosa*, à direita. Em 37(a) é mostrada a amostra M4.0, em 37(b) a amostra M4.1 e em 37(c) a amostra M4.2. Em 37(d) o branco. A foto da esquerda mostra o meio no qual foi cultivado *Staphylococcus aureus* e na foto da direita a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*.



Fonte: o autor.

#### 4.5. MECANISMO DE FORMAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ZnO NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE ALGODÃO

Os procedimentos experimentais para formação dos meios reacionais deste trabalho envolveram a adição lenta do precursor de zinco na solução alcalina aquecida em 50 °C e 90 °C. Durante a adição do precursor dá-se início as primeiras reações de formação dos monômeros (reações 1 e 2) que, por sua vez, irão formar núcleos e também serão usados para o crescimento do cristal de ZnO.



Quando o meio reacional é usado exclusivamente para produção de ZnO em pó (Anexo I), as principais características observadas a partir das análises de DRX e MET são: (i) boa cristalinidade e tamanho de cristalito entre 24 e 30 nm; e (ii) morfologias do tipo bastão e arredondadas.

No entanto, quando se observa as imagens de MEV do tecido revestido com ZnO, são visualizadas morfologias diferentes, como placas, blocos, cubos e lâminas com diversos aglomerados. Essas novas morfologias sugerem que o ZnO na superfície do tecido de algodão está se estruturando com novas orientações de crescimento. Essas modificações são atribuídas a interação ZnO/substrato e é indício de que a estrutura que reveste a fibra têxtil é proveniente de fenômeno de nucleação e crescimento do cristal sobre o substrato em um mecanismo *in situ*.

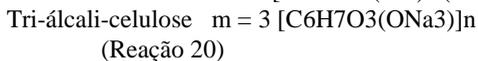
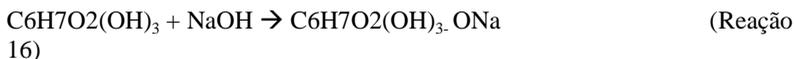
O efeito da variação de concentração do precursor nitrato de zinco é mais evidente observando as imagens de MET. Comparando as imagens das amostras obtidas usando o meio reacional preparado com 0,5 M de nitrato de zinco (meio reacional 1 e 2) com as obtidas usando o meio reacional preparado com 0,7 M de nitrato de zinco (meio reacional 3 e 4), pode-se identificar diferenças entre as nanoestruturas de ZnO com morfologia do tipo bastão. Em concentração menor as estruturas tipo bastão crescem por agregação de estruturas menores, gerando contornos irregulares dos bastões.

Além disso, a variação de concentração do precursor nitrato de zinco provavelmente afeta a cristalinidade das nanoestruturas do ZnO. Pela análise de DRX, as amostras de tecido produzidas com concentração de 0,7 M de nitrato de zinco (meios reacionais 3 e 4), apresentaram difratogramas com picos de ZnO menos intensos e até

com ausência de picos característicos do ZnO quando comparados aos difratogramas das amostras de tecido de algodão produzidas no meio reacional com 0,5 M de precursor de zinco (meio reacional 2).

Em adição, através das informações obtidas com a análise de difração de elétrons, têm-se conhecimento de que há estruturas de ZnO monocristalinas e policristalinas formadas nas amostras de tecido de algodão. No entanto, algumas imagens de MET dos tecidos de algodão tratados no meio reacional formado com 0,7 M de nitrato de zinco em 90 °C (meio reacional 4), mostram estruturas aglomeradas onde é possível identificar, pela difração de elétrons, anéis característico de material amorfo. Essa observação reforça a informação obtida com a análise de DRX dessas amostras de tecido.

A variação de temperatura do meio reacional também afetou as amostras de tecido tratadas, como pode ser observado nas imagens de MEV. Comparando as imagens das amostras de tecido de algodão tratadas no meio reacional em 50 °C (meios reacionais 1 e 3) com as revestidas no meio reacional em 90 °C (meios reacionais 2 e 4), é possível observar que o aumento da temperatura promove maior dispersão do revestimento sobre a fibra do tecido de algodão. Sabe-se que a quantidade e dispersão do material que promovem o revestimento estão relacionadas aos sítios ativos disponíveis na superfície do substrato. Nesse caso, os sítios ativos são, provavelmente, produzidos pela ação da alcalinidade do meio com a celulose do algodão, formando o álcali-celulose (reações 15 a 19). Então, quanto maior a temperatura maior a quantidade de nucleação ao longo da fibra da celulose, podendo haver interação e ancoragem na superfície da fibra de: íons zinco ( $Zn^{2+}$ ), cristais em crescimento, núcleos formados no meio reacional, hidróxido de zinco ( $Zn(OH)_2$ ) ou  $Zn(OH)_4^{2-}$ .



O aumento da temperatura pode influenciar tanto a taxa de geração de sítios ativos quanto o aumento da taxa de nucleação do meio reacional. De acordo com Gusatti et al. (2009), em temperaturas elevadas (90 °C) a taxa de nucleação é maior quando comparado a

temperaturas mais baixas (50 °C). A partir dessa ideia pode-se aceitar que, em temperaturas maiores, há mais núcleos disponíveis para interagir com a fibra da celulose que, por sua vez, também apresenta maior quantidade de sítios ativos na fibra da celulose. A combinação desses dois fatores resulta em maiores regiões do tecido de algodão recobertas com nanoestruturas de ZnO.

Nas imagens de MEV pode ser observada a produção de revestimento com nanoestruturas de ZnO sobre a superfície da fibra têxtil com a imersão do substrato por apenas 1 minuto em todos os tempos de reação avaliados (0 h, 1 h e 2 h de reação). Dessa forma, um mesmo meio reacional soloquímico pode ser usado para gerar nanoestruturas de ZnO em tecido de algodão em tempos de reação curtos (0 h) ou longos (2 h).

#### 4.6. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

##### 4.6.1. Teste de atividade antimicrobiana por disco-difusão em meio sólido

Os testes de sensibilidade aos microrganismos, realizados conforme o método de disco-difusão, forneceram informação qualitativa a respeito da atividade antimicrobiana das amostras de tecido revestidas com ZnO contra as bactérias testadas. Os resultados obtidos pela medida do diâmetro do halo de inibição (Tabela 9) mostraram que todas as amostras de tecido revestidas com nanoestruturas de ZnO apresentaram atividade antimicrobiana frente aos microrganismos testados. Além disso, todas as amostras de tecido produzidas a partir do meio reacional formado com 0,5 M de nitrato de zinco hexahidratado, exceto a amostra M1.0, apresentaram maior diâmetro de halo frente a bactéria *P. aeruginosa* (Gram-negativa). Já todas as amostras tratadas no meio reacional obtido com 0,7 M de nitrato de zinco, com exceção da amostra M3.0 e M4.1, apresentaram maior diâmetro de halo frente a *S. aureus* (Gram-positiva).

A partir dos dados da Tabela 9, gráficos foram plotados para relacionar e comparar os possíveis efeitos da concentração do precursor nitrato de zinco (0,5 M e 0,7 M), da temperatura da solução alcalina (50 °C e 90 °C) e do tempo de reação (0 h, 1 h e 2 h) em que os tecidos foram imersos no meio reacional. Estes resultados podem ser visualizados na Figura 38, que apresenta os valores do halo de inibição dos tecidos tratados nos diferentes meios reacionais contra os dois microrganismos em estudo.

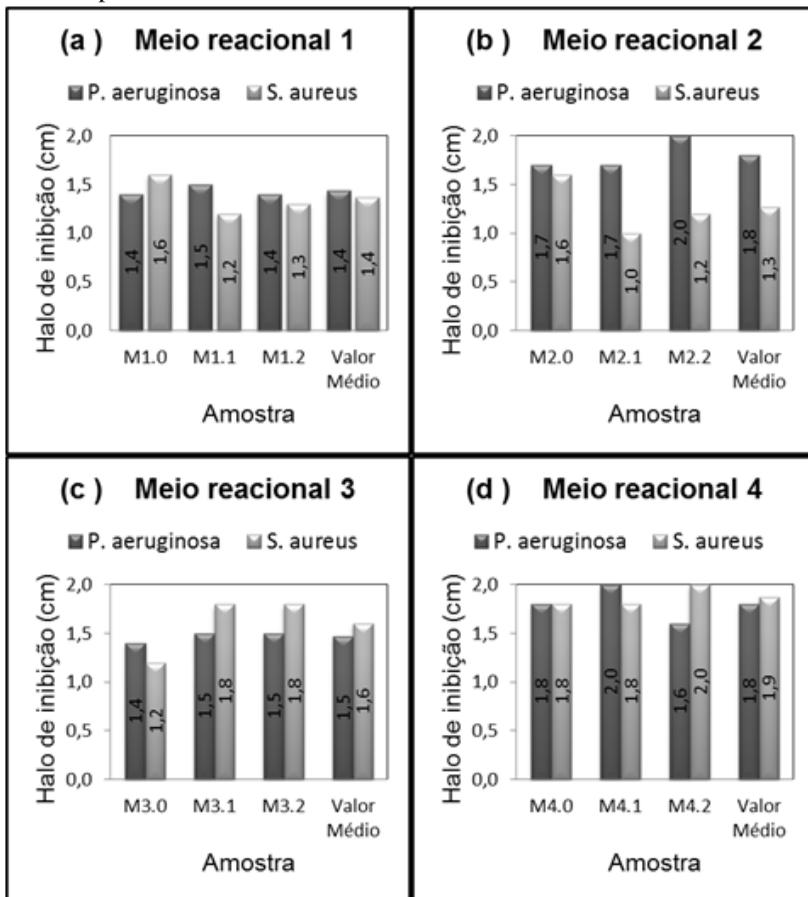
Tabela 11 – Halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO contra *P. aeruginosa* e *S. aureus*.

Amostras	Parâmetro do meio reacional		Microrganismo (halo em cm)	
	Concentração do precursor	Temperatura da solução alcalina	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
<b>M1.0</b>	0,5 M	50°C	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,1
<b>M1.1</b>	0,5 M	50°C	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
<b>M1.2</b>	0,5 M	50°C	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
<b>M2.0</b>	0,5 M	90°C	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1
<b>M2.1</b>	0,5 M	90°C	1,7 ± 0,2	1,0 ± 0,1
<b>M2.2</b>	0,5 M	90°C	2,0 ± 0,1	1,2 ± 0,1
<b>M3.0</b>	0,7 M	50°C	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1
<b>M3.1</b>	0,7 M	50°C	1,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1
<b>M3.2</b>	0,7 M	50°C	1,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1
<b>M4.0</b>	0,7 M	90°C	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,1
<b>M4.1</b>	0,7 M	90°C	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1
<b>M4.2</b>	0,7 M	90°C	1,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1

Fonte: o autor.

A presença do halo de inibição produzido pelas amostras têxteis revestidas com ZnO indica que a técnica de revestimento proposta neste trabalho incorpora nanoestruturas de ZnO na fibra do tecido suficiente para gerar a inibição do crescimento dos microrganismos testados. A diferença entre os diâmetros dos halos apresentados nos ensaios pode estar relacionada com a formação de aglomerados contendo nanoestruturas heterogêneas que influenciam na difusão das nanoestruturas de ZnO no meio de cultivo das bactérias. Além disso, este fato pode estar relacionado com a interação do ZnO a fibra têxtil, o que dificulta a difusão do ZnO para o meio de cultivo da bactéria, bem como com a distribuição do ZnO ao longo da fibra têxtil.

Figura 38 - Halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO *contra P. aeruginosa* e *S. aureus*. (a) Resultado das amostras produzidas no meio reacional 1, (b) Resultado das amostras produzidas no meio reacional 2, (c) Resultado das amostras produzidas no meio reacional 3 e (d) Resultado das amostras produzidas no meio reacional 4.

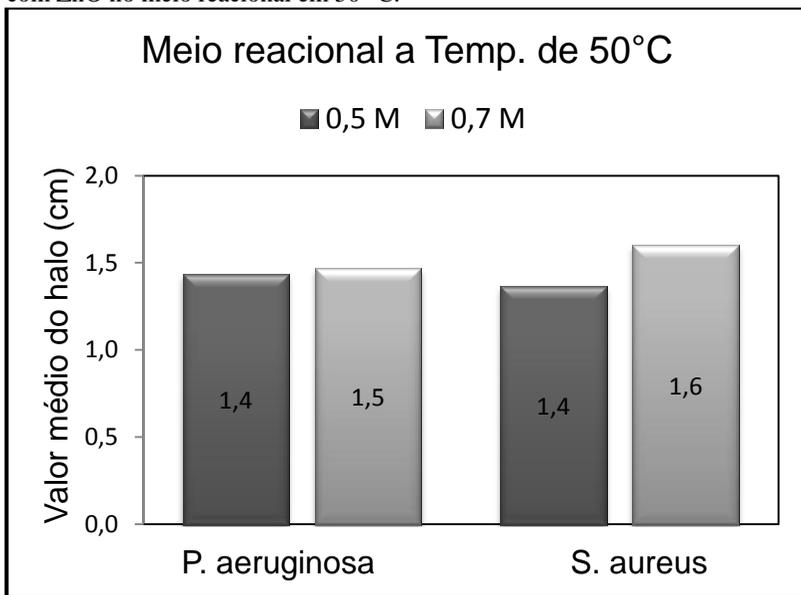


Fonte: o autor.

A Figura 39 mostra um gráfico comparativo do tamanho médio do halo de inibição de amostras de tecido tratadas no meio reacional em 50 °C (meios reacionais 1 e 3) usando precursor de zinco nas concentrações de 0,5 M e 0,7 M. Apesar das diferenças morfológicas das nanoestruturas de ZnO obtidas e da forma com que o revestimento se distribuiu sobre o substrato têxtil em diferentes concentrações do

meio reacional, não há grande diferença entre os valores do diâmetro do halo de inibição obtidos no teste de disco-difusão.

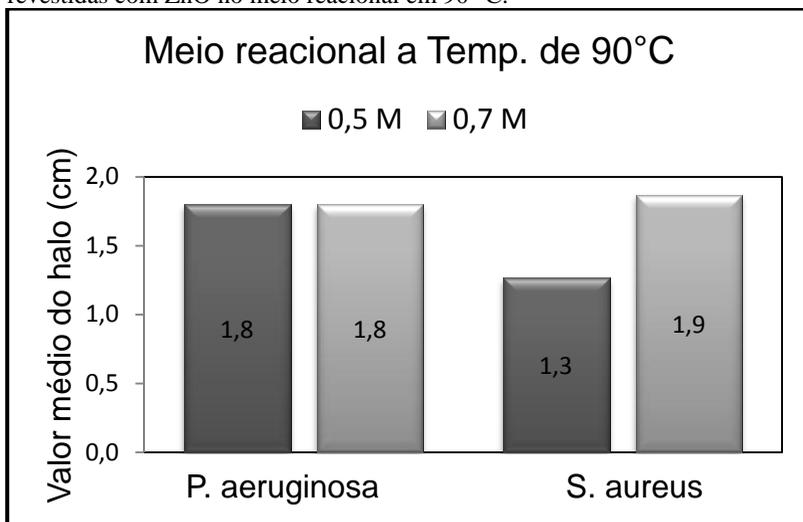
Figura 39 - Tamanho médio do halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO no meio reacional em 50 °C.



Fonte: o autor.

Na Figura 40 é apresentado um gráfico comparativo do tamanho médio do halo de inibição de amostras de tecido tratadas no meio reacional na temperatura de 90 °C (meios reacionais 2 e 4) usando precursor de zinco na concentração de 0,5 M e 0,7 M. Uma característica mostrada nas imagens de MEV foi que os revestimentos formados nos substratos têxteis imersos no meio reacional em 90 °C preencheram toda a superfície do tecido de forma mais espessa e homogênea do que aqueles observados nos tecidos tratados em 50 °C. Este resultado pode indicar que um revestimento com uma distribuição homogênea de nanoestruturas de ZnO sobre o tecido de algodão gera maiores inibições de crescimento das bactérias *P. aeruginosa* (para 0,5 M e 0,7 M de precursor de zinco) e *S. aureus* (para 0,7 M de nitrato de zinco).

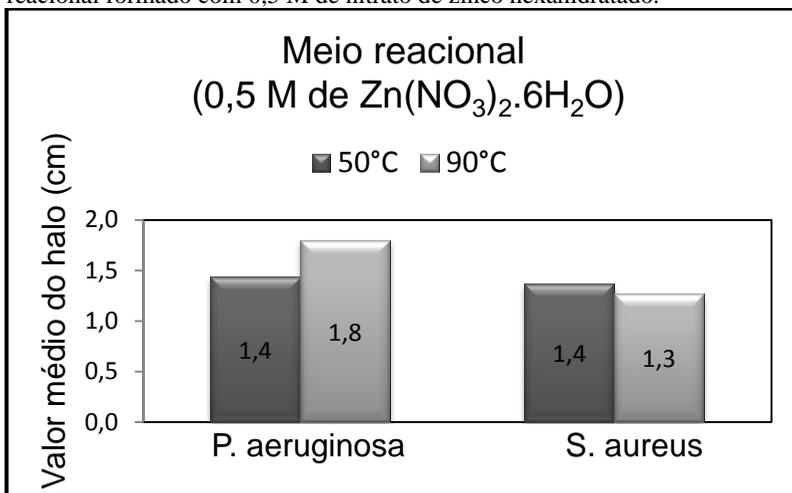
Figura 40 – Tamanho médio do halo de inibição obtido com as amostras têxteis revestidas com ZnO no meio reacional em 90 °C.



Fonte: o autor.

A Figura 41 apresenta o gráfico comparativo do tamanho médio do halo de inibição obtido com as amostras revestidas no meio reacional nas temperaturas de 50 °C e 90 °C, mantendo a concentração de nitrato de zinco em 0,5 M. Nessa concentração, as amostras tratadas no meio reacional na temperatura de 90 °C apresentaram halos de inibição grandes contra a bactéria *P. aeruginosa*. Os resultados de MEV e MET das amostras de tecido tratadas nessas condições experimentais mostraram bastões com superfície regular e sem estruturas octaédricas. Além disso, a análise de difração de elétrons destas amostras de tecido indicaram que o nanobastão de ZnO formado no tecido é um monocristal. Estas características do tecido tratado provavelmente são fatores que contribuem para uma maior inibição de crescimento da bactéria *P. aeruginosa*.

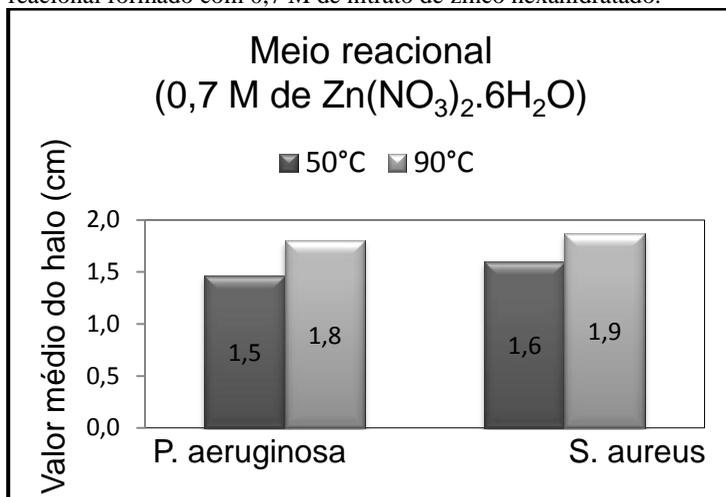
Figura 41 - Halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO em meio reacional formado com 0,5 M de nitrato de zinco hexahidratado.



Fonte: o autor.

Na Figura 42 é apresentado um gráfico comparativo do tamanho médio do halo de inibição de amostras de tecido de algodão tratadas no meio reacional obtido nas temperatura de 50 °C e 90 °C. Na preparação de ambos os meios reacionais foi utilizada uma concentração de 0,7 M de nitrato de zinco hexahidratado. Nessa condição de concentração, as amostras revestidas no meio reacional em 90 °C apresentaram halos de inibição grandes contra ambas as bactérias estudadas. De acordo com os resultados das análises de DRX, essas amostras de tecido tratadas não apresentaram alta cristalinidade. Por outro lado, as imagens de MEV mostram que praticamente todas as regiões do tecido de algodão foram revestidas com nanoestruturas de ZnO. Além disso, as análises de MET mostram que o material ZnO formado no tecido possui a morfologia do tipo placa, com estrutura monocristalina. Assim, é possível que esses fatores, que são observados em todas as amostras de tecido tratadas no meio reacional 3 e 4, estejam influenciando no processo de inibição do crescimento tanto da bactéria *P. aeruginosa* quanto da bactéria *S. aureus*.

Figura 42 - Halo de inibição das amostras têxteis revestidas com ZnO no meio reacional formado com 0,7 M de nitrato de zinco hexahidratado.



Fonte: o autor.

#### 4.6.2. Teste de atividade e eficácia antimicrobiana

A análise da curva de sobrevivência das bactérias *P. aeruginosa* e *S. aureus* frente às amostras de tecido com revestimento de ZnO está expressa em gráficos de log UFC/cm<sup>2</sup> versus tempo (Figuras 43- 50). A partir dos dados obtidos com os gráficos, o percentual de bactérias mortas durante a incubação de 0 a 2 h e de 0 a 5 h foi determinado (Tabela 10).

Tabela 12 - Percentual de bactérias mortas durante a incubação de 2 h a 5 h.

Amostras	Parâmetros do meio reacional		Microrganismo (Curva de sobrevivência - Morte (%))			
			<i>P.aeruginosa</i>		<i>S. aureus</i>	
	Concentração do precursor de zinco	Temperatura da solução alcalina	0 a 2 h	0 a 5 h	0 a 2 h	0 a 5 h
<b>M1.0</b>	0,5 M	50 °C	27,1	71,3	58,2	62,2
<b>M1.1</b>	0,5 M	50 °C	48,2	100	9,5	24,3
<b>M1.2</b>	0,5 M	50 °C	30,9	30,1	2,0	20,3
<b>M2.0</b>	0,5 M	90 °C	38,6	100	25,8	100
<b>M2.1</b>	0,5 M	90 °C	8,1	100	8,1	100
<b>M2.2</b>	0,5 M	90 °C	2,0	48,6	1,8	100
<b>M3.0</b>	0,7 M	50 °C	23,1	100	71,0	100
<b>M3.1</b>	0,7 M	50 °C	100	100	100	100
<b>M3.2</b>	0,7 M	50 °C	44,8	100	58,5	100
<b>M4.0</b>	0,7 M	90 °C	25,9	78,2	23,0	55,5
<b>M4.1</b>	0,7 M	90 °C	31,3	100	50,3	76,3
<b>M4.2</b>	0,7 M	90 °C	53,5	100	22,4	100

Fonte: o autor.

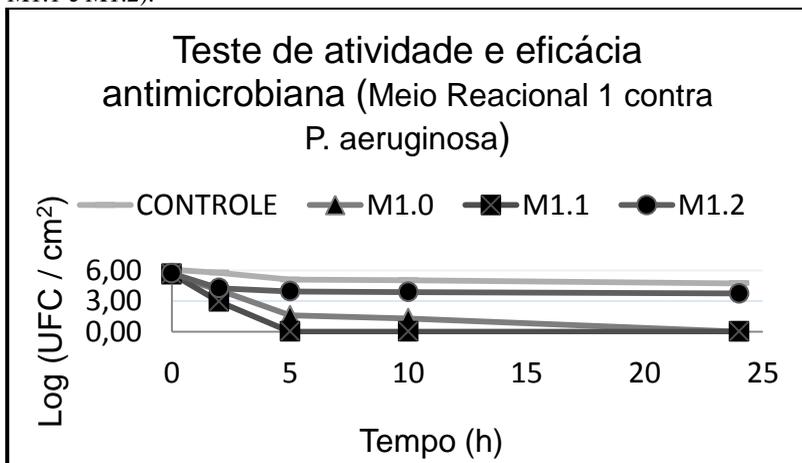
Verifica-se através dos dados apresentados na Tabela 10 que apenas a amostra de tecido M3.1 apresentou atividade antimicrobiana capaz de eliminar 100% das bactérias *P. aeruginosa* e *S. aureus* em um intervalo de 2 h de incubação. As amostras de tecido M1.1, M2.0, M2.1, M3.0, M3.1, M3.2, M4.1 e M4.2 apresentaram uma maior eficácia contra a bactéria *P. aeruginosa* quando incubadas por 5 h, resultando em total eliminação (100 %) desta bactéria. Já as amostras de tecido de algodão M2.0, M2.1, M2.2, M3.0, M3.1, M3.2 e M4.2 apresentam melhor eficácia contra a bactéria *S. aureus* quando incubadas por um período de 5 h, com eliminação total (100 %) desta bactéria.

As Figuras 43, 44, 45 e 46 apresentam os perfis de sobrevivência para as amostras de tecido tratadas no meio reacional 1, 2, 3 e 4 e testadas contra a bactéria *P. aeruginosa* em um período de 24 h de

incubação. Todas as amostras produzidas com o meio reacional 2, 3 e 4 foram capazes de zerar a contagem de unidades formadoras de colônias ao final de 24 horas de incubação, para os dois microrganismos testados, caracterizando assim, uma ótima eficácia antimicrobiana destes tecidos tratados com nanoestruturas de ZnO. Porém, o ensaio de eficácia antimicrobiana realizado com a amostra tratada no meio reacional 1 após 2 h de reação (M1.2) não resultou em total eliminação da bactéria *P. aeruginosa* no intervalo de 24 h de incubação. Este ensaio também não foi eficaz na eliminação de 100 % da bactéria *S. aureus* quando as amostras de tecido M1.1 e M1.2 foram usadas.

A Figura 43 mostra que o tempo de morte da bactéria *P. aeruginosa* em contato com as amostras de tecido revestidas com ZnO no meio reacional 1 foi menor para a amostra de tecido tratada após 1 h de reação (M1.1). Esta amostra de tecido tratado também apresentou atividade bactericida com 5 h de teste. Nesse mesmo intervalo de tempo (0-5h), as amostras de tecido obtidas após a imersão no meio reacional em 0 h (M1.0) e 2 h (M1.2) de reação apresentaram uma redução bacteriana de 71,3 % e 30 %, respectivamente. A amostra de tecido M1.2 manteve o percentual de morte em apenas 30 % durante, praticamente, as 24 h de incubação.

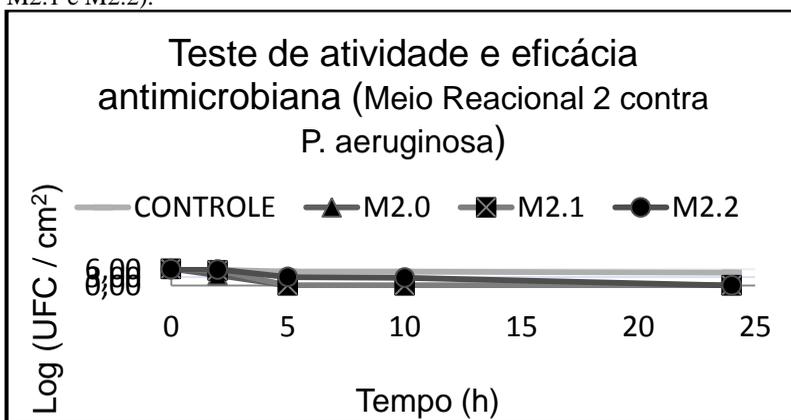
Figura 43 - Curva de sobrevivência da bactéria *P. aeruginosa* durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 1 (M1.0, M1.1 e M1.2).



Fonte: o autor.

A Figura 44 mostra que o tempo de morte da bactéria *P. aeruginosa* em contato com as amostras tratadas no meio reacional 2 foi menor quando os tecidos foram obtidos após imersão no meio reacional nos tempos 0 h (M2.0) e 1 h de reação (M2.1). Nestas duas condições, a atividade antimicrobiana foi igual a 100 % para um tempo de incubação de 5 h. Para o intervalo de tempo de 5 h, a amostra de tecido tratada após 2 h de reação (M2.2) apresentou um efeito antimicrobiano de 48 %, atingindo 100 % no final das 24 h de ensaio.

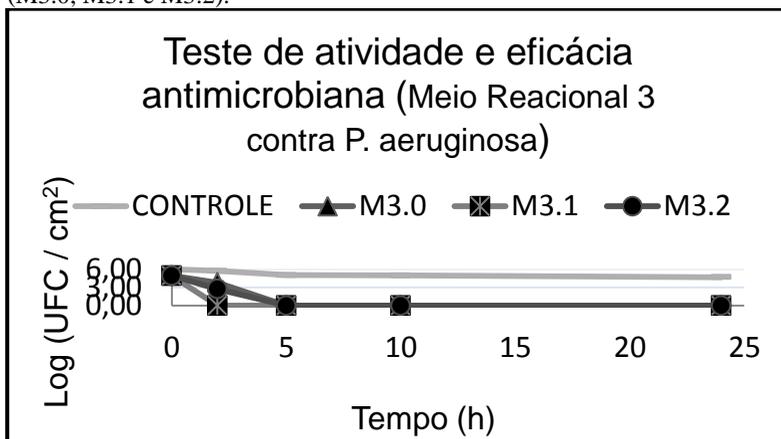
Figura 44 - Curva de sobrevivência da bactéria *P. aeruginosa* durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 2 (M2.0, M2.1 e M2.2).



Fonte: o autor.

A Figura 45 mostra que 5 h de exposição é tempo suficiente para que as três amostras de tecido tratadas no meio reacional 3 eliminem 100 % da bactéria *P. aeruginosa*. A Figura mostra, também, que o tempo de morte é ainda menor quando o tecido tratado após 1 h de reação (M3.1) é usado no teste de atividade antimicrobiana contra a bactéria *P. aeruginosa*, resultando em total eliminação bacteriana (100 %) logo após 2 h de incubação.

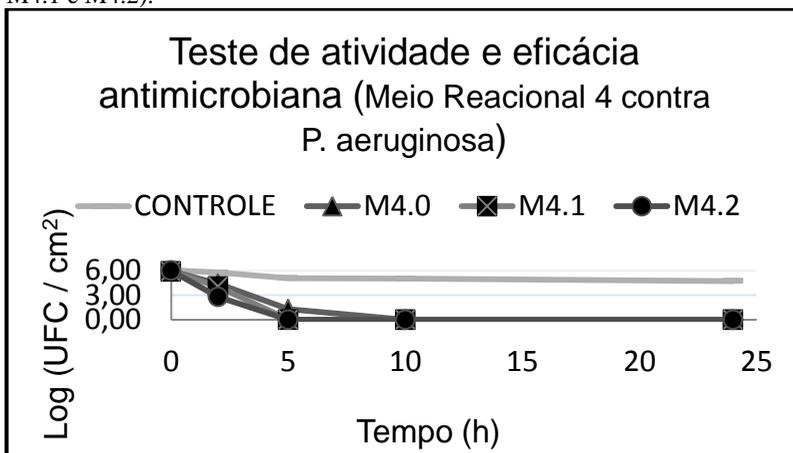
Figura 45 - Curva de sobrevivência da bactéria *P. aeruginosa* durante o período de 24 h de incubação frente às amostras de tecido tratados no meio reacional 3 (M3.0, M3.1 e M3.2).



Fonte: o autor.

Na Figura 46 observa-se que o tempo de morte da bactéria *P. aeruginosa* em contato com as amostras tratadas no meio reacional 4 foi menor para os tecidos imersos no meio reacional após 1 h (M4.1) e 2 h (M4.2) de reação. Nestas duas condições, a atividade antimicrobiana dos tecidos foi de 100 % após 5 h de exposição. Já o tecido tratado no meio reacional formado logo após a adição do precursor de zinco no reator (M4.0) apresentou uma redução bacteriana de 78 % após 5 h de incubação.

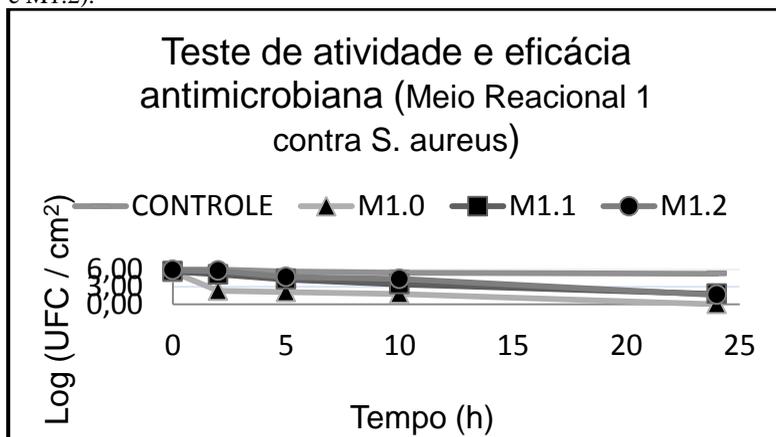
Figura 46 - Curva de sobrevivência da bactéria *P. aeruginosa* durante o período de 24 horas de incubação frente as amostras tratadas no meio reacional 4 (M4.0, M4.1 e M4.2).



Fonte: o autor.

Na Figura 47, observa-se que as amostras de tecido revestidas no meio reacional 1 não apresentaram uma rápida redução bacteriana frente ao microrganismo *S. aureus*. As amostras M1.1 e M1.2 mostraram comportamentos semelhantes e uma redução bacteriana de apenas 39,2 % e 25,8 %, respectivamente, em 10 h de incubação. Esta redução aumentou para 68,6 % (M1.1) e 72,7 % (M1.2) quando o tempo de exposição foi aumentado para 24h. Já a amostra tratada M1.0 apresentou maior redução com 2 h de incubação, chegando a reduzir 58,8 % das bactérias *S. aureus* presentes em 2 h de exposição e 100 % ao final da análise (24 h).

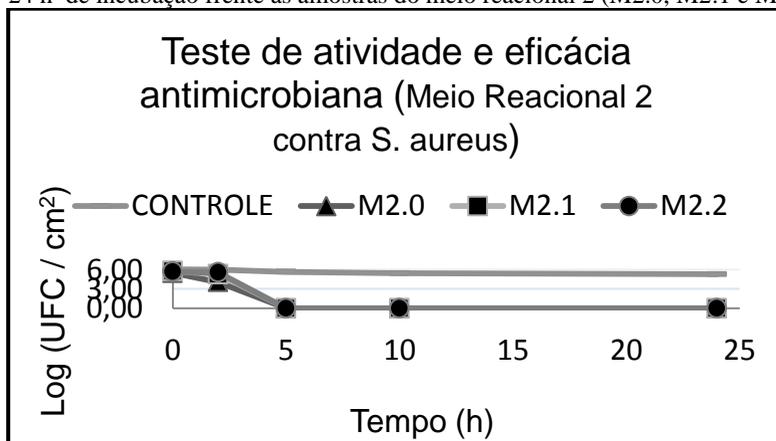
Figura 47 - Curva de sobrevivência da bactéria *S. aureus* durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 1 (M1.0, M1.1 e M1.2).



Fonte: o autor.

O gráfico apresentado na Figura 48 indica que as três amostras de tecido de algodão tratadas no meio reacional 2 eliminaram 100 % da bactéria *S. aureus* em 5 h de incubação. A Figura indica também que as amostras tratadas após 1 h e 2 h de reação (M2.1 e M2.2) mostraram atividade antibacteriana apenas a partir de 2 h de exposição.

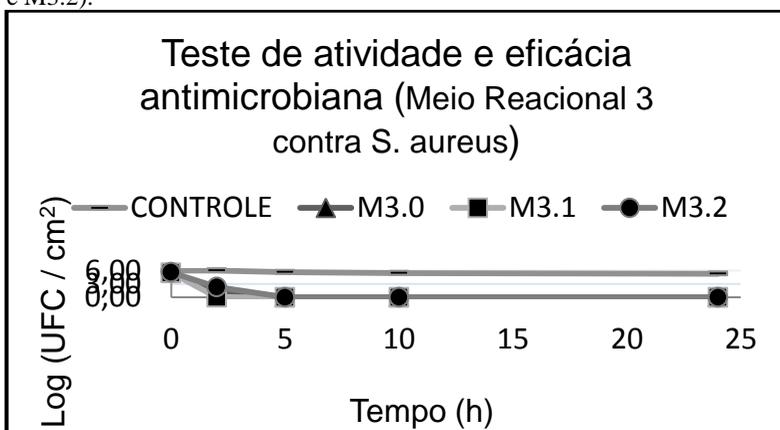
Figura 48 - Curva de sobrevivência da bactéria *S. aureus* durante o período de 24 h de incubação frente às amostras do meio reacional 2 (M2.0, M2.1 e M2.2).



Fonte: o autor.

A Figura 49 mostra que o tempo de morte da bactéria *S. aureus* em contato com as amostras de tecido revestidas no meio reacional 3 foi menor para a amostra tratada após 1 h de reação (M3.1). Este tecido de algodão tratado causou a completa eliminação (100 %) da bactéria *S. aureus* com apenas 2 h de incubação. Nesse mesmo intervalo de tempo (0-2 h), as amostras tratadas após 0 h (M3.0) e 2 h (M3.2) de reação apresentaram uma redução bacteriana de 71 % e 58 %, respectivamente. Após 5 h de incubação, 100 % da bactéria *S. aureus* foi eliminada em contato com estes tecidos tratados.

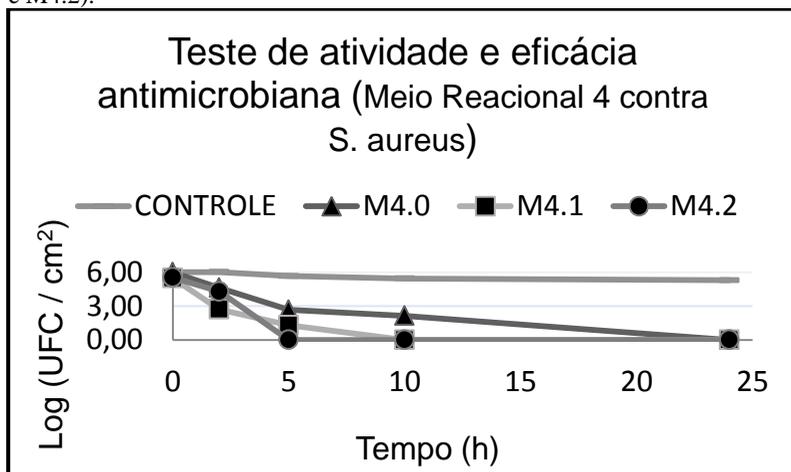
Figura 49 - Curva de sobrevivência da bactéria *S. aureus* durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 3 (M3.0, M3.1 e M3.2).



Fonte: o autor.

A Figura 50 mostra que o tempo de morte da bactéria *S. aureus* em contato com as amostras de tecido revestidas com ZnO no meio reacional 4 foi menor para a amostra de tecido tratada após 2 de reação (M4.2). Esta amostra de tecido apresentou uma eficácia de 100 % contra a bactéria *S. aureus* após 5 h de incubação. Já a amostra de tecido tratada após 1 h de reação (M4.1) levou a uma total eliminação das bactérias após 10h de incubação. Por outro lado, o tecido tratado imediatamente após a adição completa do precursor de zinco no meio reacional (M4.0) somente apresentou atividade antimicrobiana com 24 h de exposição.

Figura 50 - Curva de sobrevivência da bactéria *S. aureus* durante o período de 24 h de incubação frente às amostras tratadas no meio reacional 4 (M4.0, M4.1 e M4.2).



Fonte: o autor.



## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, uma técnica soloquímica simples, rápida e de baixa temperatura foi empregada com sucesso para a formação *in situ* de nanoestruturas de ZnO em tecido de algodão. A partir da técnica soloquímica, quatro diferentes meios reacionais foram obtidos e usados para a síntese *in situ* das nanoestruturas de ZnO na superfície do tecido de algodão. Cada meio reacional formou amostras em diferentes tempos de reação (0 h, 1 h e 2 h), contados a partir da imersão do substrato têxtil de algodão no meio reacional soloquímico.

No meio reacional 1, as análises de MEV revelaram que ocorreu a formação de revestimento com nanoestruturas de ZnO nas amostras de tecido de algodão tratados nos três tempos de reação estudados. Porém, as nanoestruturas de ZnO estão irregularmente distribuídas na superfície da fibra do algodão, com regiões que concentram grandes aglomerados. A análise de EDS, realizada nesses aglomerados, identificou a presença de zinco e de oxigênio, bem como em regiões da fibra de algodão aparentemente sem revestimento com ZnO. A análise de MET revelou que a morfologia das nanoestruturas de ZnO presentes no revestimento do tecido de algodão, obtidos no tempo de reação 0 h e 1 h, é predominantemente do tipo bastão. No entanto, a morfologia do tipo placa também foi observada nas amostras de tecido tratadas após 1 h e 2 h de reação. Os tamanhos médios das partículas de ZnO medidos nas imagens de MET foram aproximadamente iguais a 17 nm (M1.0), 17 nm (M1.1) e 21 nm (M1.2). A análise de difração de elétrons destas amostras de tecido tratadas indicou a formação de nanoestruturas de ZnO policristalinas e monocristalinas. Os tecidos revestidos com ZnO no meio reacional 1 foram testados contra as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* pelo método de disco-difusão. Os resultados deste teste qualitativo mostraram a presença de halo de inibição contra os dois microrganismos avaliados em todas as amostras de tecido revestidas com nanoestruturas de ZnO. Já o teste quantitativo de eficácia antimicrobiana indicou que a amostra de tecido tratada em 50 °C após 1 h de reação (M1.1) apresentou o melhor resultado contra a bactéria *P. aeruginosa* com uma redução bacteriana de 100 % após 5 h de incubação. Já a amostra de tecido tratada no início da reação (M1.0) apresentou a melhor eficácia antimicrobiana contra a bactérias *S. aureus*, resultando na redução bacteriana de 58 % após 2 h de exposição e de 100 % ao final de 24 h de incubação.

Para as amostras de tecido tratadas no meio reacional 2, a análise de DRX confirmou a presença de ZnO com a estrutura hexagonal

wurtzita nas três amostras de tecido. A imagem de MEV da amostra de tecido tratada em 90 °C no início da reação (M2.0) mostrou estruturas com morfologia do tipo lâminas dispostas transversalmente à superfície da fibra. Já a imagem de MEV da amostra de tecido tratada após 1 h de reação (M2.1) mostrou uma morfologia do tipo lâminas empilhadas longitudinalmente à superfície da fibra. Por outro lado, na imagem de MEV da amostra de tecido tratada após 2 h de reação (M2.2) muitos aglomerados compostos por pequenas estruturas arredondada foram observados. De modo geral, as análises de MEV revelaram que nas amostras de tecido obtidas nos três tempos de reação houve a formação de revestimento espesso e bem distribuído em toda a superfície da fibra de algodão. As análises de EDS destas amostras de tecido tratados indicaram a presença de zinco e de oxigênio, tanto nos aglomerados de ZnO quanto na região da fibra sem depósito visível. A análise de MET revelou que nas três amostras de tecido revestidas com ZnO há predominância de nanoestruturas de óxido de zinco com morfologias do tipo arredondada e bastão. Os tamanhos médios das partículas de ZnO medidos nas imagens de MET foram aproximadamente iguais a 30 nm (M2.0), 20 nm (M2.1) e 29 nm (M2.2). As análises de difração de elétrons dessas nanoestruturas mostram a figura característica de estrutura monocristalina. O teste antimicrobiano aplicado pelo método de disco-difusão das amostras de tecido revestidas com ZnO no meio reacional 2 mostraram a presença do halo de inibição, constatando a atividade antimicrobiana destas amostras contra as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*. Os melhores resultados de eficácia antimicrobiana contra a bactéria *P. aeruginosa* foram obtidos com as amostras de tecido tratadas no início e após 1 h de reação (M2.0 e M2.1), mostrando 100 % de redução bacteriana após 5 h de incubação. Por outro lado, as três amostras produzidas com o meio reacional 2 eliminaram 100 % das bactérias *S. aureus* em 5 h de exposição.

Em todas as amostras de tecido tratadas no meio reacional 3, a análise de DRX confirmou a presença de ZnO com a estrutura hexagonal wurtzita. As imagens de MEV destas amostras de tecido de algodão revestidas com ZnO mostraram a presença de aglomerados com predominância de nanoestruturas com morfologia to tipo lâmina empilhada. As análises de EDS das três amostras de tecido identificaram a presença de zinco e de oxigênio, tanto nas regiões com aglomerações de ZnO quanto nas regiões da fibra aparentemente sem depósitos de ZnO. A análise MET realizada nas amostras de tecido tratadas no meio reacional 3 revelou que há nanoestruturas de ZnO com morfologia do

tipo placa, além de feixes de nanobastões. A partir das imagens de MET, os tamanhos médios das partículas de ZnO foram medidos, resultando em 20 nm (M3.0), 28 nm (M3.1) e 29 nm (M3.2). A análise de difração de elétrons nos tecidos tratados neste meio 3 mostrou que, em geral, as nanoestruturas de ZnO possuem estrutura monocristalina. Os tecidos revestidos com ZnO no meio reacional 3 foram testados também contra as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* pelo método de disco-difusão. O teste mostrou a presença de halo de inibição contra os dois microrganismos avaliados em todas as amostras de tecido revestidas com nanoestruturas de ZnO. Todas as amostras de tecido revestidas com ZnO neste meio reduziram o número de bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* em 100 % após 5 h de incubação.

Para as amostras de tecido de algodão tratadas no meio reacional 4, a análise de DRX confirmou a presença de ZnO com a estrutura hexagonal wurtzita. A partir das imagens da análise de MEV, das três amostras de tecido tratadas, foi observado que o revestimento de ZnO sobre a fibra de celulose é bastante espesso e apresentou os formatos de placas e lâminas. As análises de EDS mostraram a presença de zinco e de oxigênio nas três amostras de tecido, tanto nas áreas contendo aglomerados de ZnO quanto em regiões da fibra sem evidência visível de revestimento. As imagens de MET das amostras de tecido M4.0, M4.1 e M4.2 revelaram que os principais formatos das nanoestruturas de ZnO formadas no meio reacional 4 foram bastões, estruturas arredondadas, blocos e cubos. A partir das imagens de MET, os tamanhos médios das partículas foram encontrados e resultaram em 20 nm (M4.0), 16 nm (M4.1) e 17 nm (M4.2). As análises de difração de elétrons realizada nessas amostras de tecido tratadas revelaram a formação de material policristalino e monocristalino. No entanto, também há indicação de existir material amorfo. O teste antimicrobiano, aplicado através do método de disco-difusão com as amostras de tecido revestidas com ZnO no meio reacional 4, mostrou a presença de halo de inibição contra as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, constatando a atividade antimicrobiana dos tecidos tratados contra os dois microrganismos testados. Os melhores resultados de eficácia antimicrobiana contra a bactéria *P. aeruginosa* foram obtidos com as amostras de tecido tratadas após 1 h e 2 h de reação (M4.1 e M4.2). Estas amostras de tecido reduziram em 100 % a bactéria *P. aeruginosa* após 5 h de incubação. Estes tecidos também apresentaram os melhores resultados de eficácia antimicrobiana contra a bactéria *S. aureus* com redução bacteriana de 100 % após 10 h (M4.1) e 5 h (M4.2) de incubação.

Portanto, as amostras de tecido de algodão tratadas em qualquer um dos meios reacionais formados soloquimicamente mostraram boas propriedades antibacterianas contra as bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa*, com redução bacteriana de 100 % para ambos os microorganismos após 24 h de incubação, com exceção das amostras de tecido M1.2 (redução de 34,6 % para *P. aeruginosa* e de 72,7 % para *S. aureus*) e M1.1 (redução de 68,6 % para *S. aureus*).

Assim, o método soloquímico para formação *in situ* de nanoestruturas de ZnO em tecido de algodão, proposto neste trabalho de doutorado, contribuiu para o desenvolvimento de técnicas de revestimento de substratos têxteis de algodão, altamente propensos à ação de microrganismos, com agentes antimicrobianos. O método proposto é rápido, simples e possibilita o tratamento de tecido de algodão com nanoestruturas de ZnO em temperaturas relativamente baixas e com aparatos experimentais simples e de baixo custo. O tecido tratado com as nanoestruturas de ZnO pode atender a diversas aplicações tecnológicas em setores que demandam produtos antimicrobianos.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão de continuação deste trabalho, pode-se apontar:

- Determinar o menor tempo de imersão para se obter revestimento e ainda apresentar a propriedade antimicrobiana;
- Aplicar a técnica em sistema em escala piloto;
- Estudar a resistência a lavagem;
- Estudar o tempo de ação antimicrobiana;
- Estudar a aplicação de proteção contra a radiação Ultravioleta.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS L. K., LYON D. Y., ALVAREZ P. J., **Water Res.** 40(19), p.3527-3532, 2006.
- AHSANULHAQ Q., KIM S. H., KIM J. H., HAHN Y. B., **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 3483-3489, 2008.
- ALADPOOSH R. e MONTAZER M., **Carbohydrate Polymers**, 126, p.122–129, 2015.
- ALFREDO R. M. O., ALDO J. G. Z., **Quim. Nova**, v. 28,p. 141-144, 2005.
- ANDRADE FILHO, J. F.; SANTOS, L. F., **Introdução à Tecnologia Têxtil**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (SENAI/CETIQT), v.3, 1987.
- ANDRADE J. E. P., CORREA A. R., CLAUDIO, SILVA V. G. F. Polo de tecelagem plana de fibras artificiais e sintéticas da região de americana:área de operações industriais 1 - ao1. Gerência setorial de bens de consumo não duráveis [Internet]. Fevereiro 2001. [acessado em 8 agosto de 2014. Disponível em: <https://www.yumpu.com/pt/document/view/12722153/tecelagem-e-malharia-bndes>
- ANITA S., RAMACHANDRAN T., KOU SHIK C. V., RAJENDRAN R., MAHALAKSHMI M., **J. Text. Apparel. Technol. Manage**, v. 6, p. 56-64, 2010.
- ANN L. C., MAHMUD S., BAKHORI S. K. M., SIRELKHATIM A., MOHAMAD D., HASAN H., SEENI A., RAHMAN R.A., **Ceram Int.** 40(2), p.2993–3001, 2014.
- ANNE E. V. J., EDWARDS K. J., **Bacteria Cell**. <http://www.alken-murray.com/BioInfo1-05.html> (acessado em 12 de agosto de 2015).
- APPLEROT, G., LIPOVSKY, A., DROR, R., PERKAS, N., NITZAN, Y., LUBART, R., **Advanced Functional Materials**, v. 19, p.1–11, 2009.
- ARIAS, S. E. G., Nanoestruturas de ZnO altamente luminescentes: Síntese e Caracterização. **Dissertação de Mestrado**, PUC, SP (2007).
- ASLAM M., ANIS I., AFZA N., HUSSAIN M. T., IQBAL L., HUSSAIN A., IQBAL S., BOKHARI T.H., KHALID M., **Medicinal Chemistry & Drug Discovery** 3(2), p.80-86, 2012.
- ATHAUDA T. J., MADDUMA-BANDARAGE U. S. K., VASQUEZ Y., **RSC Adv.**, v. 4, p. 61327–61332,2014.

- BARRY A. L., CRAIG W. A., NADLER H., RELLER L. B., SANDERS C. C., SWENSON J. M., Methods for determining bactericidal activity of antimicrobial agents; approved guideline, national committee for clinical laboratory standards, CLSI 19(18), 1999.
- BARRY A. L., THORNSBERRY C. SUSCEPTIBILITY TESTS: DIFFUSION TEST PROCEDURES. IN: BALOWS A, HAUSER W.J., HERMANN K.L., ISENBERG H.D., SHAMODY H.J. *Manual of clinical microbiology*. 5.ed. Washington, DC: American Society for Microbiology, p. 1117-1125, 1991.
- BUONSANTI R., Heteroestruturas nanocristalinas a base de óxido de titânio e óxido de ferro. **Tese de Doutorado**, Universidade DegliStudi di Bari, Itália, 2005.
- CALLISTER W. D., **Material science and engineering: an introduction**, 7ª edição, Ed. New York: J. Wiley, p. 871, 2007.
- CAMPOS L. C., Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Minas Gerais, MG (2006).
- CARVALHO C. L., VARELA J. A. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v.14, p. 115-119, 1999.
- CASALI, G. P., Pigmentos cerâmicos nanométricos a base de CeO<sub>2</sub> dopado com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, NiO e CoO. **Tese de Doutorado**, UFSCar, SP (2005).
- CEGARRA, J. **Fundamentos y Tecnología del Blanqueo de Materiais Textiles**. Universidade Politècnica de Catalunya: 1997.
- CHEN C. Y. e LI CHIAN G. C., **Materials Letters**, v. 62, p. 3607–3609, 2008.
- CHENG Q., LI C., PAVLINEK V., SAHA P., WANG H., **Applied Surface Science** v. 252, p.4154–4160, 2006.
- CULLITY B. D. e STOCK S. R., **Elements of X-Ray Diffraction**, 3ª edição, Ed. Prentice Hall, New Jersey, p. 555, 2001.
- DING B., KIM J., KIMURA E., SHIRATORI S., **Nanotechnology**, v.15, p. 913-917, 2004.
- EL-SHAER A. , MOFOR A. C., BAKIN A., KREYE M., WAAG A., **Superlattices and Microstructures**, v. 38, p. 265–271, 2005.
- FERREIRA, L. F., Efeito das inclusões nanométricas de zircônia na obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia. **Dissertação de Mestrado**, Universidade São Francisco, Itatiba, SP, 2006.
- FRANKLIN N. M., ROGERS N. J., APTE S. C., BATLEY G. E., GADD G. E, CASEY P. S., **Environ. Sci. Technol.** 41(24), p.8484-90, 2007.

- FU G., VARY P. S., LIN C.-T., **J. Phys. Chem. B** 109(18), p. 8889-8898, 2005.
- FUJIHARA S., SASAKI C., KIMURA T., **Appl. Surf. Sci.** v.180, p. 341-350, 2001.
- GAO Y., GRANSTON R., **Text. Res. J.**, v.78, p.60-72, 2008.
- GHOSH S., SANKAR R. G., VANDANAV., *Journal of Nanoscience* , V. 2014 (), p.8, 2014
- GHULE, K.; VITHAL GHULE, A.; CHEN, B. J.; LING, Y. C., **Green Chem.**, v. 8, p. 1034-1041, 2006.
- GLEITER, H., **Acta Mater.**, v. 48, p. 1-29, 2000.
- GORINI A. P. F., SIQUEIRA S. H. G., BERINGUY A. A. Tecelagem e malharia: área de operações industriais 1 - ao1. Gerência setorial de bens de consumo não duráveis [Internet]. Janeiro 1998. [citado em 8 agosto de 2014. Disponível em:[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/rs2\\_gs2.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/rs2_gs2.pdf)
- GUARATINI C. C. I. E ZANONI M. V. B., **Química Nova**, v. 23 , p. 71-78, 2000.
- GUSATTI, M.; MADURO DE CAMPOS, CARLOS EDUARDO; BARROSO, GILVAN SÉRGIO; SOUZA, D. A. R.; RIELLA H. G.; KUHNEN, N. C.. **Applied Mechanics and Materials**, v. 121-126, p. 1813-1817, 2011.
- GUSATTI, M., ROSÁRIO, J. A., BARROSO, G. S., CAMPOS, C. E. M., KUHNEN, N. C., CARVALHO, E. U., RIELLA, H. G., **Chemical Engineering Transactions.**, v. 17, p. 1017-1021, 2009.
- GUSATTI, M., ROSÁRIO, J. A., CAMPOS, C. E. M., KUHNEN, N. C., CARVALHO, E. U., RIELLA, H. G., BERNARDIN, A. M., **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 10, p. 4348-4351, 2010.
- GUSATTI, MARIVONE ; CAMPOS, C. E. M. ; CAMPOS, C.E.M. ; SOUZA, D. A. R. ; KUHNEN, N. C.; RIELLA H. G.; PIZANI, P. S. . **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, p. 7986-7992, 2012.
- HAMPDEN-SMITH, M. J.; KODAS, T. T.; LUDVIKSON, A. Em *Chemistry of Advanced Materials: An Overview*; Interrante, L.; Hampden-Smith, M. J., eds.; Wiley-VCH, Inc, p. 143, 1998.
- HAUSER P. J., TABBA A. H., **Technology**, v.117, p. 282-288, 2001.
- HEINLAAN M., IVASK A., BLINOVA I., DUBOURGUIER H.-C., KAHRU A., **Chemosphere** 71(7), p.1308-1316, 2008.
- HEYWOOD, D. **Textile Finishing**. Society of Dyers and Colourists, 2003.

- HIROTAK., SUGIMOTOM., KATOM., TSUKAGOSHIK., TANIGAWAT., SUGIMOTOH., **Ceram Inter.** 36(2), p. 497-506, 2010.
- HU W., CHEN S., YANG J., LI Z., WANG H., **Carbohydrate Polymers**, 101, p. 1043 – 1060, 2014.
- JAFFE, J. E., HESS, A. C., **Phys. Rev. B**, v. 48 p. 7903-7909, 1993.
- JIS Z 2801:2010. Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy. Japanese Industrial Standard.
- JONES N., RAY B., RANJIT K. T., MANNA A. C., **FEMS Microbiol. Lett.**, v.279, p.71-76, 2008.
- KARAMAN İ., ŞAHİN F., GÜLLÜCE M., ÖĞÜTÇÜ H., ŞENGÜL M., ADIGÜZEL A. **Journal of Ethnopharmacol.** v. 85 p. 231-235, 2003.
- KHALIL-ABAD M., YAZDANSHENAS M. NATEGHI M., **Cellulose**, v. 16, p. 1147–1157, 2009.
- KIM H. J., PANT H. R., PARK C. H., TIJING J. D., HWANG B. S., CHOI N. J., KIM C. S., DIG. J. **Nanomater. Biostruct.**, v. 8, p. 385-393, 2013.
- KOGA H., KITAOKA T., WARIISHI H., *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, p. 2135–2140, 2009.
- KROGER F., *The chemistry of imperfect crystals. Vol. 2. Imperfection Chemistry of Crystalline Solids: (Ed.Eds)*, Elsevier, New York, 1974.
- KUMAR P. T. S., LAKSHMANAN V.-K., ANILKUMAR T. V., **ACS Applied Materials and Interfaces**, v.4, p. 2618–2629, 2012.
- LEE H., JEONG S., **Text. Res. J.**, v. 74, p. 551-556, 2005.
- LEE, E.J.H., Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) a partir de suspensões coloidais. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2004.
- LEUNG Y., CHAN C., NG A., CHAN H., CHIANG M., DJURIŠIĆ A., NG Y., JIM W., GUO M., LEUNG F., **Nanotechnology** 23(47), p.475703. 2012.
- LODISH, H., BERK, A; ZIPURSKY, S. L., MATSUDAIRA, P. B. D., DARNELL, J. E.,. **Molecular Cell Biology**. ed. 4, New York: W.H. Freeman & Co., 2000.
- MA J., LIU J., BAO Y., ZHU Z., WANG X., ZHANG J., **Ceram Inter.** 39(3), p. 2803-2810, 2013.
- MAMAT M. H., KHUSAIMI Z., ZAHIDI M. M. E MAHMOOD M. R., *Universiti Teknologi MARA (UiTM)*, Shah Alam, Selangor, Malaysia (2012)

- MAN X., JUN-QIANG F., XIAO-LONG C., **Journal of Shanghai**, v. 12, p. 85–90, 2008.
- MANDARAS G. W., PARISH G. J., SHORE, J. **Batch wise Dyeing of Woven Cellulosic Fabrics – A Practical Guide**, England, Society of Dyers and Colourists, 1993.
- MAO Z., SHI Q., ZHANG L. P., CAO H. T., **Thin Solid Films**, v. 57, p.2681-2686, 2009.
- MARANA N. L. e SAMBRANO J. R., **Química Nova**, v. 33, p. 810-815, 2010.
- MELO C.P., Pimenta M., Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**, nº 18, p. 9-21, 2004.
- MEULENKAMP E. A., **J. Phys. Chem. B**. v.102,p. 5566–5572, 1998.
- MONTAZER M., MALEK R. M., AND RAHIMI A., **Fibers and Polymers**, V. 8, n. 6, p.608-612, 2007.
- MONTAZER M., PAKDEL E., **J. Photochem. Photobiol.**, v. 12, p. 293-303, 2011.
- MORAES, R. F., Caracterização por MET do aço SAE5115 microligado ao nióbio para cementação em altas temperaturas. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RG, 2002.
- MOTTE H., WESTMAN G., **Cellulose**, v. 19, p. 1677–1688, 2012.
- MURRAY C. B., KAGAN C. R., BAWENDI M. G., **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 30, p. 545-610, 2000.
- NAN, C-W., TSCHOPE A., HOLTEN S., KLIEM H., BIRNINGER R., **J. Appl. Phys.**, v. 85, nº 11, p. 7735-7740, 1999.
- NCCLS. Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests; Approved Standard— Eighth Edition. NCCLS document M2-A8 [ISBN 1-56238-485-6]. NCCLS, 940 West Valley Road, Suite1400, Wayne, Pennsylvania 19087-1898 USA, 2003.
- OSTROSKY E. A., MIZUMOTO M. K., LIMA M. E. L., KANEKO T. M., NISHIKAWA S. O., FREITAS B. R. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v. 18, p. 301-307, 2008.
- PADMAVATHY N., VIJAYARAGHAVAN R., **Sci. Technol. Adv. Mater.** 9(3), 035004, 2008.
- PAL S., TAK Y.K., SONG J.M., **Appl. Environ. Microbiol.**73(6), p.1712-1720, 2007.
- PANKEY G. A., SABATH L. D., CID 2004:38, p.864-870, 2015.
- PASQUET J., CHEVALIER Y., PELLETIER J., COUVAL E., BOUVIER D., BOLZINGER M.-A., **Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.** 457, p. 263-274, 2014.

- PAUPORTE, T., CORTES, R., FROMENT, M., BEAUMONT, B., LINCOT, D., **Chem. Mater.**, v. 14, p.4702- 4708, 2002.
- PENG X., PALMA S., FISHER N.S., WONG S.S., **Toxicol.** 102(3), p.186-196. 2011.
- PERELSHTEIN I., APPLEROT G., PERKAS N., WEHRSCHEZSIGL E., HASMANN A., GUEBITZ G. M., GEDANKEN A., **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, N°. 2, p. 361–366, 2009.
- PRADHAN D., e LEUNG K.T., **Langmuir**, v. 24, p. 9707-9716, 2008.
- PREMANATHAN M., KARTHIKEYAN K., JEYASUBRAMANIAN K., MANIVANNAN G., **Nanomed. Nanotech. Biol. Med.** 7(2), p.184-192, 2011.
- RAGHUPATHI K. R., KOODALI R. T., MANNA A. C., **Langmuir** 27(7), p. 4020-4028, 2011.
- RAJENDRAN R., BALAKUMAR C., AHAMMED H. A. M., JAYAKUMAR S., VAIDEK K., RAJESH E. M., **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, v. 2, p. 202-208, 2010.
- RAMANI M., PONNUSAMY S., MUTHAMIZHCHELVAN C., MARSILI E., **Colloids Surf. B** 117, p.233-239, 2014.
- RASMUSSEN J. W., MARTINEZ E., LOUKA P., WINGETT D. G., *Expert Opinion on Drug Delivery*, v. 7, p. 1063–1077, 2010.
- REDDY K.M., FERIS K., BELL J., WINGETT D.G., HANLEY C., PUNNOOSE A., **Appl. Phys. Lett.** 90(21), 213902, 2007.
- REI, M. et al., APIM – Associação Portuguesa das Indústrias da Malha e de Confecção, 2001.
- REZENDE, C.A., Auto-organização de nanopartículas utilizando padrões formados por transição de molhabilidade. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.
- ROMERO R., LEINEN D., DALCHIELE E.-A., RAMOS-BARRADO J.-R., MARTIN F., **Thin Solid Films**, v. 515, p. 1942–1949, 2006.
- SABINO, N. **Química Têxtil**, p. 33-38, 2006.
- SALEM, V., **Tingimento Têxtil, Apostila do Curso de Tingimento Têxtil**, Golden Química do Brasil, Módulo 1 e 2, novembro de 2000.
- SAWAI J., **J. Microbiol. Methods** 54(2), p. 177-182, 2003.
- SAWAI J., KAWADA E., KANOU F., IGARASHI H., HASHIMOTO A., KOKUGAN T., SHIMIZU M., **Chem. J. Eng. Jpn.** 29(4), p. 627-633,1996.

- SEVEN O., DINDAR B., AYDEMIR S., METIN D., OZINEL M. A., ICLI S., **J. Photochem. Photobiol. A**, v.165, p. 103-107, 2004.
- SHAHIDI S., RASHIDI A., GHORANNEVISS M., ANVARI A., RAHIMI M. K., BAMENI MOGHADDAM M., WIENER J., **Cellulose**, v. 17, p. 627-634, 2010.
- SHAHIDI S., WIENER J., **Antibacterial Agents in Textile Industry**, "Antimicrobial Agents", Cap. 19, ISBN 978-953-51-0723-1, 2012.
- SHARMA D., RAJPUT J., KAITH B., KAUR M., SHARMA S., **Thin Solid Films**, v.519, p. 1224-1229, 2010.
- SHEVCHENKO E. V., TALAPIN D. V., SCHNABLEGGER H., KORNOWSKI A., FESTIN O., SVEDLINDH P., HAASE M., WELLER H., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, p. 9090-9101, 2003.
- SHORE J. **Cellulosic Dyeing**. England: Society of Dyers and Colourists,1995.
- SIEGEL, R. W., **Nanostructured Materials**. Materials Science Division, Argonne National Laboratory, 1992.
- SILVA R. C., Ligas amorfas de CoP eletrodepositadas: propriedades magnéticas e morfológicas. **Tese de Doutorado**, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- SILVA R. F., Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização. **Tese de doutorado**, USP, SP, 2001.
- SILVA S., **Fibras Têxteis**. Senai/CTV, Blumenau, 19 p., 2003.
- SINGH G., JOYCE E. M., BEDDOW J., MASON T. J., **J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.**, v. 2, p. 106-120, 2012.
- SONG W., ZHANG J., GUO J., ZHANG J., DING F., LI L., SUN Z., **Toxicol. Lett.** 199(3), p.389-397. 2010.
- SPANHEL L., ANDERSON M.A., **J. Am. Chem. Soc.** v.113, p. 2826-2833, 1991.
- SPRINGFIELD E.P., AMABEOKU G., WEITZ F., MABUSELA W., JOHNSON Q. **Phytomedicine**. v. 10, p. 434-439,2003.
- SRICHARUSSIN W., THREEPOP NATKUL P., NEAMJAN N., **Fibers Polym.**, v. 12, p. 1037-1041, 2001.
- STANKOVIĆ A., DIMITRIJEVIĆ S., USKOKOVIĆ D., **Colloids Surf. B** 102, p. 21-28, 2013.
- STEINER, T., **Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications**. Ed. Artech House, USA, p. 434, 2004.
- SUKON S.O., Phanichphantand Bionanotechnology II Global Prospects. : Antimicrobial nanomaterials in the textile industry

- (D. E. Reisner, Ed.Eds), USA Boca Raton Florida: CRC Press, pp., 2011.
- SZE, S.M. **Physics of semiconductor devices**. Ed. New York: Wiley, 2ª edição, p. 868, 1981.
- TALEBIAN N., AMININEZHAD S.M., DOUDI M., **J. Photochem. Photobiol.**120, p.66-73, 2013.
- TAM K., DJURIŠIĆ A., CHAN C., XI Y., TSE C., LEUNG Y., CHAN W., LEUNG F., AU D., **Thin solid films** 516(18), p. 6167-6174, 2008.
- TARIQ JAN J.I., ISMAIL M., ZAKAULLAH M., NAQVI S.H., BADSHAH N., **Int. J. Nanomedicine** 8(1), p.3679-3687, 2013.
- THE AMERICAN HERITAGE MEDICAL DICTIONARY, Editora Boston : Houghton Mifflin Co., 2007.
- TJONG, S.C., CHEN, H., **Mater. Sci. and Eng R-Reports**, v. 45, p. 1-88, 2004.
- TOKUMOTO M.S., PULCINELLI S.H., SANTILLI C.V., CRAIEVICH A.F., **J. Non-Cryst. Solids**. v. 247, p. 176-182, 1999.
- TWARDOKUS, R. G. Reuso de Água no Processo de Tingimento da Indústria Têxtil. **Dissertação de Mestrado**, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.
- UĞAR S. S., SARUSIK M., AKTAS A. H., UCAR M. C., ERDER E., **Nanoscale Res. Lett.**, v.5, p. 1204-1210, 2010.
- VAEZI, M. R., **Journal of Materials Processing Technology**, v.205, p. 332-337, 2008.
- VAEZI, M.R., SADRNEZHAAD, S.K., **Materials and Design**, v. 28, p. 515-519, 2007.
- VIGNESHWARAN N., KUMAR S., KATHE A.A., VARADARAJAN P.V., PRASAD V., **Nanotechnology**, v. 17, p. 5087-5095, 2007.
- WAHAB R., KIM Y.-S., MISHRA A., YUN S.-I., SHIN H.-S., **Nanoscale Res. Lett.** 5(10), p.1675-1681, 2010a.
- WAHAB R., MISHRA A., YUN S.-I., KIM Y.-S., SHIN H.-S., **Appl. Microbiol. Biotechnol.**87(5), p.1917-1925, 2010b.
- WANG L., MA W., ZHANG S., TENG X., YANG J. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 602-608, 2009.
- WANG X., YANG F., YANG W., YANG X., **Chem. Commun.**42, p.4419-4421. 2007.
- WANG, J., GAO, L., **J. Mater. Chem.**, v. 13, p. 2551-2554, 2003.
- WATT, I. M. The Principles and Practice of Electron Microscopy. New York: Cambridge University Press, 2and ed., 1997.

- WEI, W., XU, G., WANG, J., WANG, T., **Vacuum**, v. 81, p.656-662, 2007.
- WU J.M., **J. Phys. Chem. C** 119(3), p. 1433–1441, 2015.
- WU, L., WU, Y., LU, Y., **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 128-133, 2006.
- WU, L.Y.L., TOK, A.I.Y., BOEY, F.Y.C., ZENG, X.T., ZHANG, X.H., **Transactions on Nanotechnology**, v. 6, n° 5, p. 497-503, 2007.
- XIE Y., HE Y., IRWIN P.L., JIN T., SHI X., **Appl. Environ. Microbiol.** 77(7), p.2325-2331. 2011.
- XU B., NIU M., WEI L., HOU W., LIU X., **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 188, p. 98–105, 2007.
- XU, L.; GUO, Y.; LIAO, Q.; ZHANG, J.; XU, D., **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 13519-22, 2005.
- YADAV A., PRASAD V., KATHE A. A., RAJ S., YADAV D., SUNDARAMOORTHY C., **Bull. Mater. Sci.**, v.29, p. 641-645, 2006.
- YAMAMOTO O., *Int. J. Inorg. Mater.*3(7), p.643-646, 2001.
- YANG H., LIU C., YANG D., ZHANG H., XI Z., **J. Appl. Toxicol.** 29(1), p. 69-78, 2009.
- YIN C, LI J, XU Q, PENG Q, LIU Y, SHEN X., **Carbohydr Polym**, v. 67, p. 147–154, 2007.
- YUAN GE A.D., JOSHUA P., SCHIMEL B. D., PATRICIA A., HOLDENA C. D., **Applied and Environmental Microbiology**. v. 8 p.6749-6758, 2012.
- ZAOUI, A., SEKKAL, W., **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 1-6, 2002.
- ZHANG D., CHEN L., FANG D., TOH G. W., YUE X., CHENY., LINH., **Textile Research Journal**, 83(15), p.1625–1633, 2013.
- ZHANG L., JIANG Y., DING Y., POVEY M., YORK D., **J. Nanopart. Res.** 9(3), p.479-489, 2007.
- ZHU M., ENVIRON L., LIN D., **Sci. Technol.** 45(5), p.1977-1983, 2011.
- ZNAIDI L., **Materials Science and Engineering B**, v. 174, p. 18–30, 2010.
- ZVEKIC D., SRDIC V. V., KARAMAN M. A., MATAVULJ M. N., **Proc. Appl. Ceram.**, v. 5, p. 41-45, 2011.



# ANEXO I – PROCESSAMENTO SOLOQUÍMICO PARA A PRODUÇÃO DE DE NANOESTRUTURA DE ZnO EM PÓ

## I. SÍNTESE DE NANOESTRUTURA DE ZnO EM PÓ

O processamento soloquímico usado para revestimento do substrato de algodão com nanoestruturas de ZnO também pode ser usado para obter nanopartículas de ZnO em pó. Nessa rota de síntese usou-se solução alcalina (hidróxido de potássio) e do precursor nitrato de zinco hexahidratado. A síntese é baseada na rota de síntese estudada por Gusatti et al. (2009). Esta técnica possibilita a preparação de materiais nanocristalinos com elevada qualidade, em um período de reação curto e em temperaturas mais baixas do que as utilizadas por outras técnicas.

A unidade de produção (Figura 13) utilizada é composta basicamente por um reator (balão de destilação de três bocas), um agitador magnético com controle de temperatura e agitação, uma bureta, bomba de vácuo para filtração, termômetro, papel filtro, funil de büchner, kitassato, barra magnética, rolhas de silicone, almofariz de ágata e estufa para secagem do material.

Os reagentes utilizados na síntese dos nanocristais de ZnO estão listados na Tabela 2. A produção das amostras de ZnO foi realizada a partir de uma solução alcalina aquecida e outra contendo o complexo de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) que foi chamada de solução precursora. Todos os reagentes são de grau analítico e foram usados sem qualquer purificação adicional.

A solução alcalina foi preparada pela dissolução do KOH em água deionizada, na temperatura ambiente. A concentração desta solução foi fixada em 1,0 M. A solução alcalina foi colocada no reator (balão de destilação de três bocas) e aquecida até a temperatura desejada (50, 60, 70, 80 e 90 °C), sob agitação constante. O aquecimento foi realizado em um agitador magnético com controle de temperatura e agitação.

A solução precursora (0,3 M; 0,5 M e 0,7 M) foi preparada pela dissolução do precursor ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em água deionizada, na temperatura ambiente. Esta solução foi colocada em uma bureta, onde ficou reservada até o momento de ser transferida ao reator.

Um termômetro e uma bureta foram acoplados nos orifícios do reator com rolha de silicone. O uso deste reator permite o acompanhamento constante da temperatura e possibilita que a síntese ocorra nas condições desejadas. O acompanhamento da temperatura é

fundamental e indica o momento ideal para início da adição do precursor no reator. Outra vantagem do uso deste tipo de reator é a minimização de perdas por evaporação da solução durante a síntese, principalmente em temperaturas mais elevadas.

Quando a solução alcalina atinge a temperatura desejada, a solução precursora (na temperatura ambiente) é adicionada lentamente (gotejada) no reator durante 30 minutos, sob agitação vigorosa.

O gotejamento da solução precursora na solução alcalina provoca a imediata mudança de coloração da solução de mistura, que gradualmente passa de transparente para branca. Esta mudança é um indicativo da formação dos nanocristais de ZnO.

A suspensão formada com o fim do gotejamento da solução precursora é mantida no reator por mais 2 horas, sob agitação constante, na temperatura de reação desejada. Após as 2 horas de reação, o precipitado branco depositado no fundo do reator foi filtrado em funil de büchner, com auxílio de uma bomba a vácuo e lavado diversas vezes com água deionizada. Em seguida, o produto obtido foi seco a 65 °C em estufa por cerca de 3 horas. Depois de secas, as amostras foram desagregadas em almofariz de ágata.

## II. CARACTERIZAÇÃO

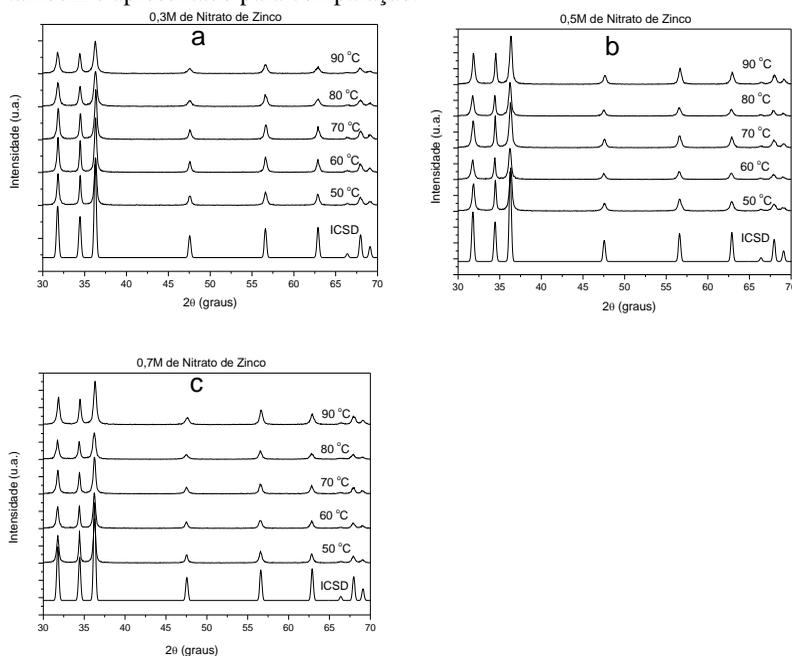
Neste item é identificada a estrutura cristalina das amostras de ZnO, em pó, produzidas neste trabalho com o precursor nitrato de zinco hexahidratado e KOH. A identificação é realizada comparando a localização dos picos do difratograma experimental com aquela dos picos do difratograma padrão do ZnO, disponível em ICSD. Também é apresentado neste item, o tamanho médio de cristalito das amostras, calculado a partir dos resultados de DRX pela equação de Scherrer. Na caracterização por MET, a morfologia e o tamanho médio de partícula são determinados.

### a. Difração de Raios-X

A estrutura cristalina das nanoestruturas de ZnO foi investigada pela técnica de difração de raios X. Os difratogramas apresentados na Figura 51 são relativos às amostras formadas em diferentes temperaturas de reação com o precursor  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nas concentrações 0,3 M (Fig. 51(a)), 0,5 M (Fig. 51(b)) e 0,7 M (Fig. 51(c)). Nesta Figura, o padrão de difração do ZnO fornecido pelo banco de dados ICSD (cartão número 57450) também é apresentado para comparação. Em todos os

difratogramas experimentais os picos de difração observados coincidem com o padrão informadas pelo banco de dados ICSD.

Figura 51 - Difratogramas das amostras de ZnO produzidas com o precursor  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em: (a) 0,3 M, (b) 0,5 M, (c) 0,7 M. O cartão ICSD n° 57450 também é apresentado para comparação.



Fonte: o autor.

Os difratogramas da Figura 51 revelam que todos os picos possuem posições angulares correspondem as posições angulares dos picos característicos da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, com grupo espacial  $P6_3mc$  e parâmetros de rede  $a = 3,25 \text{ \AA}$  e  $c = 5,20 \text{ \AA}$ , de acordo com os dados ICSD. Nenhum pico de outra fase foi detectado nos difratogramas, o que indica que as amostras de ZnO obtidas possuem elevado grau de pureza. Assim, a análise de DRX confirma que essa estratégia de síntese é adequada para produção do material ZnO a partir de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e KOH.

A forma dos picos mostrada pelos difratogramas indica que os produtos estão bem cristalizados. A cristalinidade se refere a repetição

regular do arranjo de átomos em uma célula unitária numa distância relativamente grande dentro de uma partícula.

Em todos os difratogramas, o plano (101) é mais intenso do que os demais. Tal característica indica a direção de crescimento dos cristais (BUONSANTI, 2005), que no caso do ZnO é ao longo do eixo  $c$  (direção [0001]) da estrutura wurtzita (STEINER, 2004).

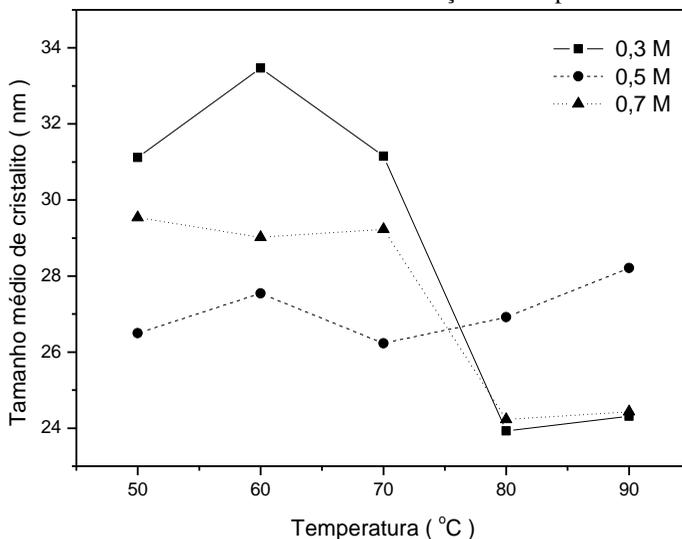
#### b. Tamanho de cristalito - *Equação de Scherrer*

Como mencionado anteriormente, os picos do difratograma do ZnO fornecido pelo banco de dados são mais estreitos do que aqueles dos difratogramas experimentais. De acordo com Buonsanti (2005), o alargamento dos picos de difração é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito. Assim, a temperatura de reação pode estar influenciando o tamanho de cristalito das amostras produzidas neste trabalho. Para confirmação desta hipótese foi efetuado o cálculo do tamanho de cristalito, usando a equação de Scherrer (Equação 2).

O tamanho de cristalito das amostras foi calculado para o plano cristalino (101). Neste cálculo é necessário o conhecimento do valor do comprimento de onda de raios X do difratômetro ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), da largura total do pico medida a meia altura de sua intensidade máxima em radianos ( $\beta$ ), do valor da constante  $k$  ( $k = 0,91$ ) e do ângulo de difração ( $\theta$ ).

A Figura 52 apresenta o tamanho médio de cristalito em função da temperatura de reação. O tamanho médio de cristalito, obtido através da equação de Scherrer para amostras sintetizadas com precursor na concentração de 0,5 M e nas temperaturas estudadas (50, 60, 70,80 e 90 °C), possuem valores próximos e não apresentam variação significativa com o aumento da temperatura. Porém, o tamanho médio de cristalito das amostras de ZnO produzidas nas concentrações de 0,3 M e a 0,7 M indicam a redução do tamanho médio de cristalito com o aumento de temperatura.

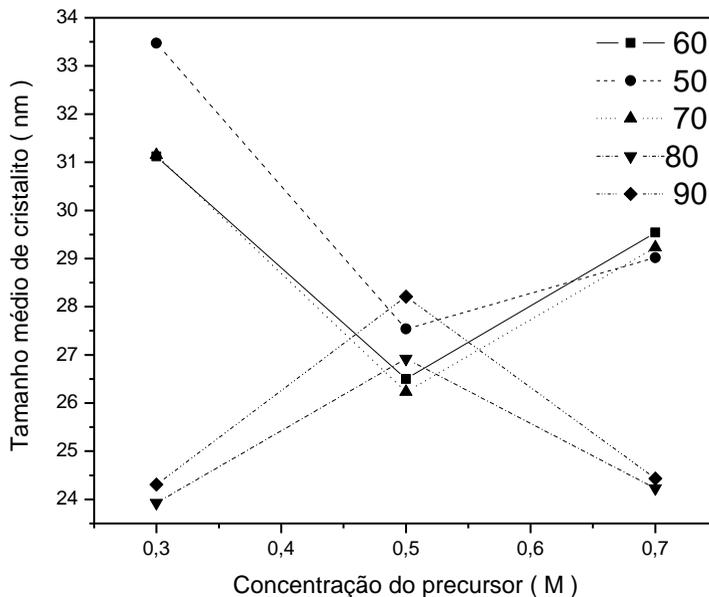
Figura 52 - Tamanho médio de cristalito em função da temperatura de reação.



Fonte: o autor.

A Figura 53 confirma que as amostras de ZnO sintetizadas na concentração de 0,5 M apresentam pouca variação no valor do tamanho médio de cristalito com a variação da temperatura. No entanto, as amostras produzidas nas concentrações de 0,3 M e 0,7 M apresentam um aumento no valor do tamanho médio de cristalito com a alteração da temperatura de síntese de 70 °C para 80 °C e 90 °C.

Figura 53 - Tamanho médio de cristalito em função da concentração do precursor nitrato de zinco hexahidratado.



Fonte: o autor.

c. Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de pó de ZnO sintetizados pelo método soloquímico

A morfologia e o tamanho de partícula dos nanocristais de ZnO foram examinados por MET. A Figura 54 apresenta as imagens de MET de amostras de ZnO sintetizadas em 50 °C na concentração de 0,3 M (Fig. 54(a)), 0,5 M (Fig. 54(b)) e 0,7 M (Fig. 54(c)). Essa Figura mostra que a morfologia predominante é a de bastões.

A Figura 55 apresenta as imagens de MET de amostras de ZnO sintetizadas em 60 °C na concentração de 0,3 M (Fig. 55(a)), 0,5 M (Fig. 55(b)) e 0,7 M (Fig. 55(c)). Essa Figura mostra que a morfologia predominante é a de bastões com algumas partículas arredondadas.

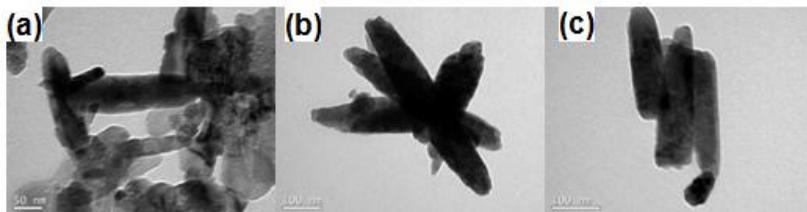
A Figura 56 apresenta as imagens de MET de amostras de ZnO sintetizadas em 70 °C na concentração de 0,3 M (Fig. 56(a)), 0,5 M (Fig. 56(b)) e 0,7 M (Fig. 56(c)). Essa Figura mostra que a morfologia predominante é a de bastões com pequenos aglomerados de partículas arredondadas.

A Figura 57 apresenta as imagens de MET de amostras de ZnO sintetizadas em 80 °C na concentração de 0,3 M (Fig. 57(a)), 0,5 M (Fig. 57(b)) e 0,7 M (Fig. 57(c)). Essa Figura mostra que a morfologia predominante das partículas é a de bastões (Fig. 57(b)) e também apresenta bastões curtos e partículas arredondadas (0,3 M e 0,7 M).

A Figura 58 apresenta as imagens de MET de amostras de ZnO sintetizadas a 90°C na concentração de 0,3M (Fig. 58(a)), 0,5 M (Fig. 58(b)) e 0,7 M (Fig. 58(c)). Essa Figura mostra que a morfologia predominante é a de pequenos bastões e partículas arredondadas.

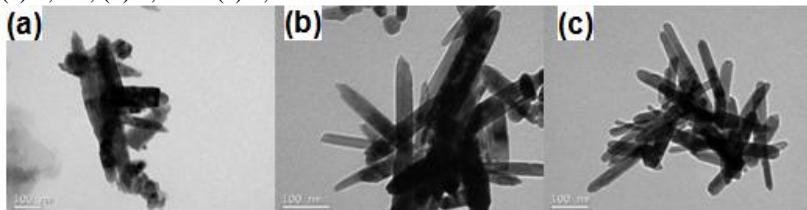
Em geral, observa-se nas imagens que a morfologia predominante é a de bastões e, aparentemente, os nanocristais de ZnO também possuem morfologia composta por partículas arredondadas, por bastões curtos com pontas arredondadas e por grandes blocos de partículas aglomeradas. Algumas nanopartículas mostram claramente o formato de bastão com ponta semelhante à de lápis, estando de acordo com uma das formas evidenciadas na literatura para o ZnO. A morfologia apresentada pelas amostras confirma que a direção de crescimento preferencial das partículas do ZnO é ao longo do eixo *c* da estrutura wurtzita, como prevista pelos resultados de DRX.

Figura 54- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 50°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M.



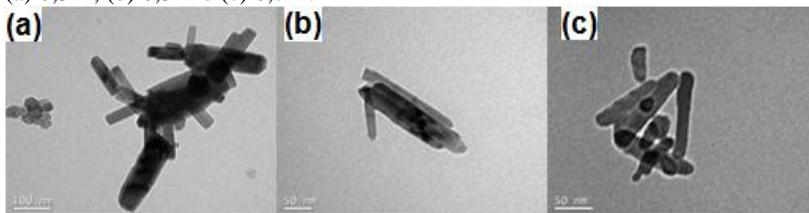
Fonte: o autor.

Figura 55- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 60°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M.



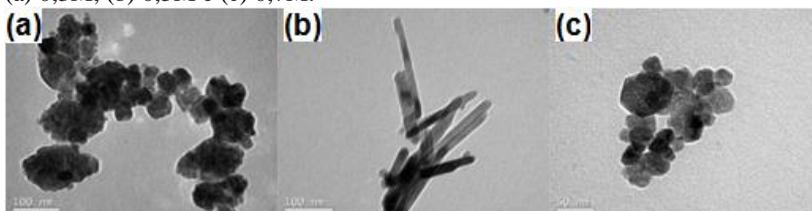
Fonte: o autor.

Figura 56- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 70°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M.



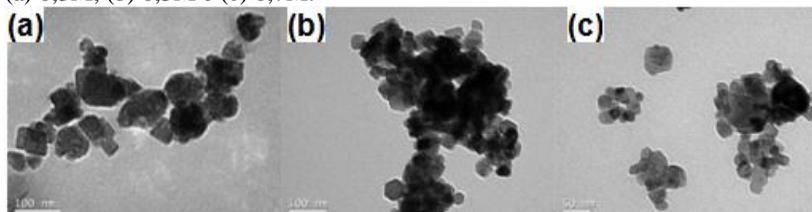
Fonte: o autor.

Figura 57- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 80°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M.



Fonte: o autor.

Figura 58- Imagem de MET de amostras sintetizadas a 90°C na concentração de (a) 0,3M, (b) 0,5M e (c) 0,7M.



Fonte: o autor.

A tabela 11 apresenta os tamanhos médios de cristalito obtidos pela fórmula de Scherer, o diâmetro médio e comprimento médio, ambos obtidos por medidas feitas nas imagens de MET, e também a relação entre o comprimento e o diâmetro. Essa relação indica quantas vezes o comprimento é maior que o diâmetro e com ela é possível ter uma indicação do tipo de morfologia apresentada pelas partículas (nanobastões ou arredondadas). Os dados estimados a partir das micrografias mostram que os valores de diâmetro de partícula estão de acordo com os resultados de tamanho de cristalito médio, calculados a partir dos dados de DRX.

Tabela 12 - Tamanhos de cristalito médios, diâmetros e comprimentos médios dos nanobastões extraídos dos resultados de DRX e MET.

Concentração (M)	Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito médio (nm)	(D) Diâmetro médio (nm)	(C) Comprimento médio (nm)	Razão: C / D
0,3	50	26,49	19,88	145,36	7,33
0,3	60	28,75	29,61	182,98	6,17
0,3	70	27,24	26,19	132,03	5,04
0,3	80	20,44	21,09	62,74	2,97
0,3	90	21,45	22,85	67,10	2,93
0,5	50	23,33	20,53	61,60	2,51
0,5	60	23,59	22,15	119,92	5,41
0,5	70	22,66	25,02	90,75	3,63
0,5	80	23,86	20,15	138,49	6,87
0,5	90	24,06	21,05	122,70	5,83
0,7	50	26,71	22,63	26,75	5,01
0,7	60	25,92	26,75	118,05	4,41
0,7	70	26,33	24,70	101,29	4,10
0,7	80	19,95	19,39	32,23	1,66
0,7	90	21,46	21,76	29,52	1,36

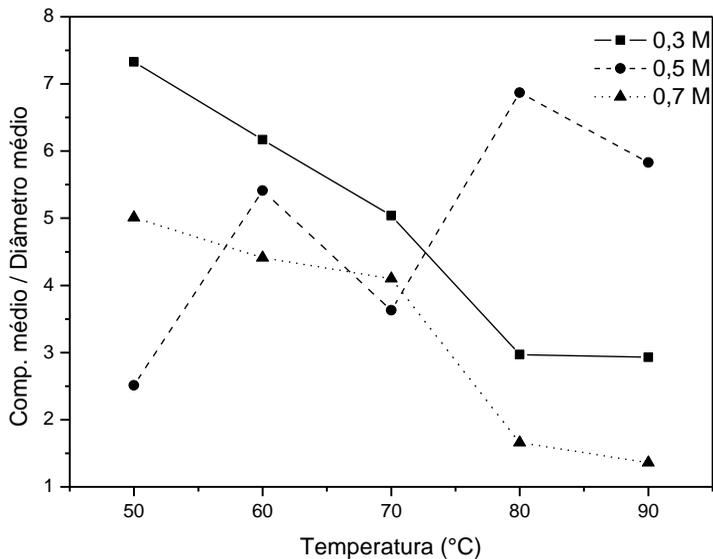
Fonte: o autor.

De acordo com a Figura 59, a razão entre comprimento e diâmetro médios das partículas diminui com o aumento da temperatura de reação, com exceção dos bastões produzidos com 0,5 M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

As imagens de MET mostraram que a morfologia geral das partículas do ZnO produzidas com nitrato de zinco hexahidratado é do tipo bastão. Porém, as amostras sintetizadas em 90 °C apresentam morfologia irregular e têm em sua composição partículas arredondadas e nanobastões. De acordo com a Figura 59, a razão entre comprimento e diâmetro médios das partículas produzidas em 90 °C e com 0,7 M se aproximam do valor 1 (um) com o aumento da temperatura de reação. Este dado indica que o comprimento se aproxima do valor do diâmetro da partícula, o que pode explicar o surgimento destas diferentes formas. Portanto, a temperatura de reação tem influência predominante na

determinação da morfologia dos nanocristais de ZnO produzidos com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e KOH.

Figura 59 - Relação entre comprimento médio e diâmetro médio em função da temperatura de síntese.



Fonte: o autor.