

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÊXTIL
CURSO ENGENHARIA TÊXTIL

Bianca Marciano Moreira

**ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE FUNCIONALIZAÇÃO PARA
REPELÊNCIA À ÁGUA E/OU ÓLEO EM FIBRAS CELULÓSICAS**

Blumenau

2023

Bianca Marciano Moreira

**ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE FUNCIONALIZAÇÃO PARA
REPELÊNCIA À ÁGUA E/OU ÓLEO EM FIBRAS CELULÓSICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil.

Orientador: Prof. Dr. Brenno Henrique Silva Felipe

Blumenau

2023

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

Moreira, Bianca Marciano

Estudo Comparativo dos Métodos de Funcionalização para
Repelência à Água e/ou Óleo em Fibras Celulósicas / Bianca
Marciano Moreira ; orientador, Brenno Henrique Silva Felipe,
2023.

71 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade
Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em
Engenharia Têxtil, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Hidrofobicidade. 3. Oleofobicidade.
4. Fibras celulósicas. 5. Funcionalização têxtil. I. Felipe,
Brenno Henrique Silva. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Graduação em Engenharia Têxtil. III. Título.

Bianca Marciano Moreira

**Estudo comparativo dos métodos de funcionalização para repelência à água
e/ou óleo em fibras celulósicas**

Este Projeto Final de Curso II foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro Têxtil, e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Têxtil.

Blumenau, 27 de novembro de 2023.



Documento assinado digitalmente
Grazyella Cristina Oliveira de Aguiar
Data: 28/11/2023 08:30:08-0300
CPF: ***.439.299-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof^a. Grazyella Cristina Oliveira de Aguiar, Dr^a.

Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:



Documento assinado digitalmente
BRENNO HENRIQUE SILVA FELIPE
Data: 05/12/2023 09:30:07-0300
CPF: ***.335.334-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Brenno Henrique Silva Felipe, Dr.
Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina



Documento assinado digitalmente
Carlos Rafael Silva de Oliveira
Data: 28/11/2023 08:50:20-0300
CPF: ***.041.159-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Carlos Rafael Silva de Oliveira, Dr.
UFSC - DET



Documento assinado digitalmente
Catia Rosana Lange de Aguiar
Data: 28/11/2023 11:00:44-0300
CPF: ***.845.219-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof^a. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^a.

UFSC - DET

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Roselene Marciano Moreira e Pedro Moreira Filho, por serem minha base. Obrigada pela minha educação, por nunca medirem esforços para o meu crescimento, e pelo apoio, confiança e o grandioso amor de sempre.

À minha irmã, Bárbara Moreira Noronha, que me inspira todo dia com sua determinação, carinho, coragem e generosidade. Sou imensamente grata por tê-la em minha vida e por tudo que me ensinastes.

Aos meus amigos de curso, pelo companheirismo, acolhimento, e por proporcionarem alegria e leveza durante este período. Em especial, à Ana Carolina Volkmann e Camila Petters Gueths, que estiveram comigo nesta jornada desde o início, e que levo com muito amor junto a mim para além da universidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Brenno Henrique Silva Felipe por todos os esclarecimentos, conselhos, incentivos, suporte e pela parceria ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço também à Universidade Federal de Santa Catarina, especialmente ao Departamento de Engenharia Têxtil, pela estrutura física e por todos os conhecimentos proporcionados.

Aos professores do campus Blumenau, exemplos de profissionais que formaram uma importante parte de quem sou hoje, minha sincera gratidão.

“A ciência de hoje é a tecnologia de amanhã.”

(Edward Teller)

RESUMO

A atual competitividade no mercado têxtil requer que as indústrias produzam materiais com novas tecnologias para se destacarem frente aos seus concorrentes. A partir disso, diferenciais como acabamentos autolimpantes são de grande interesse. Uma das formas de obtenção de tecidos com tal propriedade, é através de acabamentos com a tecnologia de repelência à água e óleo. O presente estudo teve em vista a análise de diferentes métodos de funcionalização em fibras celulósicas para obter propriedades hidrofóbicas e/ou oleofóbicas. Dessa forma, podem ser obtidas vantagens como maior durabilidade do produto têxtil, proteção contra microrganismos, facilidade de limpeza e leveza do material. Assim, o trabalho foi construído a partir de referências em livros, artigos científicos, trabalhos acadêmicos, meios digitais relacionados ao tema, entre outros. Delimitou-se a seleção de referências considerando o ano de publicação da pesquisa, adotando o período entre os anos de 2010 e 2023 como base. Notou-se que uma superfície repelente à água e/ou óleo é alcançada por meio da interação de dois principais fatores, a redução da energia superficial e a formação de uma estrutura rugosa. Diversos materiais podem proporcionar tais efeitos nos têxteis, como é o caso da incorporação de cadeias perfluoroalquílicas, a qual reduz a energia superficial do substrato. Além disso, conforme o comprimento da cadeia do monômero hidrofóbico aumenta, o ângulo de contato entre o tecido e a substância também apresenta acréscimo. Ainda, foi relatada a formação de rugosidade na microssuperfície, proporcionada pelas nanopartículas de sílica e nanobastões de óxido de zinco, por exemplo. Para conferir propriedades de repelência à água e/ou óleo, a tensão superficial do tecido deve ser menor que a tensão superficial crítica da água e/ou óleo. Como a tensão superficial do óleo é consideravelmente menor que a da água, é compreensível que muitos produtos de repelência sejam satisfatórios no que diz respeito à repelência da água, mas inadequados para repelir o óleo. Entretanto, pesquisadores buscam cada vez mais formas de obter também a repelência à óleo, seja através da sinergia entre diferentes produtos, ou por meio da descoberta de novos agentes. Nota-se que este é um tema em ascensão, entretanto, ainda apresenta grandes questões a serem aprofundadas e investigadas. Portanto, o estudo comparativo dos produtos auxiliou na compreensão das particularidades, resultados e desafios dos métodos mais comumente aplicados em substratos têxteis para tal finalidade.

Palavras-chave: Repelência; Hidrofobicidade; Oleofobicidade; Fibras celulósicas; Funcionalização têxtil.

ABSTRACT

Current competitiveness in the textile market requires industries to produce materials with new technologies to stand out from their competitors. Based on this, differences such as self-cleaning finishes are of great interest. One of the ways to obtain fabrics with this property is through finishes with water and oil repellency technology. The present study aimed to analyze different functionalization methods in cellulosic fibers to obtain hydrophobic and/or oleophobic properties. In this way, it is possible to obtain advantages such as greater durability of the textile product, protection against microorganisms, ease of cleaning and lightness of the material. Thus, the work was constructed from references in books, scientific articles, academic works, digital media related to the topic, among others. The selection of references was limited considering the year of publication of the research, adopting the period between 2010 and 2023 as a base. It was possible to note that a water and/or oil repellent surface is achieved through the interaction of two main factors, the reduction of surface energy and the formation of a rough structure. Several materials can provide such effects on textiles, as the incorporation of perfluoroalkyl chains, which reduces the surface energy of the substrate. Furthermore, as the length of the hydrophobic monomer chain increases, the contact angle between the tissue and the substance also increases. Furthermore, the formation of roughness on the microsurface has been reported, provided by silica nanoparticles and zinc oxide nanorods, for example. To provide water and/or oil repellency properties, the surface tension of the fabric must be lower than the critical surface tension of the water and/or oil. Since the surface tension of oil is considerably lower than that of water, it is understandable that many repellent products are satisfactory with regard to water repellency but inadequate for repelling oil. However, researchers are increasingly looking for ways to achieve oil repellency as well, whether through synergy between different products, or through the discovery of new agents. It is noted that this is a rising topic, however, it still presents major questions to be deepened and investigated. Therefore, the comparative study of the products helped to understand the particularities, results and challenges of the methods most commonly applied to textile substrates for this purpose.

Keywords: Repellency; Hydrophobicity; Oleophobicity; Cellulosic fibers; Textile functionalization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Publicações no tema nos últimos 20 anos.....	17
Figura 2 – Superfícies têxteis.....	20
Figura 3 – Malha (a) por trama e (b) por urdume.....	21
Figura 4 – Classificação das fibras têxteis.....	23
Figura 5 – Seção transversal da fibra de algodão.....	24
Figura 6 – Morfologia e camadas da fibra de algodão.....	24
Figura 7 – MEV do corte transversal da fibra de juta.....	26
Figura 8 – Reação química para produção da viscose.....	27
Figura 9 – Microestrutura rugosa da flor de lótus.....	30
Figura 10 – Modelos de Cassie-Baxter e de Wenzel, respectivamente.....	31
Figura 11 – Classificação de superfícies conforme o ângulo de contato.....	32
Figura 12 – Estrutura química do polidimetilsiloxano.....	36
Figura 13 – Estruturas químicas do G, GO e rGO.....	39
Figura 14 – Número de publicações nos últimos 20 anos por produto.....	44
Figura 15 – Diferentes líquidos em contato com o tecido de algodão tratado com NaOH.....	51
Figura 16 – Ângulo de contato das amostras de parafina e cera de abelha vs. temperatura.....	53
Figura 17 – Ângulos de contato entre a água e diferentes tratamentos na fibra de juta.....	56
Figura 18 – Microscopia da fibra de juta não tratada e após tratamento, respectivamente.....	56
Figura 19 – Ângulos de contato da viscose em função dos ciclos de tratamento com rGO.....	57
Figura 20 – Esquema do procedimento de tratamento de algodão com rGO.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas da fibra de juta.	25
Tabela 2 – Propriedades da fibra de viscose.....	27
Tabela 3 – Resumo das referências a serem discutidas.	42
Tabela 4 – Ângulos de contato entre fibra de juta e água/óleo.....	47
Tabela 5 – Ângulos de contato obtidos conforme tratamentos na fibra de juta.	50

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Critérios definidos para a pesquisa	40
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
ACAC	Acetilacetona
AFM	Microscopia de Força Atômica
BA	Acrilato de butila
CJ	Juta
CO	Algodão
CPTS	Cloropropiltriétoxissilano
CV	Viscose
CVD	Deposição Química de Vapor
EDS	Espectrômetro de Raios X de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
G	Grafeno
GO	Óxido de Grafeno
HFBMA	Metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutila
HRP	Peroxidase de rábano
HTEOS	Hexadeciltrimetoxissilano
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBFSMA	Polimetacrilato de Bisfluoroalquilsiloxilo
PDMS	Resina de silicone de cura acetoxi
PFC	Perfluorocarboneto
PFHA	Ácido Perfluorheptanóico
PFNL	1H,1H-perfluorononilamina
PFOA	Ácido Perfluorooctanóico
PFOS	Sulfonato de Perfluorooctano
PMFSMA	Polimetacrilato de Monofluoroalquilsiloxilo
PTFE	Poli-Tetra-Fluoroetileno
PTFSMA	Polimetacrilato de Trisfluoroalquilsiloxilo
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
TEOS	Ortossilicato de Tetraetila
TFMPP	4-[4-(trifluorometil)fenoxi]fenol
UV	Ultravioleta
WCA	Ângulo de contato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos Específicos.....	18
1.2	JUSTIFICATIVA	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	20
2.2	FIBRAS TÊXTEIS	22
2.2.1	Algodão	23
2.2.2	Juta.....	25
2.2.3	Viscose.....	26
2.3	TÊXTEIS FUNCIONAIS.....	27
2.4	TECNOLOGIA AUTOLIMPANTE	28
2.4.1	Energia Superficial	29
2.4.2	Rugosidade	30
2.4.3	Ângulo de contato	31
2.4.4	Repelência.....	32
2.4.4.1	<i>Repelência à água</i>	32
2.4.4.2	<i>Repelência ao óleo.....</i>	33
2.4.4.3	<i>Anfifobicidade.....</i>	33
2.5	PRODUTOS PARA REPELÊNCIA	34
2.5.1	Fluorcarbonos	34
2.5.2	Silicones	35
2.5.3	Parafinas.....	36
2.5.4	Acrilatos.....	37
2.5.5	Grafeno	38
3	METODOLOGIA.....	40
3.1	CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA	40
3.2	CRITÉRIOS ADOTADOS.....	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE FLUORCARBONOS	45
4.2	PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE SILICONES	49

4.3	PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE PARAFINAS.....	52
4.4	PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE ACRILATOS	54
4.5	PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE GRAFENO.....	57
4.6	OUTROS ELEMENTOS EMPREGADOS PARA REPELÊNCIA	60
4.6.1	Betulina.....	60
4.6.2	Óxido de Zinco.....	60
5	CONCLUSÕES.....	62
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de têxteis funcionais tem sido amplamente estudado, devido às diversas propriedades que podem oferecer. Uma das tecnologias de funcionalização aplicadas a materiais têxteis mais estudadas é a autolimpante, também conhecida como *self-cleaning*. Segundo Saad *et al.* (2016), a teoria da autolimpeza foi promovida a partir de fenômenos da natureza que podem ser observados em folhas de plantas de lótus, plantas de arroz, asas de borboletas e escamas de peixes. Assim, uma superfície autolimpante é caracterizada por suas propriedades hidrofóbicas, oleofóbicas, anfifóbicas ou fotocatalíticas. A partir disso, esta funcionalização reduz o tempo de higienização do substrato, além de diminuir o custo à longo prazo.

Um material hidrofóbico consiste na capacidade de não se misturar com líquidos, especialmente a água, já a oleofobicidade, é caracterizada pela ação de repelência ao óleo. Paul (2015) afirma que a propriedade de repelência de um material sólido é determinada tanto pela composição química da superfície sólida, quanto pela topografia da superfície, ou seja, sua rugosidade. Se a composição química indica hidrofobicidade, uma superfície rugosa geralmente revela ângulos de contato mais elevados contra a água em comparação com uma superfície lisa com a mesma composição química. Então, a molhabilidade de superfícies ásperas, como em substratos têxteis, é menor do que para superfícies lisas.

A partir de tratamentos hidrofóbicos e oleofóbicos, têm-se vantagens como maior durabilidade do produto têxtil, proteção contra microrganismos, facilidade de limpeza e leveza do material, já que não irá absorver a água e/ou óleo, então sua massa não será aumentada quando em contato com a sujidade (Bahners *et al.*, 2008).

Uma das formas de avaliação da hidrofobicidade e oleofobicidade de uma superfície é através da medição dos ângulos de contato. Quando as forças adesivas com a superfície do sólido são superiores às forças coesivas do líquido, o ângulo de contato é menor que 90°. Assim, tem-se como resultado o molhamento da superfície, portanto, essa superfície diz-se hidrofílica. Por outro lado, se uma gota de água em contato com a superfície formar um ângulo superior a 90°, esta designa-se hidrofóbica ou repelente à água, não havendo molhamento da superfície. Portanto, o ângulo de contato permite classificar uma superfície em hidrofílica, superhidrofílica, hidrofóbica e superhidrofóbica (Allegro, 2015; Paul, 2015).

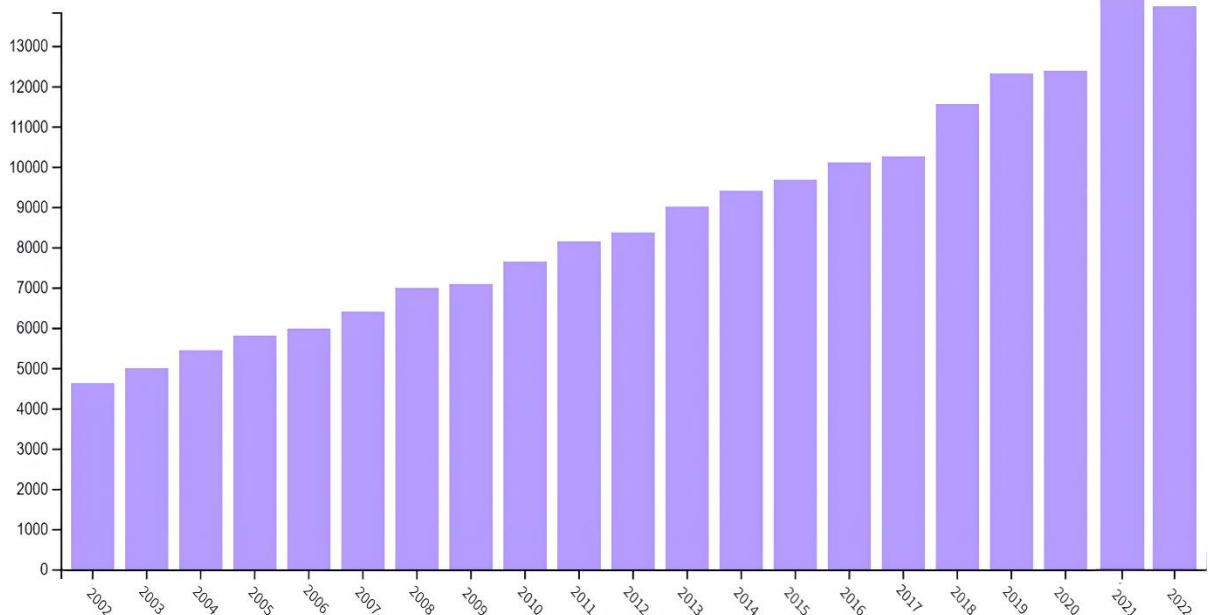
Outra forma de tornar um têxtil autolimpante, é por meio da fotocatalise. Este mecanismo permite que compostos orgânicos sejam decompostos através de reações de foto redução e foto oxidação na presença de luz. O dióxido de titânio, TiO₂, é o fotocatalisador

mais utilizado nesta área. Durante o processo de absorção da radiação solar, uma vez que existem moléculas de água no meio ambiente, as moléculas de TiO_2 dão origem a compostos com elevado poder oxidante que reagem com a sujidade provocando sua dissociação (Marques, 2018).

Os produtos utilizados como acabamentos hidrofóbicos são majoritariamente a base de silicones, no entanto, para que sejam oleofóbicos conjuntamente, os fluorcarbonos são os mais usados. Apesar dos compostos fluorados serem aplicados a cerca de trinta anos, suspeita-se que estes produtos convencionais sejam responsáveis pela liberação de componentes bio persistentes e tóxicos como o sulfonato de perfluoroctano (PFO) e o ácido perfluoroctanóico (PFOA), fato que incentiva a procura de novas formas mais sustentáveis de funcionalização (Mehmood; Baghaei, 2011).

Ao pesquisar na base de dados *Web of Science*, as palavras-chave utilizadas foram “*hydrophobic*”, “*oleophobic*” ou “*amphiphobic*”, associadas a “*textile*” ou “*cellulosic fiber*”, filtrando entre os anos de 2002 e 2022, com o intuito de encontrar uma estatística da quantidade de publicações recentes sobre o tema. Esse levantamento foi realizado em setembro de 2023. Como resultado inicial, percebe-se que esta é uma área em ascensão com grande potencial, como pode-se observar na Figura 1.

Figura 1 – Publicações no tema nos últimos 20 anos.



Fonte: *Web of Science* (2023).

Como problema de pesquisa, tem-se a hidrofiliidade e a oleofiliidade das fibras celulósicas quando se almeja repelência à água e/ou óleo no tecido, visto que a afinidade da

fibra com tais substâncias acarreta o aumento de sujeiras na superfície têxtil. Tal propriedade é de grande interesse em aplicações médicas, farmacêuticas, higiênicas, esportivas, domésticas, além de vestuário industrial, marítimo, entre muitas outras. Dessa forma, ao longo dos anos foram desenvolvidos diferentes métodos de tratamento de repelência para superfícies têxteis, os quais serão abordados neste trabalho. Assim, o presente estudo busca realizar uma revisão bibliográfica dos produtos aplicados em fibras celulósicas para obtenção de propriedades de repelência.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar e comparar as diferentes formas de funcionalizações hidro-repelentes e óleo-repelentes para fibras celulósicas, compreendendo as suas particularidades, resultados e desafios.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar um levantamento bibliográfico do tema;
- b) Descrever os ativos dos produtos hidro- e óleo-repelentes;
- c) Compreender o mecanismo dos produtos funcionalizantes;
- d) Apresentar o resultado das funcionalizações a partir do ângulo de contato;
- e) Comparar o comportamento de diferentes agentes químicos em diferentes fibras celulósicas.

1.2 JUSTIFICATIVA

Além da produção de fibras, da fiação, da tecelagem, do beneficiamento e da confecção, há a etapa de acabamentos na cadeia produtiva têxtil. Esta é uma das etapas que mais consomem energia na produção, acompanhada da tinturaria e/ou estampanaria. Segundo Marques (2018), os acabamentos são realizados após o beneficiamento primário e secundário do tecido, com objetivo de tornar o substrato têxtil mais adequado ao que se destina. Um segmento amplamente estudado é o de têxteis funcionais, que provém da incorporação de

acabamentos funcionais que oferecem propriedades diversas aos tecidos, como proteção à chama, antimicrobiano, hidrofobicidade e oleofobicidade, por exemplo.

Os produtos têxteis são propícios para o crescimento de microrganismos, que podem encontrar-se isolados e aderidos fisicamente à superfície do substrato se alimentando das sujidades presentes no material, como ocorre em fibras de poliéster e poliamida, por exemplo. Ou ainda, os microrganismos podem ser absorvidos quimicamente nas fibras se alimentando diretamente do próprio substrato, como em fibras celulósicas e proteicas. Isso se deve ao fato da celulose ser um carboidrato, que ao ser digerido por enzimas secretadas por algumas bactérias, é convertida em açúcares, os quais as bactérias se alimentam e usam como fonte de energia para proliferar. De forma similar, a seda e a lã, por exemplo, quando quebradas são convertidas em aminoácidos e peptídeos. A possibilidade de contaminação e propagação de infecções, principalmente a nível hospitalar, conscientizou a indústria para esta problemática, além do possível odor que estes microrganismos podem gerar (Gutarowska; Michalski, 2012).

No caso dos acabamentos para autolimpeza têxtil, a repelência à água e ao óleo (hidrofobicidade e oleofobicidade) é amplamente investigada. Além destes tratamentos solucionarem problemáticas relacionadas à contaminação e odor por microrganismos, também proporcionam praticidade (Costa *et al.*, 2021), maior durabilidade do produto (Sampaio, 2009), evitam manchas de sujeira, reduzem o consumo de água na lavagem dos tecidos (Busi *et al.*, 2016), entre outros.

Para conferir tais propriedades a um tecido, diversos agentes funcionalizantes foram relatados pela literatura, como fluorcarbonos, silicone, parafina, copolímeros, nanotubos de carbono, entre outros. Além disso, foram relatadas diversas técnicas de aplicação de tais agentes nos têxteis, sendo que seus resultados variaram significativamente em relação ao desempenho hidrofóbico/oleofóbico e quanto à durabilidade do acabamento. Assim, é importante conhecer as diferentes formas de funcionalizações, e suas principais vantagens e desvantagens, além de compreender sua ação em diferentes substratos têxteis.

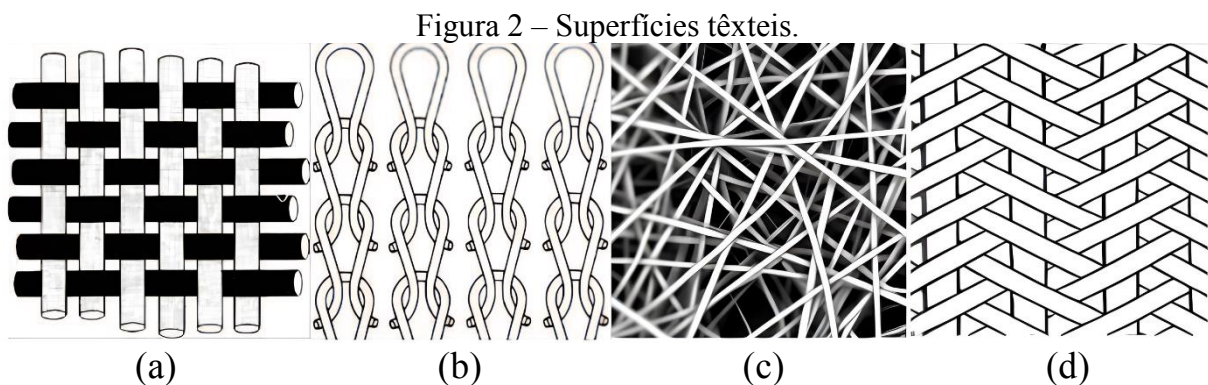
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil no Brasil destaca-se por sua autossuficiência. Considerada a maior cadeia completa do ocidente, desenvolve desde a fibra até o varejo (Cavalcanti; Santos, 2022). A Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) apresenta os dados gerais do setor atualizados em fevereiro de 2022, sendo o faturamento da cadeia têxtil e confecção de R\$ 161 bilhões em 2020. Já os investimentos no setor foram de R\$ 4,5 bilhões em 2020 (Abit, 2022).

A indústria têxtil brasileira se mostra pequena comparada a competição global. A China é o país líder de exportações devido à rápida integração das economias e globalização (Resende; Carvalho, 2022). Dessa maneira, no intuito de serem mais competitivas, as indústrias têxteis devem buscar se diferenciar a partir de estratégias com produtos de maior qualidade a um preço reduzido. Para isso, é indispensável a busca da inovação e da tecnologia (Lucato *et al.*, 2015).

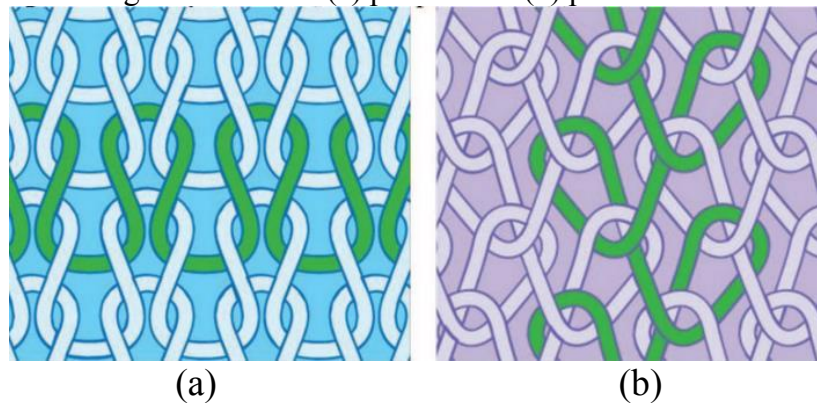
O tipo de estrutura pode influenciar em diversas propriedades de uma superfície têxtil, dentre elas, a repelência à água. Segundo Rana e Fangueiro (2015), no desenvolvimento de estruturas têxteis, existem quatro principais tecnologias envolvidas: (a) tecelagem plana; (b) malharia; (c) não tecidos e (d) entrançados, como demonstradas na Figura 2.



Fonte: Adaptado de Spencer (2001).

Segundo Au (2011), a tecnologia de malharia consiste em materiais têxteis formados por colunas e carreiras através de laçadas. As malhas bidimensionais podem ser classificadas em malha por trama e malha por urdume, cada uma com suas particularidades, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 – Malha (a) por trama e (b) por urdume.



Fonte: Veblen (2001).

A estrutura de malha é elástica e porosa, sendo uma das tecnologias mais utilizadas para o desenvolvimento de têxteis. Além disso, em geral, a malha por urdume apresenta melhor estabilidade dimensional. Outras vantagens da malharia são a facilidade de alteração no maquinário, suas boas propriedades de resiliência e permeabilidade ao ar, além de se adaptar mais facilmente aos movimentos do corpo (Au, 2011).

Já os tecidos planos, possuem maior estabilidade dimensional e podem proporcionar maior fator de cobertura. Todavia, estes tecidos apresentam menor permeabilidade ao ar e à água, e as alterações de *setup* no tear são mais complexas. Esta é a forma de construção mais antiga de estruturas têxteis, a qual consiste em dois ou mais conjuntos de fios ortogonais entrelaçados. Denomina-se de urdume os fios ao longo do comprimento do tecido, e os fios dispostos ao longo da largura são conhecidos como fios de trama. Além disso, o tamanho dos espaçamentos entre os fios (poros do tecido) pode ser controlado pelo número de fios por unidade de comprimento (Pereira, 2009).

Outra estrutura têxtil é o nãotecido, caracterizado pelo baixo custo e pela grande facilidade e volume de produção. Os nãotecidos são constituídos a partir de um processo de formação e de consolidação, segundo a definição:

Nãotecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de véu ou manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso, consolidados por processo mecânico (fricção) e/ou químico (adesão) e/ou térmico (coesão) e combinações destes (Abnt, 2017).

De acordo com a maneira de produção do nãotecido, o mesmo pode adquirir diversas propriedades, como resistência à chama, ao desgaste (abrasão), ser leve, macio, rígido, permeável ao ar, repelente à água, moldável, estável, absorvente à líquidos, entre outras possibilidades. Assim, pode ser aplicado na área doméstica, de higiene pessoal,

médico/hospitalar, automotiva, confecção, construção civil, industrial e alimentação, por exemplo (Hutten, 2007).

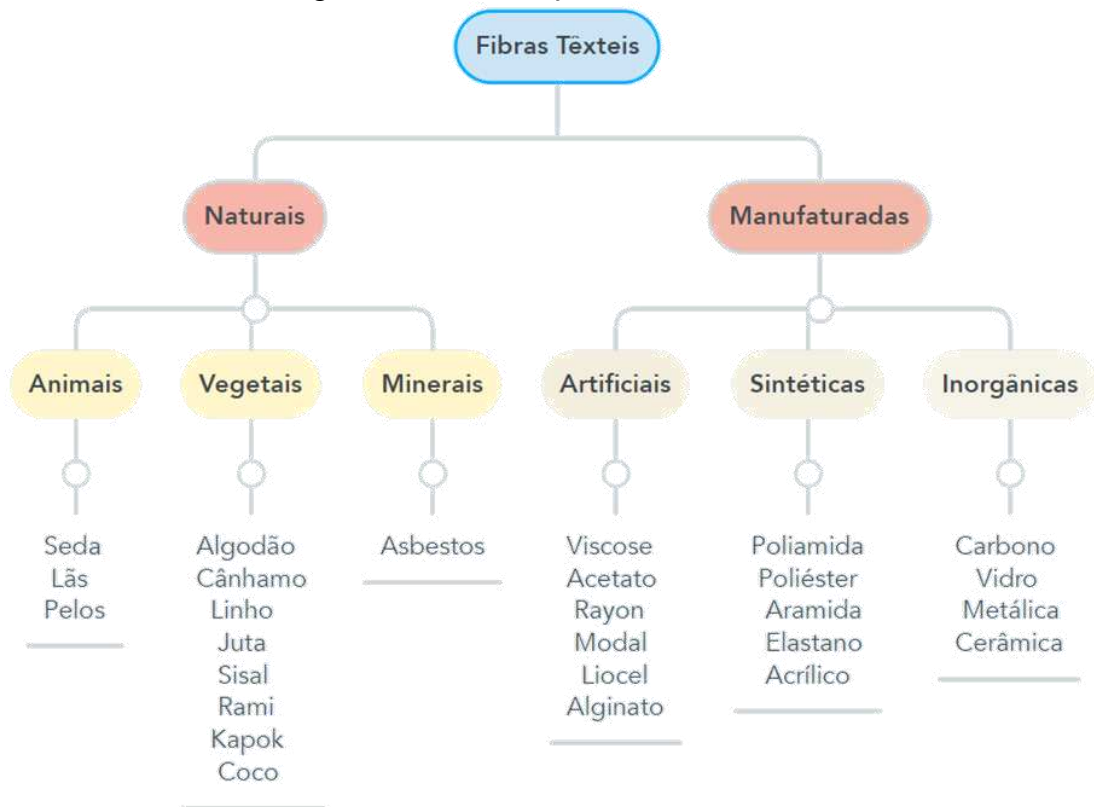
Por fim, a estrutura dos entrançados é caracterizada pelo entrançamento de no mínimo três fios, por sua simplicidade e versatilidade, sendo mais destinado ao desenvolvimento de aplicações técnicas (Acar *et al.*, 2000). Vale ressaltar que todas as estruturas têxteis podem ser aplicadas desde o vestuário, nos têxteis-lar, até em produtos técnicos. Tal fato se deve pela possibilidade de realização de diversos acabamentos nos substratos têxteis conforme o objetivo de sua aplicação.

2.2 FIBRAS TÊXTEIS

Um dos elementos mais importantes que compõem o setor têxtil são as fibras, já que é a partir destas que os fios ou filamentos são fabricados. A fibra têxtil é caracterizada como unidade de matéria, a qual pode ser natural ou manufaturada, e forma o elemento básico de estruturas têxteis. Uma fibra têxtil apresenta comprimento pelo menos 100 vezes maior que seu diâmetro e deve apresentar uma forma que possibilite sua fiação e posterior transformação em tecido, por diferentes métodos (Houck, 2009).

As fibras podem ser contínuas (elevado comprimento), ou ainda descontínuas (comprimento reduzido). Elas se diferem em estrutura química, física, seção transversal, propriedades mecânicas, largura, comprimento, forma e cor. As fibras têxteis podem ser classificadas em fibras naturais e manufaturadas, como mostra a Figura 4 (Kadolph, 2011).

Figura 4 – Classificação das fibras têxteis.



Fonte: Adaptado de Kadolph (2011) e Salem (2010).

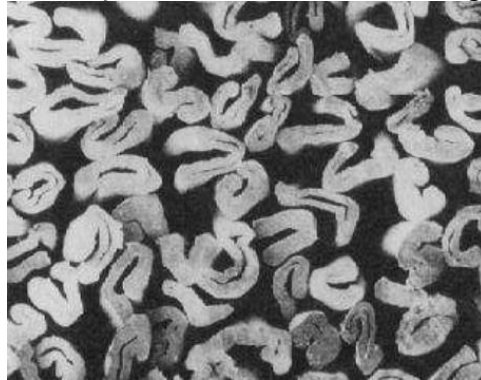
A seguir, serão descritas algumas das fibras têxteis, as quais estão presentes no desenvolvimento do presente estudo.

2.2.1 Algodão

Dentre as fibras celulósicas, o algodão (CO) é o mais utilizado na indústria têxtil. Sua composição química é dada por celulose (88 a 96,5 %), proteínas (1 a 1,9 %), ceras (0,4 a 1,2 %), compostos inorgânicos (0,7 a 1,6 %) e outras substâncias (0,5 a 8,0 %). Por não apresentar lignina na composição, a fibra de algodão revela maior maciez que as demais fibras vegetais (Aguiar, 2022).

Sendo uma fibra de origem natural, possui boas propriedades de estabilidade dimensional, resistência à tração, hidrofiliade, baixo brilho, alongamento entre 3 – 7 %, 8,5 % de *regain* (percentual de água que o material possui em relação ao seu peso seco) e tenacidade de 2,6 a 4,4 cN/dtex quando seca, e 3,2 a 5,3 cN/dtex quando molhada. A fibra de algodão varia em comprimento e diâmetro dependendo do seu tipo, apresentando uma média de $2,5 \pm 0,5$ cm de comprimento e 18 ± 2 μm de diâmetro (Aguiar, 2022). Sua seção transversal pode ser observada na Figura 5.

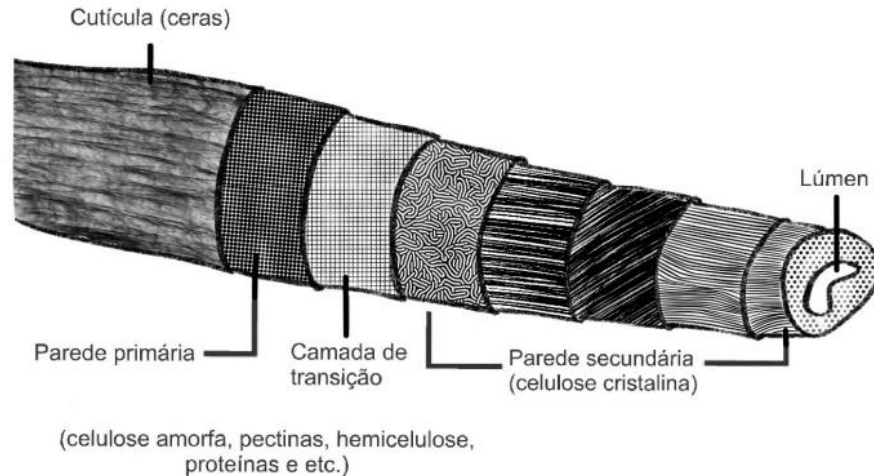
Figura 5 – Seção transversal da fibra de algodão.



Fonte: Camargo (2010).

Como demonstrado na Figura 6, a fibra de algodão apresenta várias camadas, sendo a primeira composta em sua maioria por diversos componentes não celulósicos como proteínas, óleos, pectinas, matéria colorida e alguns minerais de sal. Tais componentes são considerados impurezas que conferem aos substratos uma cor indesejada e variam entre 6 e 9 % (Niaz *et al.*, 2011).

Figura 6 – Morfologia e camadas da fibra de algodão.



Fonte: Santana (2023).

Os constituintes não celulósicos presentes na primeira camada, são responsáveis por proporcionar propriedades hidrofóbicas à fibra, dado que possuem uma elevada metilação (85 %) dos grupos de ácido poligalacturônico, além destes grupos serem reticulados com íons de cálcio e magnésio (Andreas *et al.*, 2019). Porém, para que o algodão seja tingido posteriormente, geralmente é realizada a purga, procedimento de remoção dos compostos não celulósicos. Assim, a fibra se torna mais hidrofílica e pode passar por processos como o de

tingimento, por exemplo. Após a purga, o algodão fica majoritariamente (aproximadamente 99 %) com composição celulósica.

Além disso, uma característica importante desta fibra é a absorção de umidade, que ocorre por meio de dois processos simultâneos. Um deles, pelas interações da ligação de hidrogênio em grupos hidroxilas em regiões amorfas, superfícies de fibrilas elementares, e superfícies cristalinas. Já o outro, ocorre pela sorção física decorrente da condensação capilar ou solução (Burkinshaw, 2015).

2.2.2 Juta

A juta (CJ) é uma fibra natural vegetal de caule, proveniente do líber do *Carchorus capsularis* e do *Corchorus olitorius*. Esta fibra é relativamente grossa e rígida devido à elevada quantidade de lignina em sua composição. Logo, por ser de difícil processamento, é produzido apenas fios mais grosseiros. Além disso, apresenta baixo custo, abundância, maleabilidade, elevado módulo e resistência específica, porém, se deterioram rapidamente com umidade, tornando-se quebradiças, fracas e escuras (Kuasne, 2008). Na Tabela 1, são apresentadas suas propriedades físicas.

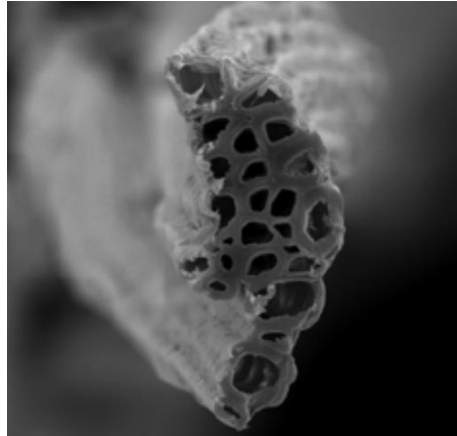
Tabela 1 – Propriedades físicas da fibra de juta.

Propriedade	Descrição
Seção transversal	Poligonal ao lúmen central
Tenacidade	0,9 – 3,5 cN/dtex
Alongamento	2 %
<i>Regain</i>	13,8 %
Estabilidade dimensional	Boa
Tingibilidade	Facilmente tingida, baixa resistência à lavagem
Elasticidade	Muito baixa

Fonte: Adaptado de Aguiar (2022).

Pode-se observar a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do corte transversal da fibra de juta a partir da Figura 7. Apesar desta ser uma fibra natural, apresenta homogeneidade no diâmetro dos fios que compõem a fibra. Todavia, em comprimentos maiores, há variação da espessura da fibra, visto que o fio de juta não é contínuo (Ribeiro, 2018).

Figura 7 – MEV do corte transversal da fibra de juta.



Fonte: Adaptado de Pereira *et al.* (2012).

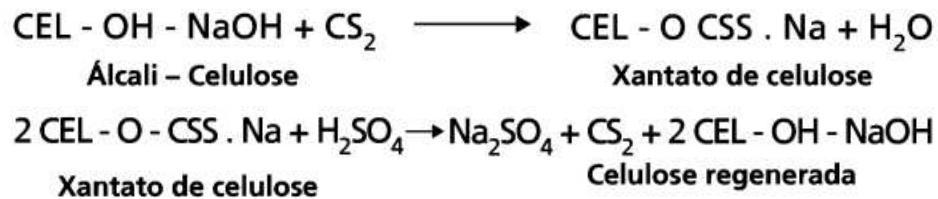
A fibra de juta tem outras vantagens como, boas propriedades isolantes e antiestáticas, baixa condutividade térmica e recuperação moderada da umidade. Ainda, possui elevada resistência à tração, baixa extensibilidade e é biodegradável. Esta é uma das fibras naturais mais versáteis, apresentando desde aplicações na moda, como em bolsas e acessórios, até em compósitos para construção civil e geotêxteis, por exemplo (Aguiar, 2022).

2.2.3 Viscose

A viscose (CV) pertence à classe das fibras artificiais, também denominada de regeneradas orgânicas. Esta é uma fibra de origem celulósica, proveniente do processo de dissolução de um polímero natural. Sua produção consiste primeiramente pela extração da celulose da polpa da madeira, já que esta contém outros compostos não celulósicos. Para obtenção de uma maior qualidade no tecido, a celulose extraída deve ser pelo menos 90 % pura. Em seguida, a celulose é dissolvida em soda cáustica, a qual promove uma reação química que converte a celulose em celulose alcalina. Dessa forma, as impurezas da celulose são removidas para preparação da próxima etapa (Kadolph, 2011).

Então, a celulose alcalina é tratada com bisulfeto de carbono (CS_2), produzindo a solução coloidal xantato de celulose. Posteriormente, o xantato é forçado através da fieira em um banho ácido, assim, precipita a celulose em forma de filamentos. A reação pode ser observada na Figura 8 (Salem, 2010).

Figura 8 – Reação química para produção da viscose.



Fonte: Adaptado de Salem (2010).

As fibras celulósicas regeneradas apresentam menor cristalinidade, são mais brilhosas e mais hidrofílicas que o algodão. Estas são produzidas na forma de filamentos, mas são fiadas em fibras médias em sua maioria. A viscose é originada de uma solução viscosa obtida no tratamento da celulose, processo responsável por produzir em média 120 m/min de filamentos. Esta também pode ser aplicada em misturas com outras fibras em artigos diversos de vestuário e decoração. Ainda, apresenta toque suave, confortável e frio, aparência lustrosa, boa absorção de água, baixa resiliência, além de outras propriedades apresentadas na Tabela 2 (Aguiar, 2022).

Tabela 2 – Propriedades da fibra de viscose.

Propriedade	Descrição
Tenacidade a úmido	1 – 1,5 cN/dtex
Tenacidade a seco	2 – 2,4 cN/dtex
Alongamento	15 %
<i>Regain</i>	12 – 14 %
Resistência térmica	Baixa
Tingibilidade	Facilmente tingida
Resiliência	Baixa

Fonte: Adaptado de Aguiar (2022).

2.3 TÊXTEIS FUNCIONAIS

O segmento têxtil não consiste somente pelas indústrias tradicionais como produtoras de fibras, fios, tecelagem e acabamentos. Tal fato deve ao avanço tecnológico e pesquisas, que contribui em um amplo campo de atividades voltado ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de fibras, fios, estruturas e compósitos. A alternativa encontrada frente à competitividade na fabricação de tecidos convencionais baseia-se na produção de tecidos diferenciados, seja pelo material empregado, ou por tecnologias que conferem propriedades peculiares. Assim, tem-se tecidos inteligentes e/ou funcionais (Souza; Pacheco, 2016).

O conforto, proteção, segurança, durabilidade e facilidade de cuidados no uso, são características necessárias para produzir atividades funcionais nos materiais têxteis. Estes podem ser aplicados nos setores de construção civil, transporte, saúde e esportes, por exemplo. Há diversas formas de adquirir os efeitos desejados, como por meio do emprego de fibras de alta tecnologia, por nanotecnologia, descarga plasmática, microencapsulação, e com materiais com memória de forma (Sánchez, 2006).

Assim, têxteis funcionais são materiais têxteis produzidos com funcionalidades incorporadas para atender aos requisitos de uso final, além de sua finalidade básica. Algumas das razões para funcionalizar superfícies é a personalização dos espaços interiores, autolimpeza, economia energética, controle de temperatura e de odores. Dessa forma, os têxteis funcionais passam por acabamentos que agregam características importantes de acordo com a sua aplicação destinada, melhorando a praticidade e experiência durante sua utilização (Souza; Pacheco, 2016).

2.4 TECNOLOGIA AUTOLIMPANTE

A teoria da autolimpeza foi inspirada a partir de fenômenos da natureza, como nas folhas hidrofóbicas quando expostas à chuva que removem diversos tipos de partículas presentes em sua superfície. No caso de uma gota de água caindo sobre uma partícula, esta é removida da superfície da gota somente se uma força mais forte superar a adesão entre a partícula e as gotas de água. Devido à pequena área interfacial entre a partícula e a superfície áspera, a adesão é minimizada. Portanto, a partícula é envolvida pela gota de água e removida da superfície. Esse fenômeno é chamado de “efeito Lótus”. Para alcançar esta propriedade em substratos têxteis, acabamentos de repelência à água e ao óleo podem ser realizados (Saad *et al.*, 2016).

Uma forma temporária de tratamento repelente à água para tecidos é a partir de *sprays* ou aditivos nas lavanderias domésticas. Mesmo sendo eficazes para uso específico, estas soluções possuem a tendência de reduzir sua atividade conforme os ciclos de lavagem. Além disso, há membranas à prova de água, feitas de poli-tetra-fluoroetileno (PTFE) – popularmente conhecido pelo nome da marca Teflon® – e compostos relacionados. Estes são os mesmos compostos fluorados encontrados em painéis antiaderentes, tintas e revestimentos (Fiorotto, s/d).

A abordagem comumente utilizada para atribuir a propriedade de repelência de forma mais duradoura em substratos têxteis são os acabamentos realizados após a construção do

tecido. Segundo Fiorotto (s/d), os acabamentos repelentes à água mais antigos consistiam em revestimentos de parafina ou cera, porém quando lavados, perdiam tal funcionalidade. Ultimamente, estes acabamentos envolvem principalmente produtos à base de fluorcarbonos (Wei *et al.*, 2020). Ainda, pode-se realizar o tratamento em fios, o qual confere melhor proteção contra manchas, além de preservar a permeabilidade ao ar do tecido (Holmquist *et al.*, 2016).

Durante a produção de uma superfície superhidrofóbica, um dos fatores que devem se levar em consideração é a estrutura hierárquica apropriada com micro/nanopartículas duráveis. Além disso, outro fator significativo é uma superfície de baixa energia. Para substratos com estrutura de fibra em microescala, uma técnica comum é o revestimento de partículas em nanoescala na superfície da fibra. Dessa forma, a estrutura é atingida em micro/nanoescala e em seguida, pode-se pós-fluorar a estrutura hierárquica para a baixa energia (Wei *et al.*, 2020).

2.4.1 Energia Superficial

As moléculas presentes na superfície do líquido possuem menores atrações do que as do interior, já que apresentam uma energia média superior à das moléculas no interior da fase líquida. Os sistemas tendem a minimizar a energia de superfície e a assumir uma configuração que corresponde à área mínima de superfície, ocasionando uma contração, como pode ser observado na formação de uma gota. Para reduzir a área de superfície na interface líquido/vapor, é necessário que ocorra uma diminuição de energia no sistema. Dessa forma, haverá mais moléculas no interior do líquido, e menos moléculas na superfície (Fowkes *et al.*, 1964).

Uma superfície com baixa energia superficial resulta em um alto ângulo de contato, dado que a superfície não é capaz de formar ligações fortes, portanto, há pouca recompensa energética para o líquido romper a ligação em massa em favor da interação com a superfície. Um exemplo de material com baixa energia superficial inclui os hidrocarbonetos, pois estes são mantidos unidos por forças fracas de *Van der Waals* (Jańczuk *et al.*, 1989).

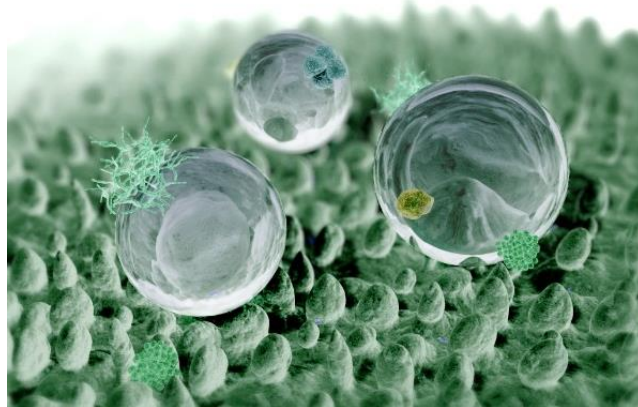
A tensão superficial é um efeito que ocorre na camada superficial de um líquido, o qual faz com que a superfície apresente um comportamento de membrana elástica. As moléculas presentes no interior do líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas. Dessa maneira, a força resultante que atua sobre cada molécula é praticamente nula. Já as

moléculas da superfície do líquido, sofrem apenas atração lateral e inferior, a qual gera a tensão na superfície (Fowkes *et al.*, 1964).

2.4.2 Rugosidade

Um dos aspectos fundamentais para criação de superfícies repelentes é a presença de rugosidade na superfície em escalas micro ou nanométricas. Tal microestrutura pode ser observada na flor de lótus (Figura 9), a qual inspirou pesquisas acerca de funcionalizações autolimpantes através das propriedades de repelência. Juntamente, a química contribui com um papel essencial na obtenção de tal propriedade (Santos, 2021).

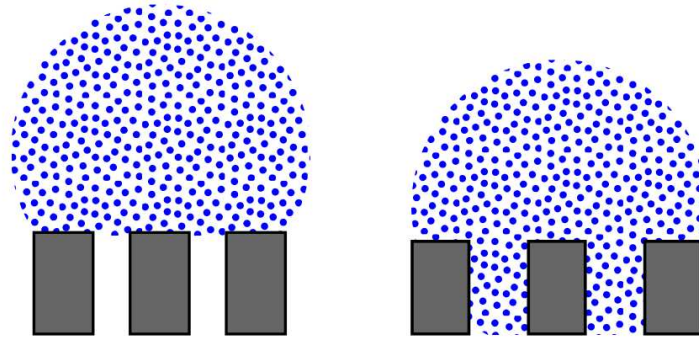
Figura 9 – Microestrutura rugosa da flor de lótus.



Fonte: Fiorotto (s/d).

Segundo Marques (2018), o comportamento de líquidos em superfícies rugosas foi inicialmente estudado por Wenzel, o qual argumentou que a rugosidade aumenta o ângulo de contato entre o líquido e a superfície. Este modelo é caracterizado pela molhabilidade homogênea da superfície pelo líquido. Posteriormente, os pesquisadores Cassie e Baxter afirmaram a existência de ar entre as cavidades da superfície rugosa. Segundo este modelo, isso resulta em uma interface sólido-líquido-ar, a qual se opõe à interface homogênea sólido-líquido e explica a diferença encontrada nos ângulos de contato nas superfícies. Na Figura 10 é mostrado como foram definidos tais modelos teóricos.

Figura 10 – Modelos de Cassie-Baxter e de Wenzel, respectivamente.



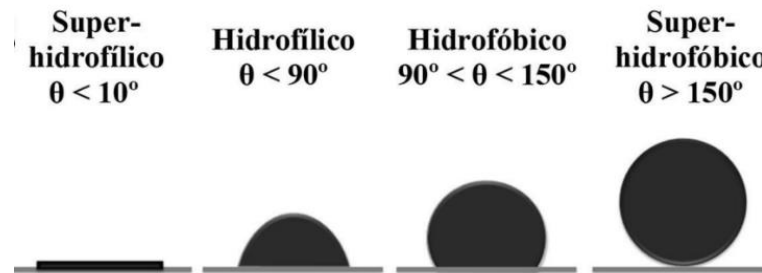
Fonte: Silvestrini (2017).

Os têxteis são inerentemente ásperos devido à sua estrutura de construção e ao empacotamento das fibras nos fios. Jonas *et al.* (2020) afirmam que é possível obter uma superfície superanfifóbica por meio da variação da distância entre os filamentos nos fios e seu diâmetro, ou também a partir da nanoestruturação das superfícies das fibras. Além disso, em sua pesquisa concluiu que a maneira em que as fibras estão distribuídas nos fios apresenta maior contribuição no resultado da repelência, quando comparado ao padrão de tecelagem. Assim, a construção de um tecido pode ser pensada de forma que favoreça a repelência à água e um deslizamento mais fácil das gotas de água no tecido, sem necessariamente depender do uso de substâncias químicas prejudiciais ao meio ambiente.

2.4.3 Ângulo de contato

A umectação é a capacidade de um líquido manter o contato com uma superfície sólida, resultante de interações intermoleculares quando os dois são reunidos. O grau de molhabilidade é determinado pelo equilíbrio entre as forças adesivas e coesivas, e é avaliada pelo ângulo de contato (θ) entre uma gota de líquido sobre uma dada superfície. O ângulo de contato, também denominado ângulo de molhamento, se refere ao ângulo formado quando a superfície de um líquido entra em contato com um sólido. Este valor depende da relação entre as tensões interfaciais (líquido/ar, líquido/sólido e sólido/ar) e normalmente é medido pelo equipamento goniômetro. A classificação das superfícies hidrofóbicas através do ângulo de contato é apresentada na Figura 11, a qual também se estende aos materiais oleofóbicos e anfifóbicos (Allegro, 2015; Paul, 2015).

Figura 11 – Classificação de superfícies conforme o ângulo de contato.



Fonte: Silva *et al.* (2020).

O ângulo de contato está relacionado com as interações entre moléculas na gota de líquido e entre a superfície sólida. No caso desta primeira, tem-se a ação de forças coesivas, ou seja, que atuam no interior da fase condensada e são responsáveis pela formação de gotas. Já na superfície sólida, tem-se as forças de adesão, que atuam entre as superfícies de dois corpos condensados diferentes, os quais estão em contato. Assim, são responsáveis pela formação de superfícies curvas e pela capilaridade. Dessa forma, as superfícies hidrofílicas – que absorvem água – possuem forças adesivas predominantes, enquanto as forças coesivas predominam nas superfícies hidrofóbicas (Silva *et al.*, 2020).

2.4.4 Repelência

2.4.4.1 Repelência à água

A repelência à água, ou hidrofobicidade, é considerada o grau relativo de resistência de um tecido à umectação superficial, à penetração ou absorção de água, ou a combinação destas propriedades. Assim, um tratamento hidrofóbico, em um substrato têxtil, confere a capacidade da fibra repelir a água, mas não o ar. Para uma superfície ser considerada hidrofóbica, esta deve formar um ângulo entre 90° e 150° com a água. Quando o ângulo de contato formado for superior a 150° , tem-se então uma superfície superhidrofóbica (Paul, 2015).

As propriedades de repelência de um material sólido são determinadas tanto pela composição química da superfície sólida, quanto pela topografia, ou seja, sua rugosidade. Se a composição química indica hidrofobicidade, uma superfície rugosa exibe geralmente ângulos de contato mais elevados contra a água em comparação com uma superfície lisa com a mesma composição química. A molhabilidade de superfícies ásperas, como no caso de materiais têxteis, é, portanto, menor do que para superfícies lisas. Em contraste com um material simples, os têxteis naturalmente contêm uma rugosidade microscópica (Paul, 2015).

2.4.4.2 Repelência ao óleo

A oleofobicidade é a propriedade física de uma molécula com repelência ao óleo, e assim como para a água, pode ser mensurada a partir do ângulo de contato. Se o ângulo formado entre a superfície e o óleo for superior a 90° , esta é classificada como oleofóbica. Ainda, caso o ângulo de contato seja maior que 150° , tem-se um material superoleofóbico (Allegro, 2015).

De modo a conferir ao substrato têxtil propriedades de repelência à água e/ou óleo, a tensão superficial do tecido deve ser menor que a tensão superficial crítica da água e/ou do óleo. A tensão superficial do óleo, $20 - 31$ mN/m a 20°C , é inferior à tensão superficial da água, $72 - 75$ mN/m a 20°C . Assim, é compreensível que alguns produtos de repelência sejam satisfatórios no que diz respeito à repelência da água, mas inadequados para repelir o óleo, uma vez que possuem tensão superficial inferior à da água, mas superior à do óleo. Os grupos de fluorcarbonos, CF_3 e CF_2 , por exemplo, possuem uma tensão superficial muito baixa, o que lhes confere boa repelência à água e ao óleo (Marques, 2018).

2.4.4.3 Anfifobicidade

Superfícies anfifóbicas, também conhecidas como omnifóbicas, possuem a capacidade de repelir tanto líquidos com elevada energia superficial como a água, quanto de baixa energia superficial como óleos, surfactantes, álcoois e outros líquidos orgânicos. Assim, para um substrato ser classificado como anfifóbico, este deve formar um ângulo de contato entre 90° e 150° com ambas substâncias. Uma maneira de desenvolver superfícies superanfifóbicas ($\theta > 150^\circ$) consiste na construção de uma rugosidade apropriada em uma superfície hidrofóbica, ou ainda, a partir da modificação de uma superfície rugosa com materiais de baixa energia de superfície (Carneiro, 2017).

No caso de substratos superhidrofóbicos que não possuem propriedades oleofóbicas, quando contaminadas por óleo, estes materiais podem perder a sua superhidrofobicidade. A tensão de superfície dos líquidos orgânicos é consideravelmente menor que a da água, assim, é dificultoso a criação de uma superfície capaz de repelir tanto substâncias polares como a água, quanto dispersivas como o óleo (Santos, 2021).

2.5 PRODUTOS PARA REPELÊNCIA

A seguir será apresentado acerca de alguns dos produtos responsáveis pela funcionalização de repelência à água e/ou óleo comumente aplicados em substratos têxteis.

2.5.1 Fluorcarbonos

Os compostos fluorados são constituídos por pelo menos um átomo de flúor, mas quando aplicados à indústria têxtil, os produtos contêm cerca de 20 % em peso de flúor, em consequência da elevada percentagem de átomos de flúor que substituem os átomos de hidrogênio ligados ao átomo de carbono (Mahltig, 2014). Segundo Paul (2015), os acabamentos têxteis repelentes de água e óleo estão se tornando cada vez mais importantes. Tradicionalmente, esses acabamentos são baseados em compostos fluorados, que são aplicados em materiais têxteis por processos convencionais, contínuos ou por esgotamento. Os grupos de fluorcarbonos são capazes de repelir água e óleo uma vez que possuem tensão superficial inferior à tensão superficial de ambos compostos (Mehmood; Baghaei, 2011).

Para um acabamento de repelência ao óleo, os fluorcarbonos geralmente utilizados são polímeros com grupos alquilas perfluorados nas cadeias laterais. O comprimento da cadeia lateral perfluorada tem influência nas propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, sendo que tem mais influência na repelência ao óleo. Para obter uma elevada repelência ao óleo não é suficiente apenas a presença de átomos de flúor, mas é necessário também a presença de grupos CF_3 à superfície com uma gramatura elevada. Neste caso, uma elevada gramatura só é possível se as cadeias de fluorcarbonos forem cristalizadas e conseqüentemente presentes na superfície do têxtil com elevada orientação das cadeias (Mahltig, 2014).

Sabe-se que um dos principais meios de alcançar repelência à água e ao óleo em têxteis é a partir da redução da tensão superficial através de um acabamento. A maior parte dos agentes funcionalizantes para este fim são constituídos de flúor com cadeias laterais longas e grupos perfluoroalquil, dado que o estado altamente cristalino de suas cadeias laterais impede a mobilidade da cadeia molecular, assim, propicia repelência à água e ao óleo. No entanto, quando o grupo fluoroalquil é removido, ou a orientação é danificada por conta do atrito ou lavagem, a propriedade de repelência é perdida (Shohbuke *et al.*, 2021).

Deste modo, para tornar o substrato repelente à água e ao óleo os fluorcarbonos utilizados são de cadeia longa contendo oito átomos de carbono e dezessete átomos de flúor (C8). No entanto, mesmo sendo os compostos mais utilizados durante trinta anos, suspeita-se

que estes produtos convencionais sejam responsáveis pela libertação de componentes bio persistentes e tóxicos como o PFOS e o PFOA (Mehmood; Baghaei, 2011).

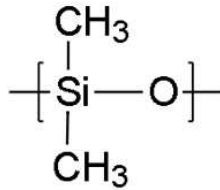
Assim, estudos investigam a viabilidade da substituição destes por cadeias mais curtas, com seis carbonos, já que impossibilita a quebra da cadeia em subprodutos como PFOS e PFOA. Contudo, mesmo sendo uma alternativa mais sustentável, estes revelam uma perda significativa na eficácia da funcionalização quando comparado com os fluorcarbonos de cadeia longa. Além disso, produtos de base C6 provocam a formação de um composto bioacumulativo, o ácido perfluorheptanóico (PFHA), porém quarenta vezes menos acumulativo do que o PFOA (Marques, 2018).

Os acabamentos com fluorcarbonos podem ser aplicados por *sprays*, leito fluidizado, eletroforese, aspersão térmica, *sprays* curados por calor em um substrato e em impregnação por *foulard* (Budinski, 1975). Recentemente, novos acabamentos têxteis hidrofóbicos e oleofóbicos estão sendo pesquisados, e materiais como nanotubos de carbono, dendrímeros e hidrofobinas estão sendo testados com o objetivo de substituir compostos fluorados convencionais, além de processos tecnológicos como a técnica de plasma (Shohbuke *et al.*, 2021).

2.5.2 Silicones

O silicone representa fluidos, resinas ou elastômeros, e apresenta sua cadeia principal feita de polissiloxano, caracterizada pela repetição de átomos de silício e oxigênio. O composto de silicone mais comum é o polidimetilsiloxano, o qual possui o silício metálico como matéria-prima, obtido a partir de areia de sílica. O silício reage com cloreto de metila (CH_3Cl), catalisado por cobre, formando o dimetildiclorossilano ($[\text{CH}_3]_2\text{Si}[\text{Cl}]_2$). Em seguida, esse composto reage com água, assim, os átomos de cloro são substituídos por grupos hidroxila. Logo, é formado um composto instável, o silanol ($[\text{CH}_3]_2\text{Si}[\text{OH}]_2$), o qual polimeriza em reação de condensação, em que as unidades se ligam para formar polidimetilsiloxano com perda simultânea de água (Usiquímica, 2022). Na Figura 12 é demonstrada a estrutura da unidade de repetição de dimetilsiloxano do polímero.

Figura 12 – Estrutura química do polidimetilsiloxano.



Fonte: Usiquímica (2022).

As ligações de silício-oxigênio são altamente estáveis, superando ligações carbono-carbono presentes em grande parte de outros polímeros. Tal fato é responsável pela elevada resistência ao calor do silicone quando comparado com polímeros orgânicos convencionais. Além disso, as cadeias laterais deste polímero sintético inorgânico o tornam hidrofóbico, sendo útil para aplicações que requerem repelência à água. Suas cadeias laterais normalmente consistem em grupos metil e dificultam a reação entre o silicone e outros produtos químicos. Assim, sua aderência é comprometida em diversas superfícies. Ainda, as propriedades do silicone podem ser ajustadas alterando os grupos químicos ligados ao silício-oxigênio. Tais propriedades proporcionam ao silicone uma vasta gama de aplicações, como em graxas lubrificantes, isolamento de fios elétricos, ou até mesmo em implantes biomédicos (Shit *et al.*, 2013).

As formas de silicone e suas aplicações podem ser divididas em fluidos, géis, elastômeros e resinas. Os fluidos de silicone, ou óleos de silicone, consistem em cadeias retas do polímero de silicone sem reticulação. Estes são aplicados como lubrificantes, aditivos de tinta e ingredientes em cosméticos, por exemplo. Os géis de silicone têm poucas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Além disso, têm sido usados em cosméticos e como formulação tópica para tecido cicatricial, devido à sua capacidade de formar barreiras que mantêm a hidratação da pele. Ainda podem ser usados como materiais para implantes mamários e para fabricação de palmilhas de calçados, por exemplo (Chruściel *et al.*, 2022).

2.5.3 Parafinas

A parafina é um hidrocarboneto de cadeias longas descoberta por Carl Reichenbach. Este alcano apresenta elevado peso molecular devido às suas longas cadeias carbônicas, logo, possui elevado ponto de fusão, já que a temperatura de fusão é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia molecular. As parafinas apresentam baixa solubilidade em água e em ácidos. Em contrapartida, é solúvel em dietil-éter, benzeno, éter e alguns ésteres. Logo, as

parafinas reagem com poucos reagentes químicos recorrentemente utilizados na indústria, todavia, apresentam facilidade para efetuar a combustão (Sanderson *et al.*, 1988; Propeq, 2021).

Pode-se classificar os tipos de parafinas em líquida (óleo parafínico), sólida e em gel. A parafina líquida, conhecida como óleo mineral, é obtida a partir da fração mais leve da destilação do petróleo, e pode ser encontrada comercialmente como “óleo de vaselina”. Suas aplicações variam desde tratamentos gastrointestinais até como lubrificante. Ainda, é notada uma menor variação da viscosidade de acordo com o aumento da temperatura quando comparada com outros óleos. Tal fator propicia seu uso em motores automotivos. As diferenças entre as parafinas sólidas e em gel (polímero termoplástico), estão na facilidade de derretimento e no tempo decorrido para a queima. Estes parâmetros são mais acentuados na forma em gel, o que a tornaria mais interessante para aplicações na indústria veleira, porém sua consistência pouco rígida impacta no processo de desenformá-las sem causar danos ao material (Propeq, 2021).

Este derivado do petróleo é caracterizado por elevada pureza, excelente brilho e por ser inodoro. Além disso, a parafina possui propriedades termoplásticas e de repelência à água, sendo usada amplamente para a proteção de diversas aplicações, como em embalagens de papelão para a indústria alimentícia, revestimento de queijos e frutas. Ainda, pode ser usada como combustível, sendo a matéria-prima essencial na fabricação de velas. Outras aplicações comuns à parafina incluem cosméticos, giz de cera, adesivos termofusíveis, papel carbono, tintas, pinturas, entre outros (Silveira *et al.*, 2013).

2.5.4 Acrilatos

Os acrilatos, ou poliacrilatos, fazem parte da família dos polímeros vinílicos formados por monômeros de acrilato. Seus monômeros são ésteres que contêm grupos vinil, e compreendem dois átomos de carbono duplamente ligados entre si, e diretamente ligados à carbonila do grupo éster. Dessa forma, apresentam natureza bifuncional, já que o grupo vinil é passível de polimerização, enquanto o grupo carbonila oferece consideráveis funcionalidades usando álcoois ou aminas. Os polímeros resultantes são caracterizados por elevado peso molecular com propriedades físicas e químicas que dependem dos substituintes laterais das cadeias poliméricas (Serrano-Aroca; Deb, 2020).

Esta classe de polímeros é conhecida por seu aspecto emborrachado, macio e resistente. Os acrilatos apresentam boa resistência ao impacto, calor, óleo e à quebra, além de

transparência e elasticidade. Estes são capazes de resistir temperaturas entre 170 – 180 °C quando em óleo, expostos ao calor seco ou à agentes de suspensão não surfactantes com capacidade de ligação antiestática e formação de filme. Ainda, apresentam boa resistência às intempéries e ao ozônio, em virtude da ausência de ligações duplas em sua estrutura. Geralmente, a temperatura de transição vítrea dos acrilatos é inferior à temperatura ambiente (Serrano-Aroca; Deb, 2020).

Um exemplo de acrilato é o poli(metacrilato de metila), um polímero de cadeia linear caracterizado por sua hidrofobicidade, baixa absorção de óleo, disposição amorfa em nível molecular e característica vítrea à temperatura ambiente. Logo, é um plástico forte, duro e transparente. Outro composto de interesse é o metacrilato de hidroxietila, caracterizado por ser um líquido incolor e viscoso, com facilidade de polimerização. Apresenta natureza hidrofóbica, porém, se exposto à água na forma de hidrogel, incha em consequência do grupo pendente hidrofílico. O metacrilato de hidroxietila é capaz de absorver de 10 a 600 % de água em relação ao seu peso seco dependendo de sua estrutura química e física (Serrano-Aroca; Deb, 2020).

Polímeros e copolímeros acrílicos são amplamente utilizados na indústria em diversas aplicações, como os monômeros de acrílico fluorado, alquilacrilatos e metacrilatos aplicados na repelência à água e óleo em têxteis. A hidrofobicidade dos acabamentos de acrilatos depende do comprimento da cadeia alquílica (Busi *et al.*, 2016). Outro exemplo relevante é o acrilato de estearila, o qual pode efetivamente reduzir a energia superficial, devido à sua estrutura característica com estrutura alquílica hidrofóbica única de cadeia longa disposta na superfície (Sheng *et al.*, 2018). Além disso, tecidos tratados com acrilatos demonstram absorção seletiva de óleo de misturas óleo-água (Busi *et al.*, 2016).

2.5.5 Grafeno

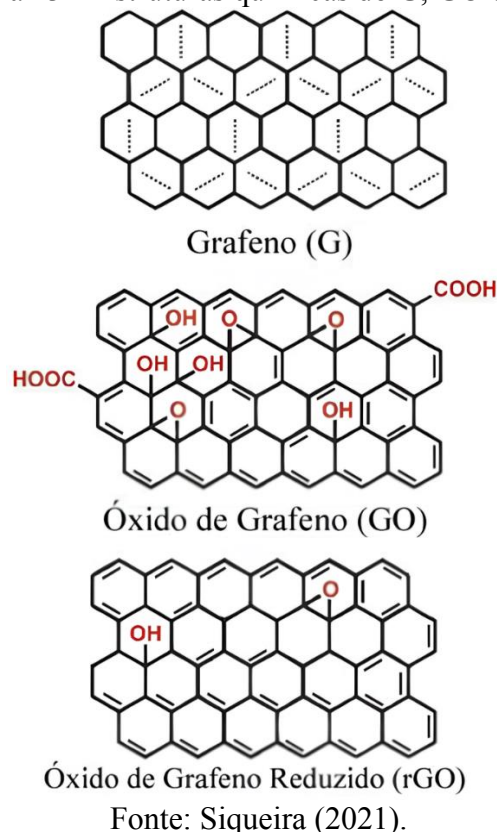
O grafeno (G) consiste em uma folha plana de átomos de carbono sp^2 densamente compactados, com espessura de um átomo, reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal. Já o óxido de grafeno (GO), apresenta melhor solubilidade e estabilidade em meio aquoso, quando comparado ao grafeno. Este é constituído por uma folha de grafeno composta por grupos epóxi, hidroxila e carboxila. A presença destes grupos funcionais torna o material extremamente hidrofílico, característica que facilita sua dispersão na água. Contudo, após ser reduzido, como as funcionalidades do oxigênio são removidas, o material se torna mais

hidrofóbico, e passa a ser conhecido como óxido de grafeno reduzido (Camargos; Semmer; Silva, 2017).

A transformação de óxido de grafeno em óxido de grafeno reduzido (rGO) pode ser observada pelo aumento na relação carbono/oxigênio, e na elevação da condutividade do material. Ainda, pode-se notar esta transformação por meio da mudança de cor, já que a coloração preta indica o óxido de grafeno reduzido. A introdução de pequenas quantias (0,01 – 5 % em massa) de grafeno em materiais poliméricos pode aumentar a condutividade, resistência mecânica e química, além de melhorar propriedades térmicas (Siqueira, 2021).

O grafeno pode ser produzido de diferentes maneiras, sendo a aplicação final do produto determinante na escolha do melhor método. Por exemplo, os métodos de esfoliação mecânica, crescimento epitaxial e deposição química de vapor (CVD), produzem materiais com poucos defeitos na estrutura, porém apresentam custo mais elevado e não podem ser produzidos em escala comercial. Por outro lado, o método de esfoliação química produz um grafeno com diferentes graus de defeitos, mas que pode ser aplicado, por exemplo, no desenvolvimento de compósitos. Neste caso, tem-se um menor custo combinado à um elevado rendimento (Camargos; Semmer; Silva, 2017). Na Figura 13, são apresentadas as estruturas químicas do grafeno, óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido.

Figura 13 – Estruturas químicas do G, GO e rGO.



3 METODOLOGIA

3.1 CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA

A estrutura do trabalho tem como base a pesquisa exploratória, que possui como objetivo proporcionar mais familiaridade com o problema, de forma a torná-lo mais explícito e construir hipóteses (Silva; Grigolo, 2002). Logo, busca-se aprimorar ideias por meio do levantamento bibliográfico sobre as diferentes formas de obtenção de tecidos compostos por fibras celulósicas com propriedades hidrofóbicas e/ou oleofóbicas.

A pesquisa bibliográfica abrange os referenciais já tornados públicos em relação a certo tema. Dessa forma, o trabalho do investigador consiste na cobertura de diversas publicações isoladas no intuito de atribuir ao leitor uma nova perspectiva sobre o assunto (Santos, 1999).

3.2 CRITÉRIOS ADOTADOS

No Quadro 1 podem ser observados os critérios adotados para a construção do presente trabalho de conclusão de curso.

Quadro 1 – Critérios definidos para a pesquisa.

Bases de dados	<i>Science Direct, Web of Science e Google Acadêmico</i>
Tipos de referência	Artigos, monografias, dissertações, teses e livros
Áreas de pesquisa	Engenharia Têxtil; Engenharia Química
Palavras-chave	Repelência à água; Repelência ao óleo; Fibras celulósicas; Funcionalização Têxtil; Anfifobicidade; Hidrofobicidade; Oleofobicidade
Período de publicação	2010 – 2023
Idiomas	Inglês e português
Critérios de inclusão	Pesquisas acerca de funcionalizações hidrofóbicas, oleofóbicas e anfifóbicas em fibras celulósicas
Critérios de exclusão	Pesquisas acerca de funcionalizações hidrofóbicas e/ou oleofóbicas em fibras não-celulósicas, como fibras sintéticas e animais; Pesquisas realizadas antes de 2010; Pesquisas com pouco detalhamento do produto utilizado para o tratamento

Fonte: Autora (2023).

Assim, o trabalho foi construído a partir de referências em livros, artigos científicos, trabalhos acadêmicos, meios digitais relacionados ao tema, entre outros. Além disso, foram utilizadas bases de dados como *Science Direct*, *Web of Science* e Google Acadêmico.

As palavras-chave utilizadas para a pesquisa foram “repelência à água”, “repelência ao óleo”, “fibras celulósicas”, “funcionalização têxtil”, “anfifobicidade”, “hidrofobicidade” e “oleofobicidade”. Delimitou-se a seleção de referências considerando o ano de publicação da pesquisa, adotando o período entre os anos de 2010 e 2023 como base. O idioma presente nas referências foi majoritariamente inglês, seguido do português.

Os critérios de inclusão para o trabalho foram pesquisas que abordam a repelência à água e/ou óleo em substratos têxteis compostos por fibras celulósicas, como algodão, juta, viscose, entre outras possibilidades. Já os critérios de exclusão adotados, foram pesquisas que não respeitam o período de publicação imposto, pesquisas com pouco detalhamento do produto aplicado para funcionalização, e trabalhos que aplicaram o tratamento em fibras não-celulósicas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor visualização das pesquisas estudadas, a Tabela 3 foi elaborada. Nela, é apresentada uma relação entre o produto almejado, relacionado com sua propriedade de repelência, com a fibra têxtil que constitui o substrato, o método aplicado no material, o ângulo de contato – parâmetro para classificar o resultado do tratamento – e a referência a qual se trata a pesquisa.

Tabela 3 – Resumo das referências a serem discutidas.

Produto	Fibra	Método	Ângulo de contato	Referência
Hidrofóbico	Viscose	Solução de borracha de lanolina-silício em éter de petróleo	141,8°	Khattab <i>et al.</i> , 2019
Hidrofóbico	Viscose	Revestimento com óxido de grafeno e tratamento redutor de hidrato de hidrazina	125°	Wu <i>et al.</i> , 2017b
Hidrofóbico	Algodão	Sol híbrido SiO ₂ /HTEOS/CPTS	139,8°	Yin; Wang, 2013
Hidrofóbico	Algodão	Copolímero acrílico perfluorado C6 e nanopartículas de sílica e resina de silicone de cura acetoxi	140°–147°	Zahid <i>et al.</i> , 2017
Hidrofóbico	Algodão	Parafina e cera de abelha	120°	Masae <i>et al.</i> , 2015
Hidrofóbico	Algodão	Monômeros de acrilato de alquila e anidrido maleico	104°–138°	Prusty <i>et al.</i> , 2010
Hidrofóbico	Algodão	Hidrorepelentes parafínicos de diferentes comprimentos de cadeia	130°	Kim <i>et al.</i> , 2017
Hidrofóbico	Juta	Radiação gama em acrilatos de diferentes comprimentos de cadeia	108°–151°	Jha <i>et al.</i> , 2023
Hidrofóbico	Juta	Nanocompósito de sílica	138,6°	Ammayappan <i>et al.</i> , 2020
Superhidrofóbico	Viscose	Plasma de hélio/acrilato de dodecil	150°	Mehra; Agrawal; Jassal, 2019
Superhidrofóbico	Algodão	Revestimento com dióxido de sílica e óxido de grafeno reduzido	151°	Zhou <i>et al.</i> , 2020
Superhidrofóbico	Algodão	Revestimento com óxido de grafeno reduzido	162°	Dashairya; Rout; Saha, 2017
Superhidrofóbico	Algodão	Tratamento de ataque alcalino e plasma, com nanopartículas de sílica e ortossilicato de tetraetila	173°	Nguyen-Tri <i>et al.</i> , 2019

Superhidrofóbico	Algodão	Metacrilato de alquilsiloxil fluorado (C6)	$\approx 150^\circ$	Cai <i>et al.</i> , 2016
Superhidrofóbico	Algodão	Revestimento com nanobastões de ZnO e enxerto de ácido esteárico	164°	He <i>et al.</i> , 2019
Superhidrofóbico	Algodão	Copolímero à base de betulina	153°	Huang <i>et al.</i> , 2018
Anfifóbico	Juta	Enxerto enzimático de copolímeros vinílicos	$103,19^\circ$ para óleo; $134,57^\circ$ para água	Wu <i>et al.</i> , 2017a
Anfifóbico	Juta	Enxerto catalisado por lacase de fluorofenol e fluoroamina	$117,16^\circ$ para óleo; $134,35^\circ$ para água	Wu <i>et al.</i> , 2016
Superanfifóbico	Algodão	Revestimento com nanobastões de ZnO e compostos fluorados	156° para óleo; 166° para água	Wang <i>et al.</i> , 2015
Superanfifóbico	Algodão	Imersão e pulverização de dispersão aquosa de nanopartículas de PTFE, fluoroalquil silano e surfactante catiônico fluorocarbonado	$\approx 150^\circ$ para óleos e afins; 170° para água	Zhou <i>et al.</i> , 2017

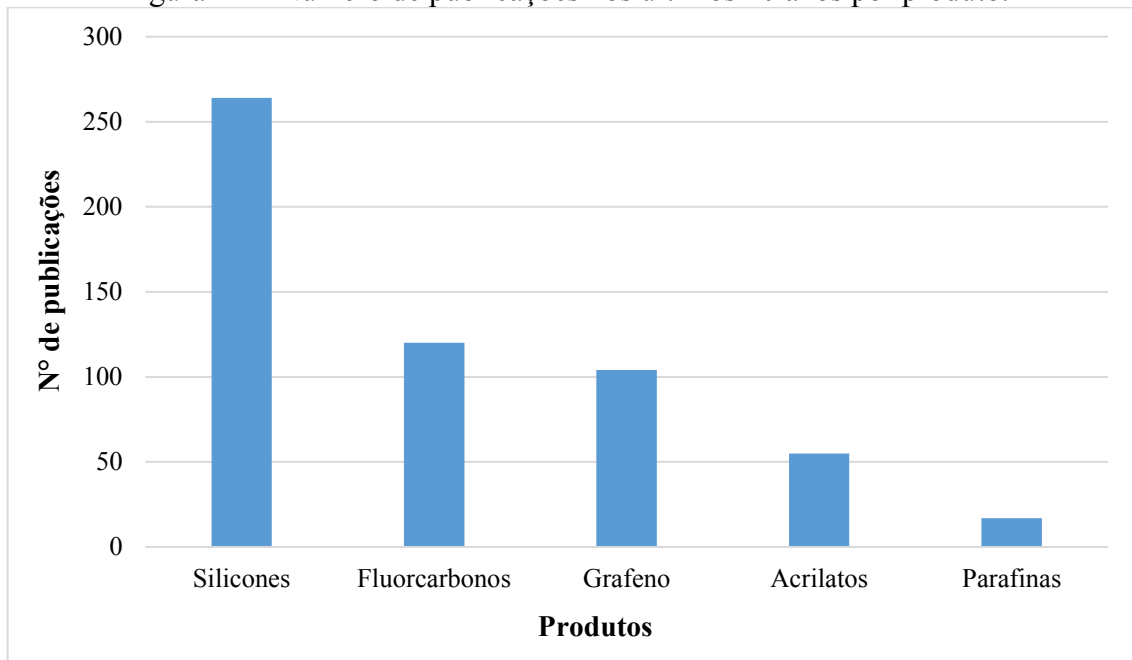
Fonte: Autora (2023).

Para a visualização da relevância de certos produtos para repelência à água e/ou óleo, foram buscadas informações do número de publicações entre os anos de 2002 a 2022 através da base de dados *Web of Science* (2023). Este período de vinte anos foi determinado a fim de obter uma visão geral de cada produto. Entretanto, as referências a serem discutidas (Tabela 3), contemplam pesquisas com o período de publicação entre 2010 e 2023, com o intuito de aprofundar em estudos mais recentes.

Logo, a pesquisa associou palavras relacionadas a cada produto para funcionalização, com as palavras-chave “*hydrophobic*”, “*oleophobic*” e “*amphiphobic*”, sendo estas conectadas pelo termo “*OR*”, a fim de mapear documentos vinculados com ao menos uma das propriedades citadas. Além disso, associou-se também com palavras referentes às fibras celulósicas. Assim, foi elaborado o gráfico apresentado na Figura 14, o qual compara o número de publicações de cada produto, aplicados em fibras celulósicas para obtenção de propriedades hidrofóbicas, oleofóbicas ou anfifóbicas, nos últimos 20 anos. Os produtos presentes no gráfico foram selecionados seja devido ao espaço que vem adquirindo ao longo dos anos a respeito do tema, como é o caso dos acrilatos e grafeno; por serem acabamentos

mais consolidados, como os fluorcarbonos; ou mesmo por serem utilizados há mais tempo para aplicações deste fim, como as parafinas, e silicones.

Figura 14 – Número de publicações nos últimos 20 anos por produto.



Fonte: Autora (2023).

Logo, percebe-se que, com dezessete (17) publicações, a parafina não é utilizada em grande número para repelência como era a anos atrás. Isso se deve às novas tecnologias desenvolvidas para acabamento têxtil, que proporcionam maior durabilidade ao tratamento. Além disso, a parafina possui desvantagens como maior inflamabilidade dos tecidos, baixa penetração de ar e vapor de água (Montazer *et al.*, 2018). Já o silicone, com duzentos e sessenta e quatro (264) publicações, revela que é um elemento de estudo promissor. Como o silicone não se refere a um material específico, mas sim a uma vasta classe de compostos relacionados ao silício, permite diversas possibilidades de incorporações para tratamentos repelentes.

Os fluorcarbonos, com cento e vinte (120) publicações no tema, pertencem à uma classe de produtos mais comumente utilizada para acabamentos autolimpantes, por sua elevada eficiência, e em muitos casos, por ser capaz de repelir o óleo, além da água. Ainda, dependendo do número de carbonos em sua cadeia, permite diferentes resultados. O grafeno, além de proporcionar hidrofobicidade ao substrato, pode conferir propriedades de proteção ultravioleta e condutoras, por exemplo (Wu *et al.*, 2017). Este produto possui cento e quatro (104) publicações acerca do assunto, revelando um interessante meio de funcionalizar têxteis.

Já os acrilatos, com cinquenta e cinco (55) publicações, também conquistam seu espaço na temática, em função de suas propriedades de resistência ao impacto e calor, transparência, além de proporcionar repelência (Serrano-Aroca; Deb, 2020).

Em seguida, é exposta a discussão dos resultados a fim de compreender as diferentes tecnologias referentes à repelência de água e/ou óleo em fibras celulósicas. A análise se baseia na relação entre o produto responsável pela funcionalização, atrelado com o ângulo de contato formado entre o substrato têxtil e a substância (água/óleo).

4.1 PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE FLUORCARBONOS

Cai *et al.* (2016) sintetizaram e caracterizaram três monômeros de metacrilato fluorado com grupos perfluoroalquil em ponte siloxila para revestimento em tecidos de algodão com funcionalidade hidrofóbica. Os látexes de polimetacrilato desenvolvidos foram polimetacrilatos de monofluoroalquilsiloxilo (PMFSMA), de bisfluoroalquilsiloxilo (PBFSMA) e de trisfluoroalquilsiloxilo (PTFSMA). Os grupos perfluoroalquil curtos foram introduzidos no mesmo átomo de silício pela geração de ligações silício-carbono. Estas ligações são mais facilmente obtidas, em comparação com ligações carbono-carbono. Com isso, também foi possível formar grupos compactados.

Em seguida, os monômeros fluorados reagiram com outros monômeros acrílicos por polimerização em emulsão para desenvolver látexes de polimetacrilato de fluoroalquilsiloxila. Assim, apresentam baixa energia livre de superfície, ideais para funcionalização repelente em têxteis. Além disso, outra vantagem de suas curtas cadeias de perfluoroalquilo é a maior facilidade de decomposição biológica (Cai *et al.*, 2016).

Segundo Cai *et al.* (2016), a incorporação de mais cadeias perfluoroalquílicas e o processo de recozimento reduziu a energia livre superficial do filme polimérico para 13,7 mN/m. O tratamento térmico de recozimento visou alterar a estrutura cristalina do material, eliminando tensões internas e restaurando suas propriedades particulares. Ainda, por meio de espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDS), foi possível concluir um enriquecimento de flúor na interface filme-ar após recozimento no filme de PTFSMA.

Os ângulos de contato dos tecidos de algodão revestidos aumentaram conforme o acréscimo do teor de flúor. Entre os monômeros sintetizados, notou-se que o polimetacrilato de trisfluoroalquilsiloxilo revelou melhores resultados quando comparado com PMFSMA ou PBFSMA, com o mesmo teor de flúor. Isso ocorre, pois, este monômero é composto por três grupos perfluoroalquil ligados à estrutura do polímero através do mesmo átomo de silício.

Dessa maneira, é formada uma camada de perfluoroalquil relativamente mais densa. Assim, os maiores valores de ângulo de contato entre a água e os tecidos de algodão revestidos com PMFSMA, PBFSMA e PTFSMA foram 149,7°, 151,8° e 154,1°, respectivamente. Além disso, todos os tecidos de algodão revestidos exibiram boa força adesiva (Cai *et al.*, 2016).

No caso da pesquisa de Zhou *et al.* (2017), é exposto um sistema de revestimento preparado pela dispersão de nanopartículas de PTFE, surfactante de fluorcarbono e alquilsilano fluorado em água. Entre as superfícies estudadas na pesquisa, tem-se espuma de poliuretano, não tecido de poliéster, vidro, metal, tecido de poliéster, madeira, e tecido de algodão, sendo este último um dos focos do presente trabalho. Assim, o tecido plano de algodão (gramatura de 160 g/m²) revestido apresentou ângulo de contato de 172°, 163°, 156°, 155°, 152° e 151°, respectivamente com água, glicerol, azeite, óleo mineral, óleo de parafina e hexadecano.

Com o intuito de ilustrar o papel de cada composto na formação de um revestimento repelente e durável, foi inicialmente examinada a ação isolada do surfactante de fluorcarbono. Assim, notou-se que este poderia tornar o tecido de algodão superhidrofóbico e repelente ao azeite, mas não repelente ao hexadecano, além de resistir até 120 ciclos de lavagem. Já com a adição do alquilsilano fluorado ao sistema, a durabilidade aumentou para 150 ciclos, além de melhorar a repelência ao óleo. Logo, o alquilsilano fluorado atua como agente de acoplamento para melhorar a adesão do revestimento, e acrescenta uma cadeia alquílica, reduzindo ainda mais a energia livre de superfície. O melhor resultado é obtido quando incrementada as nanopartículas de PTFE ao sistema, devido à rugosidade secundária oferecida, revelando maior ângulo de contato à uma maior gama de substâncias, e resistindo a 200 ciclos de lavagem (Zhou *et al.*, 2017).

Foi identificado através da técnica de MEV que a fibra revestida apresenta morfologia particulada na superfície, característica que proporciona elevada rugosidade. Além disso, os alquilos fluorados viabilizam a redução da energia superficial, sendo assim, uma boa propriedade de repelência é obtida pela interação destes dois fatores. Logo, Zhou *et al.* (2017) alcançaram substratos com superfícies superanfifóbicas, os quais resistem a lavagem multiciclos, abrasão física, além de possuírem capacidade de autocura contra danos físicos e químicos.

Um tratamento aplicado em tecidos planos de juta foi investigado em Wu *et al.* (2016). Realizou-se um enxerto covalente de dois monômeros fluorados, fluorofenol e fluoramina na lignina exposta da fibra de juta, por meio de uma reação mediada pela lacase. Os monômeros empregados foram 4-[4-(trifluorometil)fenoxi]fenol (TFMPP) e 1H,1H-perfluorononilamina

(PFNL). Além disso, um surfactante não iônico comum foi selecionado para compor o solvente, pois a perfluoroalquilamina apresenta hidrofobicidade elevada, o que implica em fraca solubilidade em solvente orgânico aquoso. Assim, o surfactante pode manter a estabilidade e a atividade enzimática, além de dissolver a perfluoroalquilamina em velocidade e concentração de mistura adequadas. Este processo de enxerto enzimático é realizado em condições amenas e apresentado como ecologicamente correto.

Os pesquisadores observaram a formação de uma superfície mais rugosa e irregular após o tratamento, além da presença de carbono, oxigênio, flúor e nitrogênio distribuídos homogeneamente ao longo da juta, o que implica na melhoria do comportamento repelente. Como demonstrado na Tabela 4, os melhores resultados foram obtidos nas amostras enxertadas com TFMPP e PFNL na concentração de 5 mM, tanto em contato com a água quanto com o óleo. Wu *et al.* (2016) afirmam que concentrações de monômeros até 5 mM proporcionam bom rendimento de polimerização e cobertura superficial dos grupos hidrofóbicos. Contudo, concentrações mais elevadas reduzem consideravelmente o rendimento do enxerto, visto que o monômero é menos solúvel e as micelas formadas durante a solubilização do produto podem influenciar no grau de polimerização, resultando em baixa cobertura superficial do substrato.

Tabela 4 – Ângulos de contato entre fibra de juta e água/óleo.

Tratamento	Ângulo de contato com água (°)	Ângulo de contato com óleo (°)
Juta não tratada	91,96	0
Juta + lacase	100,58	0
Juta + TFMPP	84,90	0
Juta + PFNL	107,61	95,4
Juta + lacase + TFMPP (5mM)	130,53	0
Juta + lacase + TFMPP (10mM)	125,48	0
Juta + lacase + PFNL (5mM)	134,35	117,16
Juta + lacase + PFNL (10mM)	120,68	108,03

Fonte: Adaptado de Wu *et al.* (2016).

Assim, o maior ângulo de contato com a água obtido foi de 134,35°. Quando analisado o comportamento dos diferentes tratamentos no tecido de juta em contato com o óleo, percebe-se que a oleofobicidade não é encontrada em todos os casos. Isso pode ser atribuído pela baixa porcentagem de enxerto e ao baixo teor de flúor no TFMPP. Entretanto, quando aplicado o monômero 1H,1H-perfluorononilamina com concentração de 5mM e a lacase na

superfície de juta, é revelado um ângulo de contato de $117,16^\circ$. Isso pode ser resultante do elevado teor de flúor das aminas perfluoradas na superfície da fibra (Wu *et al.*, 2016).

Outro estudo relevante que tem como principal agente de funcionalização o fluorcarbono é abordado em Zahid *et al.* (2017). Apesar do silicone oferecer um acabamento mais natural, é difícil produzir repelência com capacidade de autolimpeza apenas com a ação deste. Assim, neste trabalho foi proposto um acabamento em tecidos planos de algodão através do revestimento com nanocompósito polimérico compreendendo um copolímero acrílico perfluorado de cadeia C6, nanopartículas de sílica e resina de silicone de cura acetoxi (PDMS). Dessa forma, o fluoropolímero aumenta consideravelmente o desempenho hidrofóbico do tratamento principal de silicone, e as nanopartículas de SiO_2 auxiliam no aumento do ângulo de contato, além de criar a textura necessária.

Diferentes concentrações de cada produto foram testadas em nove amostras, a fim de analisar o comportamento de cada uma destas. Os maiores ângulos de contato foram encontrados na amostra tratada apenas com o copolímero acrílico perfluorado, e na amostra com 70 % de fluoropolímero, 30 % de nanopartículas de sílica e 100 % de PDMS, correspondentes a aproximadamente 147° . Embora ambos tenham o mesmo ângulo de contato, o tratamento multicamadas apresentou melhor desempenho hidrofóbico, analisado a partir do umedecimento por gotas de água de maior volume, uma análise incomum na literatura, mas segundo Zahid *et al.* (2017), importante para o desempenho real.

Observou-se também, que a proporção em peso ótima de incorporação de nanopartículas de sílica no tratamento da primeira camada foi de 30 %. Já para a segunda camada externa, soluções de PDMS mais concentradas não aumentaram a hidrofobicidade, provavelmente por esta substância suavizar as asperezas superficiais geradas pelo revestimento anterior. Logo, todas as amostras apresentaram ângulos de contato na faixa entre 140° a 147° , além de resistirem à penetração de água devido ao aumento da pressão hidrostática. Os substratos resistiram ao desgaste abrasivo abaixo de 17,5 kPa até 30 ciclos de abrasão, preservando a permeabilidade ao ar do tecido. Assim, a facilidade da técnica, a disponibilidade industrial dos polímeros de baixo custo e dos ingredientes de baixa toxicidade permitem que este tratamento possa ser implementado em instalações têxteis de grande escala (Zahid *et al.*, 2017).

4.2 PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE SILICONES

Yin e Wang (2013) realizaram um revestimento funcional hidrofóbico em tecidos de algodão com gramatura de 141 g/m² por meio do sol híbrido SiO₂/HTEOS/CPTS. Este foi preparado por copolicondensação hidrolítica catalisada por ácido de tetraetoxissilano (TEOS), cloropropiltrióxissilano (CPTS) e hexadeciltrimetoxissilano (HTEOS). O ângulo de contato resultante do tratamento foi de 139,8°, consequência da combinação de composições químicas de baixa energia superficial (HTEOS e CPTS) e da estrutura geométrica de superfície rugosa. Através de análises de microscopia de força atômica (AFM) e MEV, Yin e Wang notaram a formação de uma superfície áspera em decorrência do tratamento realizado no tecido de algodão. Além disso, houve um aumento de 3,4 % na direção do urdume e 15,4 % na trama, no que diz respeito à resistência à ruptura do tecido revestido com o sol híbrido. Já acerca do alongamento, ocorreu uma redução de 5,6 % no urdume e 7,7 % na trama, quando comparado com as amostras não tratadas.

Através de reações de desidratação e condensação, as cadeias Si—O—Si são depositadas na superfície do tecido de celulose e os grupos hidroxila presentes nele são envolvidos pelo revestimento híbrido. Como os componentes residuais CH₃(CH₂)₁₅— e γ—(CH₂)₃— são hidrofóbicos, aprimoram a propriedade de repelência à água das amostras de tecido. Além disso, as nanopartículas de sílica modificadas proporcionam uma microsuperfície rugosa. Em números, a rugosidade média obtida foi de 16,4 nm, com raiz quadrada média de 21,1 nm (Yin; Wang, 2013).

Já Ammayappan *et al.* (2020) funcionalizaram tecidos sarja 2x2 de juta, com densidade de 400 g/m². Foi realizado um acabamento de sílica nano sol com aplicação sucessiva de um produto químico comercial repelente de água pelo método de imersão-secagem-fixação (*pad-dry-cure*). O produto consiste em uma emulsão à base de copolímero de perfluoroalquil acrílico. A fibra de juta possui polímeros de celulose, hemicelulose, lignina e propriedade redutora de ácido, o que interfere na adesão do silicone. Para aprimorar sua afinidade com as nanopartículas de sílica, o tecido foi submetido à alvejamento com peróxido de hidrogênio alcalino.

Durante o tratamento, os grupos hidroxila livres presentes nas nanopartículas de sílica reagiram com os grupos funcionais da juta e formaram ligações de hidrogênio intermoleculares, assim como ligações covalentes. Dependendo do revestimento e posterior agregação das nanopartículas de sílica, a fibra de juta pode atingir nano ou micro rugosidade

em sua superfície, e sucessivos revestimentos poliméricos podem encapsular as redes de nanopartículas (Ammayappan *et al.*, 2020).

O substrato sem tratamento revelou um ângulo de contato de 88°, enquanto o tecido tratado apenas com o nano sol de sílica, obteve ângulo de 114°. Ammayappan *et al.* afirmam que este comportamento pode ser decorrente do aumento da rugosidade da superfície a partir do revestimento de redes de sílica, entretanto, apenas com este tratamento, ainda há presença de grupos hidroxila livres que não reagiram. Quando funcionalizado apenas com o copolímero de perfluoroalquil acrílico, foi apresentado um ângulo de contato de 123° devido à redução da energia superficial. Já no acabamento de sílica nano sol com o polímero, o tecido de juta revelou um aumento na hidrofobicidade, apresentando ângulo de 138,6°, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 – Ângulos de contato obtidos conforme tratamentos na fibra de juta.

Detalhes do acabamento	Ângulo de contato (°)
Amostra de controle	88,7 ± 1,5
0,25 % sílica nano sol	111,0 ± 1,2
0,50 % sílica nano sol	113,2 ± 1,3
2 % sílica nano sol	114,6 ± 1,1
20 g/L copolímero	123,4 ± 0,6
0,25 % sílica nano sol + 20 g/L copolímero	127,4 ± 0,7
0,50 % sílica nano sol + 20 g/L copolímero	128,7 ± 0,8
2 % sílica nano sol + 20 g/L copolímero	138,6 ± 0,9

Fonte: Adaptado de Ammayappan *et al.* (2020).

Segundo Ammayappan *et al.* (2020), este revestimento ainda pode ampliar o aprisionamento de ar entre a rede de nanopartículas de sílica e o filme polimérico, assim, a energia livre da superfície é reduzida consideravelmente. Ademais, após cinco ciclos de lavagem doméstica, houve uma mudança do ângulo de contato de 114° para 88°. Logo, a pesquisa mostrou que a durabilidade dos tecidos funcionalizados com nano sol de sílica é baixa, enquanto as amostras aplicadas ao copolímero resistiram a dez ciclos de lavagem. Por outro lado, o efeito sinérgico das redes de nanopartículas de sílica e de perfluoroalquil acrílico revelou maior durabilidade, com quinze ciclos de lavagem, além deste oferecer maior hidrofobicidade em comparação aos outros acabamentos realizados.

Outro trabalho com foco no desenvolvimento de têxteis funcionais a partir de nanopartículas de sílica foi relatado em Nguyen-Tri *et al.* (2019). A pesquisa visou produzir tecidos de algodão superhidrofóbicos por meio de tratamentos de ataque alcalino e plasma seguidos da aplicação de nanopartículas de sílica e ortossilicato de tetraetila (TEOS). A

deposição homogênea de nanopartículas de sílica por *dip-coating*, seguida pela adição de uma camada de agente superhidrofóbico (TEOS), leva a uma superfície rugosa e com propriedades repelentes à água, criando ligações covalentes entre os grupos silano do TEOS e os grupos hidroxila das nanopartículas de sílica.

Inicialmente, realizou-se o revestimento por imersão em uma etapa, com 8 % em peso de SiO₂ e 10 % em peso de TEOS aplicados no tecido lavado com água e etanol (sem pré-tratamento), resultando em um ângulo de contato de 91°. Já as amostras submetidas a pré-tratamento com NaOH, nas mesmas concentrações, obtiveram 147°. Ainda, quando aumentada a quantidade de SiO₂, valores maiores de ângulo de contato são alcançados. No pré-tratamento com plasma, seguido de 12 % em peso de SiO₂ e 15 % em peso de TEOS, revelou-se um ângulo de 173°. Ao manter as mesmas concentrações de SiO₂ e TEOS, valores semelhantes de ângulo foram obtidos quando comparado o tratamento químico e plasmático, sendo igualmente eficazes (Nguyen-Tri *et al.*, 2019).

No caso do ataque químico com hidróxido de sódio, a rugosidade da fibra é aumentada por conta da extração de materiais de baixo peso molecular e lignina presentes no algodão. Já com o plasma, ocorre um bombardeio de elétrons, removendo impurezas e outros elementos de baixo peso molecular. Assim, a pesquisa confirmou a superhidrofobicidade de tecidos de algodão, e além da água, o tratamento também foi eficaz com líquidos de menor tensão superficial, como café, chá gelado, *ketchup* diluído, refrigerante e água com corante (Nguyen-Tri *et al.*, 2019). Na Figura 15, pode ser observado o comportamento de repelência do tecido tratado.

Figura 15 – Diferentes líquidos em contato com o tecido de algodão tratado com NaOH.



Fonte: Adaptado de Nguyen-Tri *et al.* (2019).

Já na pesquisa de Khattab *et al.* (2019), é abordada uma técnica de tratamento repelente à água em tecidos planos de viscose (gramatura de 150 g/m²) por meio de revestimento por pulverização de uma solução de silicone-lanolina em éter de petróleo. A lanolina, extraída de

lã de ovelha, é geralmente empregada na indústria cosmética, contudo, neste trabalho foi apresentada uma possibilidade de aplicação no revestimento de substratos para conferir propriedade hidrofóbica. Assim, o estudo mostrou resultados satisfatórios no tratamento hidrofóbico em fibra de viscose, além de proteção contra raios ultravioleta e conforto, sem causar deterioração adversa nas propriedades físico-mecânicas inerentes da viscose.

O tecido tratado apenas com lanolina apresentou ângulo de contato de 131° , enquanto o tratamento apenas com silicone revelou ângulo de $134,5^\circ$. Já a partir da solução silicone-lanolina, o tecido de viscose formou um ângulo de contato $141,8^\circ$ com a água, o que comprova a eficácia do efeito sinérgico dos dois reagentes hidrofóbicos mencionados. Além disso, acerca da durabilidade do método, os tecidos resistiram a 20 lavagens, sendo que o tratamento de silicone-lanolina apresentou ângulo de 131° após o teste de lavagem. Assim, a criação de estruturas nano/micro hierárquicas gerou rugosidade de baixa energia superficial, influenciando em sua propriedade hidrofóbica (Khattab *et al.*, 2019).

4.3 PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE PARAFINAS

No estudo de Mehra, Agrawal e Jassal (2019), é abordada a funcionalização através de plasma de hélio/dodecil acrilato operado sob condições de pulso à pressão atmosférica em tecidos planos de viscose (gramatura 130 g/m^2). Os pesquisadores afirmam que foi obtido um tratamento mais eficaz com baixo consumo de energia a partir do uso de elevada densidade de potência modulada em baixas durações de pulso. Estas utilizaram 117 % a mais de energia, reduzindo o tempo de reação para 1/8 para atingir níveis semelhantes de funcionalização. O substrato modificado revelou durabilidade a lavagem com solventes, com tempo de absorção de gotas maior que sessenta minutos e ângulo de contato com água maior que 150° .

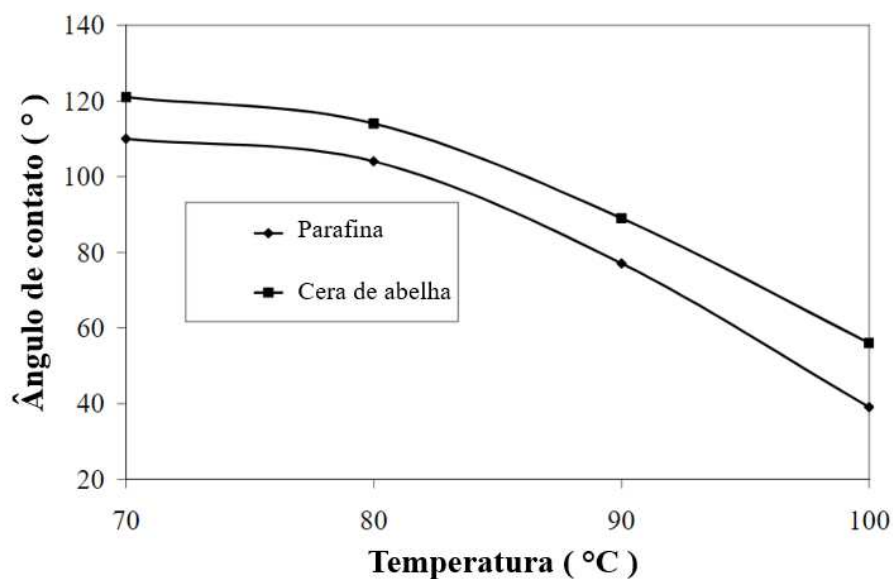
A modulação do plasma em baixas durações de pulso gerou uma deposição uniforme de fragmentos/oligômeros reagidos, além de aumentar o ângulo de contato. Os tecidos de viscose tratados com plasma e lavados com solvente revelaram ligação de cadeias alquílicas longas com ligações éster. Isso pode ter relação com a retenção da estrutura precursora após sua reação com o tecido. Ainda, as amostras com deposição uniforme em toda a área superficial das fibras apresentaram melhores resultados, e as reações realizadas em baixas densidades de potência conferem melhor funcionalidade, assim, requer maior tempo de ativação do plasma para serem concluídas (Mehra; Agrawal; Jassal, 2019).

Já no estudo experimental de Masae *et al.* (2015), é realizada a deposição de pequenas gotas de ceras de parafina e de abelha na superfície de tecidos de algodão. Os pesquisadores

efetuaram a avaliação dos grupos químicos das ceras através de caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Notou-se que o ângulo de contato é correlacionado com a viscosidade das amostras de cera fundida, e que os componentes predominantes das ceras eram hidrocarbonetos alifáticos, além de apresentarem ésteres e ácidos de cadeia longa.

A cera de abelha revelou uma estrutura de hidrocarbonetos aromáticos mais elevada do que a parafina, influenciando em uma umectação hidrofóbica mais eficaz. Além disso, foi verificado que os ângulos de contato da parafina eram menores que das amostras de cera de abelha, como observa-se na Figura 16, devido à viscosidade do fluido, sendo esta inversamente proporcional à temperatura. Contudo, a parafina possui a capacidade de se espalhar melhor, justamente pelo fato da estrutura aromática da cera de abelha (Masae *et al.*, 2015).

Figura 16 – Ângulo de contato das amostras de parafina e cera de abelha vs. temperatura.



Fonte: Adaptado de Masae *et al.* (2015).

Assim, concluíram que um menor ângulo de contato corresponde à baixa viscosidade, e que a cera de abelha apresentou maiores ângulos em comparação com a parafina. Entretanto, ambas proporcionaram hidrofobicidade ao tecido de algodão em temperaturas até aproximadamente 85°C. Além disso, na pesquisa de Masae *et al.* (2015) não foi investigada a durabilidade do tratamento, porém, segundo Fiorotto (s/d) a funcionalidade da parafina pode ser comprometida em poucos ciclos de lavagem. Este é um dos fatos que contribuem para que a aplicação da parafina tenha sido reduzida nos últimos anos para tal finalidade, devido à descoberta de métodos mais eficientes e duráveis.

Outro estudo de interesse é exposto em Kim *et al.* (2017), o qual descreve a sintetização de cinco hidrorrepelentes parafínicos com diferentes comprimentos de grupos alquil por meio de polimerização em emulsão aplicados em tecidos planos de algodão com 115 g/m². Os monômeros testados para polimerizar os hidrorrepelentes parafínicos foram acrilatos de dodecil, tetradecil, hexadecil, octadecil e docosil. Foi observado que a medida que o comprimento da cadeia aumentou, os pontos de fusão aumentaram gradualmente de 4,8 °C para 66,7 °C. O comprimento ótimo encontrado do grupo alquila foi determinado como o hexadecil e octadecil, os quais apresentaram ângulos de contato superiores a 130° entre a água e o tecido de algodão.

Substâncias de baixa energia superficial não permitem a adesão de outros materiais que possuem uma energia relativamente maior, já que esta adesão aumenta naturalmente a energia da superfície recém-formada e a torna mais instável. Dessa forma, os pesquisadores encontraram valores de tensão superficial próximos a 20 – 21 mN/m, sem diferença significativa entre o hexadecil e octadecil. Como a tensão superficial da água é aproximadamente 72 mN/m, esta não é absorvida pela superfície parafínica. Contudo, os produtos comentados nesta seção não apresentam repelência ao óleo, devido os mesmos possuírem tensão superficial próxima (Kim *et al.*, 2017).

4.4 PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE ACRILATOS

Prusty *et al.* (2010) sintetizaram copolímeros constituídos por monômeros de acrilato de butila, de 2-etilhexila e de laurila, e o monômero reativo de anidrido maleico. Estes foram sintetizados por polimerização em emulsão e aplicados em tecidos de algodão pelo processo de *pad-dry-cure*. Foi analisado que propriedades de conforto dos substratos, como permeabilidade ao ar, não foram alteradas e que em todos os casos, os ângulos de contato com a água foram superiores a 100°. Além disso, observou-se que conforme o comprimento da cadeia do monômero hidrofóbico aumentava, o ângulo de contato entre o tecido e a água também apresentava acréscimo.

Este comportamento pode ser explicado pela menor energia superficial do tecido modificado com acrilatos de alquila contendo cadeia mais extensa, sendo que a estrutura química do agente funcionalizante impacta diretamente no resultado do tratamento. Ainda, no tratamento com até 2 % em peso das três emulsões, o tecido de algodão apresentou valores de ângulo de contato maiores que 120°. Particularmente, quando aplicado mais que 2 % em peso de lauril acrilato, foram obtidos ângulos entre 134° e 138°. Os pesquisadores acreditam que

no momento da cura, ocorre a reticulação entre o monômero reativo e os grupos hidroxila da celulose do algodão, resultando assim na ligação covalente do acabamento (Prusty *et al.*, 2010).

No trabalho de Wu *et al.* (2017a), é relatada uma metodologia de funcionalização de tecidos planos de juta por meio de enxerto covalente catalisado por peroxidase de rábano (HRP) de acrilato de butila (BA) e metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutila (HFBMA). Estes monômeros vinílicos hidrofóbicos foram inseridos nas ligninas presentes na fibra de juta, através de polimerização radicalar pelo sistema HRP/H₂O₂ (peróxido de hidrogênio)/ACAC (acetilacetona). O tratamento ocasionou aumentos de 53,86 % e 61,03 % no ângulo de contato dos tecidos de juta enxertados com BA e HFBMA quando comparados com os tecidos não modificados, respectivamente.

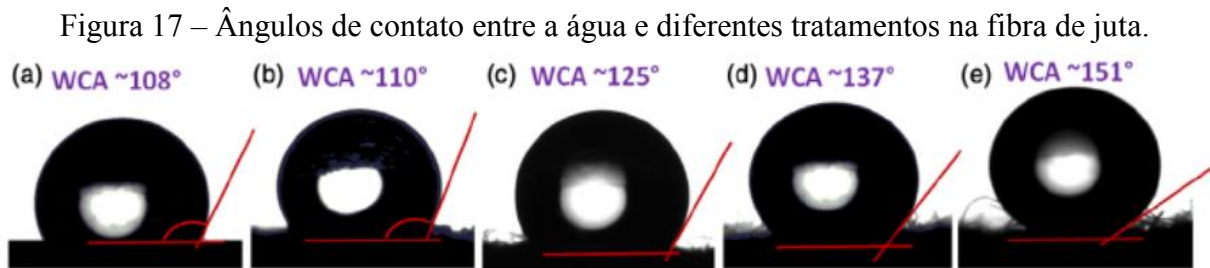
O grupo carbonila do ACAC foi catalisado de forma enzimática formando radicais livres, os quais transferem elétrons para os grupos vinílicos dos monômeros e para os grupos fenólicos da lignina, produzindo copolímeros entre BA/HFBMA e as ligninas presentes no substrato. A hidrofobicidade foi proporcionada através dos grupos éster, e CF dos polímeros, sendo que o ângulo formado entre a água e o HFBMA foi de 134,57°, enquanto no caso do óleo em contato com HFBMA obteve-se 103,19°. Além disso, foi analisado o comportamento da água no acabamento com BA, que revelou um ângulo de 128,50° (Wu *et al.*, 2017a).

Os tecidos de juta enxertados com acrilato de butila e metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutila apresentaram hidrofobicidade, com ângulos de contato com a água de 128,58° e 134,57°, respectivamente. Além disso, o ângulo de contato entre o tecido tratado e o óleo de parafina foi de 103,19°. Logo, o teor elevado de flúor do HFBMA também resultou em propriedades oleofóbicas ao substrato (Wu *et al.*, 2017a).

Outra aplicação de acrilatos em fibras de juta foi encontrada no trabalho dos pesquisadores Jha *et al.* (2023). Neste caso, o método de enxerto com radiação gama foi usado para ligação covalente de moléculas de hidrocarbonetos de cadeia longa a fim de proporcionar hidrofobicidade. Este é um processo escalonável, fácil, de etapa única, o qual envolve menos produtos químicos que muitos outros métodos, e realizado em temperatura ambiente. Foram aplicados metacrilato de butila (C4), acrilato de octila (C8) e metacrilato de laurila (C12) tanto em aglomerado de fibras de juta, quanto em tecidos planos de juta.

Jha *et al.* (2023) analisaram os efeitos dos parâmetros de reação, como dosagem total, taxa de dosagem, concentração de monômero e composição do solvente no grau de enxerto. Foi observado que a extensão da cadeia implica diretamente no grau de hidrofobicidade, sendo o lauril metacrilato, entre os agentes estudados, o mais adequado para a

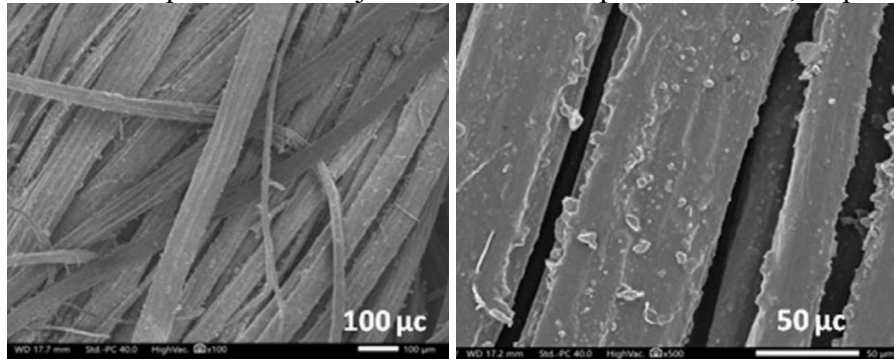
funcionalização. Assim, este formou ângulo de contato de 151° com a água. Na Figura 17 é apresentada as medições de ângulos de contato (WCA) do tratamento com (a) poli-metacrilato de laurila, (b) metacrilato de laurila, (c) acrilato de octila, (d) 20 % em peso de juta enxertada com metacrilato de laurila e (e) 26 % em peso de juta enxertada com metacrilato de laurila.



Fonte: Jha *et al.* (2023).

Pode ser observado o aumento de rugosidade nas fibras de juta através das imagens de MEV, demonstradas na Figura 18. Além disso, a energia superficial foi reduzida de $68,3$ mN/m para $23,6$ mN/m após o tratamento (Jha *et al.*, 2023).

Figura 18 – Microscopia da fibra de juta não tratada e após tratamento, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Jha *et al.* (2023).

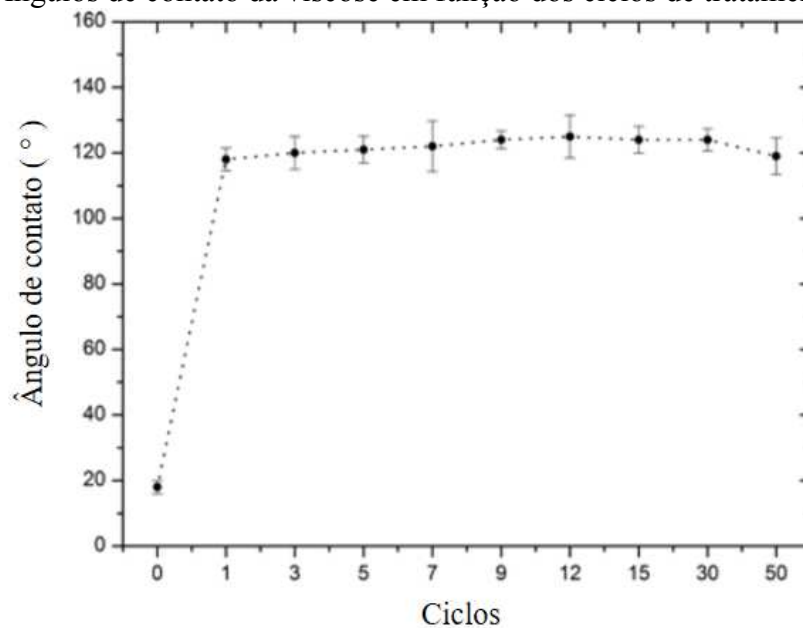
Logo, o substrato foi modificado através da redução da energia superficial e da rugosidade gerada pela molécula hidrofóbica de metacrilato de laurila. Com o aumento do grau de enxerto e de sua eficiência, foram obtidos maiores ângulos de contato até um certo ponto de saturação. Concluiu-se que a faixa de 25 – 30 % em peso de rendimento de enxerto é ideal, já que valores maiores não apresentam aumento significativo no ângulo de contato, além de poder comprometer as propriedades mecânicas da fibra de juta (Jha *et al.*, 2023).

4.5 PESQUISAS COM APLICAÇÕES DE GRAFENO

Wu *et al.* (2017b) abordam o acabamento funcional de malhas de viscose a partir da montagem camada por camada com óxido de grafeno e tratamento redutor de hidrato de hidrazina. A fibra têxtil foi revestida por uma folha cristalina bidimensional com átomos de carbono densamente compactados em uma estrutura *honeycomb* através do processo de secagem por imersão múltipla. O substrato consiste em uma malha de viscose, com 198 g/m², composta de 3 laçadas/cm na direção das carreiras, e aproximadamente 22 laçadas/cm nas colunas.

O grafeno proporcionou ao tecido hidrofobicidade, além de propriedades de proteção ultravioleta e condutividade. Assim, o ângulo de contato com a água dos tecidos modificados durante doze ciclos foi de 125°, enquanto o tecido original de viscose apresentava ângulo de 18°. A Figura 19 revela os valores do ângulo de contato das amostras originais e em diferentes ciclos de tratamento. Segundo Wu *et al.* (2017b), outras pesquisas mostram que as próprias camadas de grafeno exibem funcionalidades hidrofóbicas, pois estão relacionadas ao tamanho da camada e aos grupos polares presentes nestas. Após o tratamento dos tecidos de viscose com revestimentos de rGO, grande parte dos grupos polares foram removidos e a proporção de ligações C=C aumentou, logo, houve um acréscimo da hidrofobicidade.

Figura 19 – Ângulos de contato da viscose em função dos ciclos de tratamento com rGO.

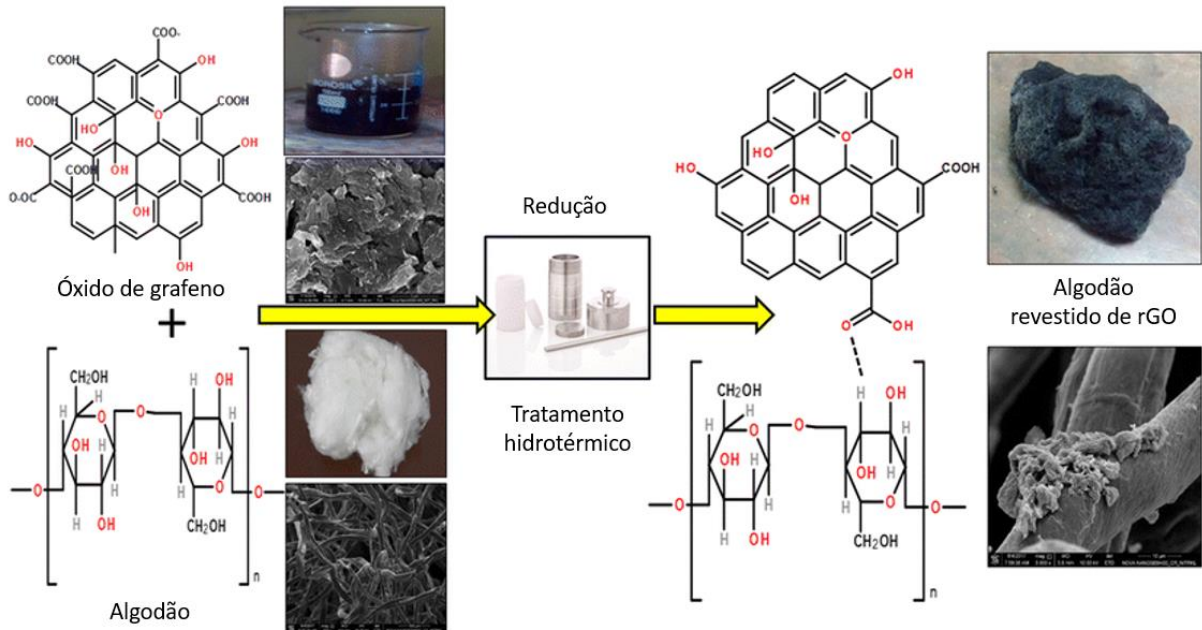


Fonte: Wu *et al.* (2017b).

O óxido de grafeno reduzido (rGO) em contato com a fibra de viscosa, exibiu condutividade melhorada ($128 \Omega \cdot \text{cm}$ nas carreiras e $96 \Omega \cdot \text{cm}$ nas colunas) e propriedade de proteção UV (0,01% de transmitância UVA e UVB). Além disso, os espectros de difração de raios X dos tecidos tratados mostraram picos semelhantes aos dos tecidos de viscosa originais. Com isso, pode-se concluir que o revestimento dos filmes de rGO não alterou a nanoestrutura das malhas. Apesar de uma das vantagens do tratamento hidrofóbico ser a autolimpeza, ou seja, é dispensável a lavagem dos tecidos, esta pode ser uma forma de medir a durabilidade do acabamento. Assim, os pesquisadores concluíram que a funcionalização de óxido de grafeno reduzido em malhas de viscosa apresentou boa durabilidade na lavagem de água (Wu *et al.*, 2017b).

Outra funcionalização a partir de óxido de grafeno reduzido é abordada no trabalho de Dashairya, Rout e Saha (2017). Neste caso, substratos de algodão são revestidos com rGO por um método hidrotérmico de uma etapa para obtenção de propriedades hidrofóbicas e aplicação em separação óleo-água. O procedimento, esquematizado na Figura 20, consistiu na imersão do algodão em solução de óxido de grafeno e, após a secagem, tratamento com hidrato de hidrazina como agente redutor. Assim, a superhidrofobicidade do tecido foi alcançada com um ângulo de contato de $162,9^\circ$.

Figura 20 – Esquema do procedimento de tratamento de algodão com rGO.



Fonte: Adaptado de Dashairya, Rout e Saha (2017).

Além disso, o tratamento resistiu por dez ciclos de lavagem e pode suportar temperaturas até 150°C sem alterar sua funcionalidade. Ainda, o material sintetizado

demonstrou alta seletividade, boa eficiência de absorção e reciclabilidade. O substrato têxtil após o tratamento foi capaz de separar da água cerca de 40 a 60 vezes o seu peso em óleos e solventes. Tais fatores contribuem para um bom comportamento de separação óleo-água, podendo esta ser uma alternativa aos solventes convencionais aplicados na limpeza de derramamentos de óleo em larga escala (Dashairya; Rout; Saha, 2017).

Já no estudo de Zhou *et al.* (2020), tecidos planos de algodão com 160 g/m² foram revestidos com nanocompósitos de sílica e óxido de grafeno reduzido para conferir molhabilidade assimétrica, isto é, a superfície revestida é hidrofóbica enquanto a não revestida é hidrofílica. O processo de tratamento consiste na preparação da solução SiO₂/GO com diferentes proporções em peso de sílica, seguido de revestimento por *spray* e obtenção dos tecidos SiO₂/rGO por prensagem a quente (180 °C).

Foi relatado que as nanopartículas de sílica foram responsáveis pelo aumento da rugosidade do tecido, enquanto o óxido de grafeno reduzido diminui sua energia superficial. Ainda, notou-se que o revestimento com 20 % em peso de sílica contribuiu para a formação do maior ângulo de contato com a água dentre os testados na pesquisa, correspondente a 151,4°. Por outro lado, foi obtido um ângulo consideravelmente menor (118°) quando aplicado 50 % em peso de SiO₂/rGO. A possível razão para tal comportamento é que, nesta condição, as nanopartículas de SiO₂ se reúnem, levando à redução da rugosidade superficial e ao aumento da energia superficial do tecido, reduzindo assim o ângulo de contato (Zhou *et al.*, 2020).

A adição da sílica influenciou grandemente nos resultados, já que as ligações de hidrogênio existentes entre as nanoplacas de grafeno e as nanopartículas de SiO₂ tiveram consequência na formação de estruturas micro e nano-hierárquicas na superfície do tecido. Logo, as protuberâncias irregulares presentes no tecido com rGO indicam uma interação compatível entre as cadeias moleculares de celulose e as cadeias de grafeno (Zhou *et al.*, 2020).

Como as fibras ocas do algodão promovem a transferência de líquido por ação capilar, e grande parte de seus grupos hidroxila absorvem água, o tecido de algodão sem tratamento é hidrofílico. Logo, após o revestimento por pulverização com SiO₂/rGO, o tecido apresentou uma estrutura assimétrica, com uma superfície superhidrofílica (sem tratamento) e outra superhidrofóbica (com tratamento). Assim, a metodologia apresentada se mostrou interessante para aplicações que requerem propriedades hidrofóbicas e de isolamento térmico, mantendo a permeabilidade ao ar (Zhou *et al.*, 2020).

4.6 OUTROS ELEMENTOS EMPREGADOS PARA REPELÊNCIA

4.6.1 Betulina

No estudo de Huang *et al.* (2018) é realizada a extração de betulina da casca externa da árvore bétula, a fim de desenvolver um copolímero à base de betulina para funcionalizar tecidos de algodão com propriedades de repelência. Foram testadas concentrações de betulina em diferentes soluções, como etanol, etil acetato e cloreto de tereftaloíla. O melhor resultado foi obtido a partir do tratamento do tecido de algodão em solução de betulina em etanol, apresentando ângulo de contato com a água de 153° (Huang *et al.*, 2018).

O principal motivo para a superhidrofobicidade proporcionada, é o fato da betulina apresentar consideráveis porções de hidrocarbonetos em sua estrutura, oferecendo baixa energia superficial. Assim, a pesquisa de Huang *et al.* (2018) demonstra uma possibilidade de uso da betulina, um composto naturalmente abundante e hidrofóbico. Como esta é obtida a partir de um produto secundário na indústria de produtos florestais, geralmente é queimada junto da casca, como combustível sólido. Logo, a aplicação citada poderia ser uma alternativa sustentável, além de proporcionar materiais têxteis de elevado valor agregado.

4.6.2 Óxido de Zinco

Wang *et al.* (2015) desenvolveram um método de preparação de tecidos unidirecionais para transporte de óleo e detecção de tensão superficial de líquidos. O tratamento foi aplicado em amostras de malha de algodão com 165 g/m^2 de gramatura. O processo consiste no revestimento em duas etapas de nanobastões de óxido de zinco (ZnO) e substâncias de baixa energia superficial, como silsesquioxanos oligoméricos decil poliédricos fluorados e alquilsilano fluorado hidrolisado no tecido. Além disso, os tecidos revestidos passaram por irradiação UV unilateral, o que permitiu ao substrato adquirir uma característica de transporte unidirecional. Este fenômeno ocorre apenas para fluidos oleosos com valor de tensão superficial específico, e a seletividade do fluido depende da duração do tratamento UV.

Além do tratamento oferecer superhidrofobicidade ao tecido, também pode ser usado para estimar a tensão superficial de um líquido por meio da observação de sua característica de transporte em uma série de tecidos com diferentes seletividades de transporte unidirecional de óleo. O tecido tratado apresentou ângulos de contato de 166° , 156° e 146° para água, óleo de cozinha e etanol, respectivamente. Assim, Wang *et al.* (2015) notaram que o tratamento de

ZnO com silsesquioxanos oligoméricos decil poliédricos fluorados e alquilsilano fluorado hidrolisado possibilitou a criação de uma superfície superanfifóbica, apresentando ângulos de contato acima de 150° para substâncias de tensão superficial superior a $26,7 \text{ mN/m}$.

A fibra de algodão e o óxido de zinco são originalmente hidrofílicos, todavia, a presença dos nanobastões de ZnO na camada de revestimento aumenta a rugosidade da superfície, o que colabora com a repelência. Após o revestimento com ZnO, a rugosidade quadrática média aumentou de 8 nm para 342 nm . Já o tratamento de revestimento com os compostos fluorados, reduziu ligeiramente para 306 nm . Assim, a anfifobicidade gerada nos tecidos é consequência do aumento da rugosidade gerado pelo ZnO, e da redução da energia superficial advinda dos compostos fluorados (Wang *et al.*, 2015).

Outro método para desenvolvimento de tecidos de algodão superhidrofóbicos com ZnO foi relatado no estudo He *et al.* (2019). Da mesma forma que o estudo de Wang *et al.* (2015), o revestimento com nanobastões de ZnO construiu uma superfície áspera. No entanto, a pesquisa de He *et al.* visou reduzir a energia superficial a partir do enxerto de ácido esteárico por meio de uma rota de imersão, na ausência de agentes contendo flúor e solventes orgânicos. Para investigar a capacidade de autolimpeza do tecido tratado, foi avaliada a interação entre o substrato e as substâncias de café, leite, chá, água tingida com corante de azul de metileno, ácido forte (HCl), álcali forte (NaOH) e solução salina saturada (NaCl).

Logo, o tratamento resultou em tecidos com ângulo de contato com a água superior a 164° , caracterizando superhidrofobicidade. Ainda, foi analisada a eficiência de separação óleo/água dos tecidos de algodão modificados com ZnO e ácido esteárico em relação às soluções mistas óleo/água de n-hexano, parafina líquida, diclorometano, clorofórmio e óleo de motor com diferentes densidades e viscosidades. Foi concluído que os tecidos apresentam eficiência de separação óleo/água superior a $95,5 \%$ para todos os líquidos testados, ainda que após 10 ciclos de teste de separação, e taxa de biodegradabilidade de $59,0 \%$ após imersão em solução salina tampão fosfato contendo celulase ($\text{pH} = 4,8$) por quinze dias (He *et al.*, 2019).

Os pesquisadores afirmam que, após a imersão nas soluções aquosas corrosivas de HCl ($\text{pH} = 1$), NaCl (saturado, $\text{pH} = 7$) e NaOH ($\text{pH} = 14$), os ângulos de contato diminuem levemente, contudo, mantêm valores elevados de 158° , 159° e 150° , respectivamente. O ângulo relativamente baixo após imersão em solução de NaOH, pode ser consequência da interação entre o ácido fraco (esteárico) e a base forte (NaOH). Além disso, os ângulos de contato para os tecidos modificados alteram somente de 164° para 159° após sete dias de irradiação UV. Além dos nanobastões de ZnO tornarem a superfície dos tecidos mais rugosa, propiciando hidrofobicidade, também apresentam resistência aos raios UV (He *et al.*, 2019).

5 CONCLUSÕES

Uma das tecnologias de funcionalização aplicadas a substratos têxteis mais estudadas é a autolimpante. Esta é caracterizada por suas propriedades hidrofóbicas, oleofóbicas, anfifóbicas ou fotocatalíticas. O conceito de autolimpeza proporciona a melhoria de produtos na indústria de vestuário, saúde, arquitetura, proteção, entre outros. Isso devido à redução de tempo, custo de lavagem, material e energia, aumentando o custo-benefício durante a produção. Além disso, com a hidrofobicidade e/ou oleofobicidade de materiais têxteis, pode-se ampliar suas aplicações, com vantagens como maior durabilidade, proteção contra microrganismos, facilidade de limpeza e leveza do material.

Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo analisar e comparar as diferentes formas de funcionalizações hidro-repelentes e óleo-repelentes para substratos de fibras celulósicas. Assim, compreendeu-se as particularidades, resultados e desafios de cada um destes métodos. Os produtos presentes na discussão foram selecionados, seja devido ao espaço que vem adquirindo a respeito do tema, como os acrilatos e grafeno; por serem acabamentos mais consolidados, como os fluorcarbonos; ou mesmo por serem utilizados há mais tempo para aplicações deste fim, como as parafinas e silicones. Além disso, também foram expostos outros ativos funcionalizantes que não se encaixam nos grupos citados. Assim, nos trabalhos mencionados neste estudo foram relatados, aproximadamente, ângulos de contato dentro da faixa de 100° a 170° , obtidos por diferentes agentes funcionalizantes.

Dessa maneira, a partir da pesquisa realizada, notou-se que uma superfície com propriedade de repelência é obtida a partir da interação de dois principais fatores, a redução da energia superficial e a formação de uma estrutura rugosa. A natureza tende ao estado de mínima energia, razão pela qual a gota de água apresenta forma esférica, já que este é o formato geométrico de mesmo volume com a menor área superficial. Do mesmo modo, a adesão de um material sobre o outro será menor quanto menores forem as energias superficiais envolvidas.

Os tecidos são inerentemente ásperos devido à sua estrutura de construção e ao empacotamento das fibras nos fios. Assim, pode-se obter diferentes resultados a partir da variação da distância entre os filamentos nos fios e no seu diâmetro, ou ainda nanoestruturando as superfícies das fibras por meio da deposição de substâncias que aumentam a rugosidade do tecido. Assim, há diversos materiais que podem proporcionar tais efeitos nos têxteis, os quais foram explorados na presente pesquisa.

Foi observado que a incorporação de cadeias perfluoroalquílicas reduz a energia superficial do substrato. Além disso, conforme o comprimento da cadeia do monômero hidrofóbico aumenta, o ângulo de contato entre o tecido e a substância também apresenta acréscimo. No caso da rugosidade gerada na microsuperfície, esta pode ser proporcionada pelas nanopartículas de sílica e nanobastões de óxido de zinco, por exemplo.

Ainda, para conferir propriedades de repelência à água e/ou óleo, a tensão superficial do tecido deve ser menor que a tensão superficial crítica da água e/ou óleo. Como a tensão superficial do óleo é consideravelmente menor que a da água, é compreensível que muitos produtos de repelência sejam satisfatórios no que diz respeito à repelência da água, mas inadequados para repelir o óleo. Entretanto, pesquisadores buscam cada vez mais formas de obter também a repelência à óleo, seja através da sinergia entre diferentes produtos, ou por meio da descoberta de novos agentes.

Assim, este trabalho investigou as diferentes formas de proporcionar propriedades hidrofóbicas, oleofóbicas ou anfifóbicas para substratos têxteis compostos por fibras celulósicas. Nota-se que este é um tema em ascensão, com um considerável número de publicações, contudo, ainda apresenta grandes questões a serem aprofundadas e investigadas, como o impacto dos produtos para o meio ambiente, a durabilidade do tratamento e outros parâmetros que influenciam no resultado do acabamento.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseada na presente pesquisa realizada, tem-se algumas inspirações para trabalhos futuros. A seguir, são apresentadas sugestões de linhas de estudos que ainda podem ser exploradas:

- Investigar as diferentes formas de aplicação de produtos funcionalizantes e a influência destes no resultado dos tratamentos;
- Realizar um estudo comparativo dos produtos repelentes à água/óleo aplicados em têxteis, com foco nas fibras sintéticas;
- Analisar a durabilidade das funcionalizações repelentes à água e/ou óleo;
- Comparar o tratamento hidrofóbico/oleofóbico em diferentes estruturas têxteis;
- Avaliar o impacto ambiental dos produtos que conferem repelência ao substrato têxtil e explorar alternativas mais sustentáveis para esta finalidade.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 15 fev. 2023.
- ACAR, M. *et al.* Textile composites from hydro-entangled non-woven fabrics. **Computers & Structures**, [S.L.], v. 76, n. 1-3, p. 105-114, jun. 2000. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-7949\(99\)00167-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-7949(99)00167-4). Acesso em: 31 ago. 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13370**: Nãotecidos - Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 2017. 13 p.
- AGUIAR, C. R. L. **Engenharia Têxtil**: uma abordagem simplificada. Florianópolis: Editora UFSC, 2022.
- ALLEGRO, C. M. C. S. **Aplicação de revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos obtidos por sol-gel em têxteis**. 2015. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2015. Disponível em: <https://eg.uc.pt/handle/10316/40229>. Acesso em: 19 out. 2022.
- AMMAYAPPAN, L. *et al.* Silica nanocomposite based hydrophobic functionality on jute textiles. **The Journal Of The Textile Institute**, [S.L.], v. 112, n. 3, p. 470-481, 13 maio 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/00405000.2020.1764779>. Acesso em: 29 ago. 2023.
- ANDREAUS, J. *et al.* Processing of cotton and man-made cellulosic fibers. **Advances in Textile Biotechnology**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 185–238.
- AU, K. F. **Advances in knitting technology**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.
- BAHNERS, T. *et al.* Recent Approaches to Highly Hydrophobic Textile Surfaces. **Journal Of Adhesion Science And Technology**, [S.L.], v. 22, n. 3-4, p. 285-309, jan. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1163/156856108x295437>. Acesso em: 26 ago. 2023.
- BUDINSKI, K. G. Fluorocarbon coatings for wear applications. **Journal Of Vacuum Science And Technology**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 786-789, jul. 1975. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1116/1.568672>. Acesso em: 17 dez. 2022.
- BURKINSHAW, S. **Physico-chemical Aspects of Textile Coloration**. [s.l: s.n.]. p. 622
- BUSI, E. *et al.* Environmental sustainability evaluation of innovative self-cleaning textiles. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 133, n. 1, p. 439-450, out. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.072>. Acesso em: 09 set. 2023.
- CAI, L. *et al.* Synthesis of novel polymethacrylates with siloxyl bridging perfluoroalkyl side-chains for hydrophobic application on cotton fabrics. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 371, p. 453-467, maio 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.010>. Acesso em: 30 set. 2023.
- CAMARGO, M. **Estudos preliminares sobre a produção de nanocelulose a partir de algão “Never Dried” utilizando hidrólise enzimática seguida de sonicação com**

ultrassom. 2010. 149 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <http://cutter.unicamp.br/document/?code=000777956>. Acesso em: 05 dez. 2022.

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. de O.; SILVA, S. N. da. Características e Aplicações do Grafeno e do Óxido de Grafeno e as Principais Rotas para Síntese. **The Journal Of Engineering And Exact Sciences**, [S.L.], v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 28 set. 2017. Universidade Federal de Viçosa. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130>. Acesso em: 04 out. 2023.

CARNEIRO, A. R. C. **Desenvolvimento de Superfícies Super-Hidrofóbicas e Oleofóbicas em Liga de Alumínio através da Deposição de Recobrimentos Sol-Gel**. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-AXVJMH/1/disserta__o_andreia_rocha_canella_carneiro.pdf. Acesso em: 02 out. 2023.

CAVALCANTI, A. M.; DOS SANTOS, G. F. A indústria têxtil no Brasil: uma análise da importância da competitividade frente ao contexto mundial. **Exacta**, v. 20, n. 3, p. 706–726, 30 jun. 2022.

CHRUSCIEL, J. J. *et al.* Modifications of Textile Materials with Functional Silanes, Liquid Silicone Softeners, and Silicone Rubbers—A Review. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 20, p. 1-38, 17 out. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/polym14204382>. Acesso em: 03 set. 2023.

COSTA, J. A. S. *et al.* Projeto de Protótipo de Vestuário com Critérios Ergonômicos, de Usabilidade e Inovação Têxtil Apropriados para Idosos ou Acamados. **Blucher Design Proceedings**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 1-12, out. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5151/jopdesign2021-43>. Acesso em: 16 set. 2023.

DASHAIRYA, L.; ROUT, M.; SAHA, P. Reduced graphene oxide-coated cotton as an efficient absorbent in oil-water separation. **Advanced Composites And Hybrid Materials**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 135-148, 7 dez. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s42114-017-0019-9>. Acesso em: 29 out. 2023.

ENNACERI, H. *et al.* Water-resistant surfaces using zinc oxide structured nanorod arrays with switchable wetting property. **Surface and Coatings Technology**, [S.L.], v. 299, p. 169-176, ago. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.056>. Acesso em: 07 out. 2023.

FIOROTTO, N. R. **Entendendo as Tecnologias Repelentes à Água**. SENAI. São Paulo, s/d. Disponível em: <https://textil.sp.senai.br/5762/entendo-as-tecnologias-repelentes-a-agua>. Acesso em: 02 set. 2023.

FOWKES, F. M. *et al.* Attractive Forces At Interfaces. **Industrial & Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 56, n. 12, p. 40-52, dez. 1964. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ie50660a008>. Acesso em: 03 set. 2023.

GUTAROWSKA B.; MICHALSKI A. Microbial Degradation of Woven Fabrics and Protection Against Biodegradation. **Woven Fabrics**. INTECH Open Access Publisher; 2012. p. 267–96.

HE, Y. *et al.* Fabrication and characterization of degradable and durable fluoride-free superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. **Surface and Coatings Technology**, [S.L.], v. 378, n. 125079, p. 1-11, nov. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125079>. Acesso em: 01 out. 2023.

HOLMQUIST, H. *et al.* Properties, performance and associated hazards of state-of-the-art durable water repellent (DWR) chemistry for textile finishing. **Environment International**, [S.L.], v. 91, p. 251-264, maio 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.035>. Acesso em: 02 set. 2023.

HOUCK, M. M. Ways of identifying textile fibers and materials. **Identification of Textile Fibers**. [s.l.] Elsevier, 2009. p. 6–26.

HUANG, T. *et al.* Water repellency improvement of cellulosic textile fibers by betulin and a betulin-based copolymer. **Cellulose**, [S.L.], v. 25, n. 3, p. 2115-2128, 8 fev. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-018-1695-5>. Acesso em: 20 ago. 2023.

HUTTEN, I. M. **Handbook of Nonwoven Filter Media**. [S.L.] Butterworth-Heinemann, 2007.

JANÓCZUK, B. *et al.* Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 127, n. 1, p. 189-204, jan. 1989. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90019-2](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(89)90019-2). Acesso em: 02 nov. 2023.

JHA, A. *et al.* Radiation assisted hydrophobization of jute fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], p. 1-12, 19 set. 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/app.54690>. Acesso em: 22 out. 2023.

JONAS, A. M. *et al.* How roughness controls the water repellency of woven fabrics. **Materials & Design**, [S.L.], v. 187, p. 1-12, fev. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108389>. Acesso em: 12 nov. 2023.

KADOLPH, S. J. **Textiles**. 11th. Upper Saddle River: Pearson, 581 p., 2010.

KHATTAB, T. A. *et al.* Development of mechanically durable hydrophobic lanolin/silicone rubber coating on viscose fibers. **Cellulose**, [S.L.], v. 26, n. 17, p. 9361-9371, 6 set. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-019-02721-5>. Acesso em: 30 set. 2023.

KIM, T. *et al.* Synthesis of non-fluorinated paraffinic water repellents and application properties on textile fabrics. **Fibers and Polymers**, [S.L.], v. 18, n. 2, p. 285-289, fev. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-017-6469-4>. Acesso em: 22 out. 2023.

KUASNE, A. **Fibras Têxteis**. Apostila do Curso têxtil em Malharia e Confecção do Cnetro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina (CEFET). Araranguá, 2008. Disponível em: https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/88/Apostila_fibras.pdf. Acesso em: 30 ago. 2023.

LIN, X. *et al.* Fabrication of cellulose based superhydrophobic microspheres for the production of magnetically actuatable smart liquid marbles. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 110-115, 1 ago. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21967/jbb.v2i3.132>. Acesso em: 29 ago. 2023.

LUCATO, W. C. *et al.* Gerenciamento da transferência internacional de tecnologia: estudo de caso na indústria têxtil brasileira. **Gestão & Produção**, v. 22, n. 1, p. 213–228, mar. 2015.

MAHLTIG, B. **Hydrophobic and Oleophobic Finishes for Textiles**. Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection, Woodhead Publishing Limited, 2014, pp. 387–428.

MARQUES, A. R. M. N. **Estudo e Desenvolvimento de Propriedades Funcionais em Têxteis Outdoor**. 2018. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2018. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/114038>. Acesso em: 14 dez. 2022.

MASAE, M. *et al.* Thermo-physical characterization of paraffin and beeswax on cotton fabric. **Science & Technology Asia**, [S. l.], v. 19, n. 4, p. 69–77, 2015. Disponível em: <https://ph02.tci-thaijo.org/index.php/SciTechAsia/article/view/41129>. Acesso em: 23 oct. 2023.

MEHMOOD, F.; BAGHAEI, B. **Alternatives to Conventional Fluorocarbon Based Soil Resistant**, University of Borås, Sweden, 2011. Disponível em: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1312789/FULLTEXT01.pdf>. Acesso em: 14 dez. 2022.

MEHRA R., AGRAWAL A. K., JASSAL M. Rapid functionalization of cellulosic substrate via pulsed He/dodecyl acrylate plasma modulated at high power. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 470, p. 1075-1084, 15 mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.162>. Acesso em: 22 out. 2023.

MONTAZER, M. *et al.* Water-repellent textile nanofinishes. **Nanofinishing of Textile Materials**, [S.L.], p. 183-195, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-101214-7.00012-1>. Acesso em: 7 out. 2023.

NGUYEN-TRI, P. *et al.* Robust Superhydrophobic Cotton Fibers Prepared by Simple Dip-Coating Approach Using Chemical and Plasma-Etching Pretreatments. **Acs Omega**, [S.L.], v. 4, n. 4, p. 7829-7837, 30 abr. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b00688>. Acesso em: 29 ago. 2023.

NIAZ, A. *et al.* Bioscouring of cellulosic textiles. **Coloration Technology**, v. 127, n. 4, p. 211–216, ago. 2011.

PAUL, R. **Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. 678 p.

PEREIRA, G. S. **Introdução à Tecnologia Têxtil**. Apostila do Curso Têxtil em Malharia e Confecção do Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina (CEFET). Araranguá, 2009. Disponível em: https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/7/7d/Apostila_tecnologia.pdf. Acesso em: 31 ago 2023.

PROPEQ. **Tipos de Parafina e suas Aplicações**. 2021. Disponível em: <https://propeq.com/tipos-de-parafina>. Acesso em: 16 set. 2023.

PRUSTY A. *et al.* Synthesis and characterization of non-fluorinated copolymer emulsions for hydrophobic finishing of cotton textiles. **India Journal of Fibre & Textile Research**, v. 35,

p. 264–271, set. 2010. Disponível em: <https://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/10226>. Acesso em: 28 out. 2023.

RESENDE, A. F. DE C.; CARVALHO, I. B. DE. Transformações na Economia do Brasil e do Mundo. **Encontro Internacional de Gestão, Desenvolvimento e Inovação (EIGEDIN)**, v. 6, n. 1, 12 nov. 2022.

RIBEIRO, A. **Caracterização e Aplicação de Compósito de Fibra de Juta em Sistema de Revestimento Cerâmico em Fachada Ventilada**. 2018. 157 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018. Disponível em: <http://200.18.15.60:8080/pergamumweb/vinculos/000064/000064a6.pdf>. Acesso em: 03 dez. 2023.

SAAD, *et al.* **Self-Cleaning Technology in Fabric: a review**. Iop Conference Series: Materials Science and Engineering, [S.L.], v. 133, n. 012028, p. 1-9, jun. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/133/1/012028>. Acesso em: 19 out. 2022.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Edgard Blucher, 2010.

SAMPAIO, A. R. S. **Desenvolvimento de Tratamento de Superfície Nanotecnológico para Promoção da Facilidade de Limpeza em Têxteis**. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2009. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/66751/1/000137138.pdf>. Acesso em: 10 set. 2023.

SÁNCHEZ, J.C. **Têxteis Inteligentes**. Universidade Politécnica de Catalunha – Espanha. Tradução: A. S.PACHECO. ABQCT - Química Têxtil, n° 82, 2006, p. 58 a 77.

SANDERSON, C. *et al.* A Historical Review of Paraffin and its Development as an Embedding Medium. **Journal of Histotechnology**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 61-63, mar. 1988. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1179/his.1988.11.1.61>. Acesso em: 06 set. 2023.

SANTANA, M. H. S. **Funcionalização de Tecido de Algodão para Produção de Substratos Antimicrobianos**. 2023. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2023.

SANTOS, A. R. **Metodologia Científica: a construção do conhecimento**. Rio de Janeiro: DP & A, 1999.

SANTOS, L. C. G. de S. **Design e Sustentabilidade: desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas em cerâmicas para a aplicação na construção civil através da deposição de recobrimentos sustentáveis**. 2021. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Design, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021. Disponível em: <https://mestrados.uemg.br/ppgd-producao/teses-ppgd>. Acesso em: 02 out. 2023.

SERRANO-AROCHA, Á.; DEB, S. **Acrylate Polymers for Advanced Applications**. S.I: IntechOpen, 2020.

SHENG, L. *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethane modified by stearyl acrylate for water repellents. **Journal of Coatings Technology and Research**, [S.L.], v. 15,

n. 6, p. 1283-1292, 29 jun. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-018-0096-x>. Acesso em: 18 set. 2023.

SHIT, S. C. *et al.* A Review on Silicone Rubber. **National Academy Science Letters**, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 355-365, 30 jul. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s40009-013-0150-2>. Acesso em: 02 set. 2023.

SHOHBUKE, E. *et al.* Effects of acrylate monomers containing alkyl groups on water and oil repellent treatments of polyester fabrics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 631, n. 1, p. 1-15, dez. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127632>. Acesso em: 17 set. 2023.

SILVA, M. B.; GRIGOLO, T. M. **Metodologia para Iniciação Científica à Prática da Pesquisa e da Extensão II**. Caderno Pedagógico. Florianópolis: UDESC, 2002.

SILVA, V. A. O. P. *et al.* Construção de um Suporte Ajustável Lab-Made Impresso em 3D para Medição de Ângulo de Contato. **Química Nova**, Campinas, v. 43, n. 9, p. 1312-1319, ago. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170624>. Acesso em: 19 out. 2022.

SILVEIRA, H. F. *et al.* Aspectos Toxicológicos da Exposição Ocupacional a Parafina em Ciências Morfológicas, São Paulo. **Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 6, n. 3, p. 6-16, out. 2013. Disponível em: <http://autores.revistarevinter.com.br/index.php?journal=toxicologia&page=article&op=view&path%5B%5D=156>. Acesso em: 03 set. 2023.

SILVESTRINI, M. L. **Molhabilidade de Superfícies Reentrantes**. 2017. 54 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/163748/001025120.pdf?sequence=1>. Acesso em: 27 nov. 2023.

SIQUEIRA, P. R. de. **Efeitos dos Nanomateriais Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido Sobre a Linhagem Celular de Fígado de *Danio rerio*, ZFL**. 2021. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/16128/tese%20portugu%c3%aas.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 04 out. 2023.

SOUZA, F. A.; PACHECO, N. M. R. A. C. Funcionalização de materiais têxteis. **Icônica**, Curitiba, v. 2, n. 1, p. 107-122, ago. 2016. Disponível em: <http://revistas.utfpr.edu.br/ap/index.php/iconica/article/view/70>. Acesso em: 16 dez. 2022.

SPENCER, D. **Knitting Technology** - a comprehensive handbook and practical guide. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2001.

USIQUÍMICA. **Qual é a Principal Matéria-Prima do Silicone?** 2022. Disponível em: <https://usiquimica.com.br/blog/qual-e-a-principal-materia-prima-do-silicone/>. Acesso em: 04 set. 2023.

VEBLEN, S. **Know your Knit Fabrics**. 2001. Disponível em: <https://www.threadsmagazine.com/project-guides/sewing-with-knits/know-your->

knits#:~:text=Weft%20knit%3A%20A%20weft%20knit,vertically%20at%20the%20same%20time. Acesso em: 18 dez. 2022.

WANG, H. *et al.* Selective, Spontaneous One-Way Oil-Transport Fabrics and Their Novel Use for Gauging Liquid Surface Tension. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 7, n. 41, p. 22874-22880, 7 out. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b05678>. Acesso em: 28 ago. 2023.

WEB OF SCIENCE. Clarivate, 2023. Disponível em: <https://www-webofscience.ez46.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/basic-search>. Acesso em: 30 set. 2023.

WEI, D. W. *et al.* Superhydrophobic modification of cellulose and cotton textiles: methodologies and applications. **Journal Of Bioresources And Bioproducts**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 1-15, fev. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobab.2020.03.001>. Acesso em: 02 set. 2023.

WU, H. *et al.* Hydrophobic functionalization of jute fabrics by enzymatic-assisted grafting of vinyl copolymers. **New Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 41, n. 10, p. 3773-3780, 2017a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c7nj00613f>. Acesso em: 29 ago. 2023.

WU, W. *et al.* Functional Finishing of Viscose Knitted Fabrics via Graphene Coating. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 1-6, set. 2017b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1177/155892501701200301>. Acesso em: 30 set. 2023.

WU, H. *et al.* Jute hydrophobization via laccase-catalyzed grafting of fluorophenol and fluoroamine. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 6, n. 93, p. 90427-90434, set. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra17687a>. Acesso em: 29 ago. 2023.

XU, W. C. *et al.* Application of surface modification in hydrophobic and oleophobic materials research. **Materials Research Innovations**, [S.L.], v. 19, n. 10, p. 207-210, 14 dez. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1179/1432891715z.0000000002148>. Acesso em: 02 set. 2023.

YIN, Y.; WANG, C. Water-repellent functional coatings through hybrid SiO₂/HTEOS/CPTS sol on the surfaces of cellulose fibers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 417, n. 1, p. 120-125, jan. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.027>. Acesso em: 20 ago. 2023.

ZAHID, M. *et al.* Robust water repellent treatment for woven cotton fabrics with eco-friendly polymers. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 319, p. 321-332, jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.006>. Acesso em: 30 set. 2023.

ZHOU, H. *et al.* A Waterborne Coating System for Preparing Robust, Self-healing, Superamphiphobic Surfaces. **Advanced Functional Materials**, [S.L.], v. 27, n. 14, p. 1-8, 6 mar. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201604261>. Acesso em: 03 out. 2023.

ZHOU, X. *et al.* A facile approach for fabricating silica dioxide/reduced graphene oxide coated cotton fabrics with multifunctional properties. **Cellulose**, [S.L.], v. 27, n. 5, p. 2927-2938, 13 jan. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-020-02990-5>. Acesso em: 23 out. 2023.