



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA E BIOLOGIA MOLECULAR  
CURSO DE BIOTECNOLOGIA**

**MARCELLA TORRES MAIA**

**ESTRUTURAÇÃO COM PARTÍCULAS DE SÍLICA E SILANIZAÇÃO BINÁRIA NO  
DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO PARA TECIDO DE ALGODÃO**

**FORTALEZA**

**2021**

MARCELLA TORRES MAIA

ESTRUTURAÇÃO COM PARTÍCULAS DE SÍLICA E SILANIZAÇÃO BINÁRIA NO  
DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO PARA TECIDO DE ALGODÃO

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Biotecnologia pertencente ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular no Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula.  
Co-orientador: Dr. Diego Stéfani Teodoro Martinez.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M187e Maia, Marcella Torres.

Estruturação com partículas de sílica e silanização binária no desenvolvimento de revestimento para tecido de algodão / Marcella Torres Maia. – 2021.

56 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Biotecnologia, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula.

Coorientação: Prof. Dr. Diego Stéfani Teodoro Martinez.

1. Hidrofobicidade. 2. Partículas de sílica. 3. Deposição eletrostática. 4. Durabilidade. 5. Organosilanos.  
I. Título.

---

CDD 661

MARCELLA TORRES MAIA

ESTRUTURAÇÃO COM PARTÍCULAS DE SÍLICA E SILANIZAÇÃO BINÁRIA NO  
DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO PARA TECIDO DE ALGODÃO

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Biotecnologia pertencente ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular no Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Biotecnologia.

Aprovada em 07/04/2021.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Diego Stéfani Teodoro Martinez (Co-orientador)

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

---

Me. Victor Teixeira Noronha  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, irmã e avó.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES, CNPq e FUNCAP pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de iniciação científica e financiamento do projeto.

À minha família, por todo o suporte ao longo dessas experiências obtidas na universidade. Agradeço por terem me incentivado, acompanhado meus momentos de alegria e tristeza, assim como dado orientações nas minhas escolhas e decisões durante esses anos na graduação.

Ao Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula por ter me dado a primeira oportunidade científica, por sempre ter acreditado no meu potencial como jovem pesquisadora e instigado a aprender me dando sempre novos desafios. Agradeço por ter sido um ótimo orientador, paciente e respeitoso. Agradeço por me dar a oportunidade de trabalhar em seus projetos e por sempre estar disponível para me auxiliar, discutir assuntos científicos e não científicos.

Ao Dr. Diego Stéfani Teodoro Martinez pela excelente orientação científica, por ter dado a oportunidade de trabalhar em seus projetos no Centro Nacional de Pesquisa em Energias e Materiais, bem como de fazer parte de uma equipe em que pude desenvolver habilidades profissionais e pessoais.

À Coordenação do Curso de Bacharelado em Biotecnologia, em especial ao Gilmar, Profa. Márjory e Prof. Humberto por tornar possível a realização do estágio supervisionado em Campinas – SP, no qual ainda que durante um período difícil buscaram ser solícitos e atender às minhas dúvidas e dificuldades ao longo desse processo.

Ao Victor Noronha, Naiara Cipriano e Ana Cecília Alves pelas contribuições essenciais para realização desta Monografia, bem como amizade.

A todos os integrantes do grupo SolBIN (Solid-Biological Interface) e do Laboratório de Materiais Funcionais Avançados da UFC por serem ótimos colegas de trabalho e amigos.

Aos meus amigos do curso de Bacharelado de Biotecnologia que tornaram os dias mais leves ao longo da graduação, em especial, ao Igor Studart, Guilherme de Sousa e Luísa Macedo que sem eles essa caminhada seria mais difícil.

À dança onde pude encontrar amigos para a vida inteira e que tornam meus dias divertidos e inesquecíveis.

“Aprenda com o ontem, viva para o hoje, esperança para o amanhã. O importante é não parar de questionar.” (Albert Einstein)

## RESUMO

A melhoria das propriedades de tecidos de algodão com o intuito de torná-los hidrofóbicos e duráveis tem sido realizada principalmente por meio da adição de compostos fluorados, o que implica na formação de substâncias danosas ao ser humano e ao meio ambiente. Desse modo, este trabalho propôs a funcionalização dos tecidos de algodão por deposição eletrostática de partículas de sílica fluorescentes modelo *core-shell* (SiPs) com dois distintos tamanhos (150 nm e 600 nm) e cargas superficiais (positiva e negativa), bem como por silanização binária, usando uma mistura de dois organosilanos hidrofóbicos. As partículas foram caracterizadas quanto a distribuição de tamanho, índice de polidispersividade (PDI) e potencial zeta ( $\zeta$ ). A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi utilizada para determinar o diâmetro hidrodinâmico (HD) e PDI, e a mobilidade eletroforética, para o obter o  $\zeta$ . Diferentes tratamentos aplicados no tecido foram avaliados sistematicamente, considerando três parâmetros: revestimento de partículas, ligação covalente com silanos e processo de cura. As SiPs produzidas foram consideradas monodispersas e estáveis em meio aquoso. Para avaliar a hidrofobicidade e durabilidade, o material foi analisado quanto à sua molhabilidade pelas medidas de ângulo de contato da água (WCA), o grau de repelência (GR), capacidade de absorção da água (CA). Análises de microscopia confocal de varredura a laser (LSCM) permitiram verificar a distribuição das partículas de sílica ao longo das fibras de algodão e constatar sua natureza fluorescente. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostraram o estado das fibras e a presença das nanoestruturas. A impregnação de partículas e a montagem eletrostática não foram suficientes para garantir uma hidrofobicidade duradoura. Entretanto, a funcionalização com organosilanos hidrofóbicos e deposição eletrostática das SiPs proporcionaram um revestimento eficaz e duradouro (10 lavagens), mantendo o WCA acima de 130°, GR de 3 e baixa CA (165%) em relação ao algodão puro (600%) e silanizado (340%). A presença das SiPs auxiliou na retenção da camada de silanização e, de forma complementar, essa camada incrementou a adesão das partículas no tecido. Assim, um desempenho superior foi observado quando a superfície dos tecidos foi tratada com partículas de sílica e uma mistura binária de silanos. Nesse sentido, a metodologia desenvolvida neste estudo consiste em uma alternativa ecologicamente sustentável eficaz em comparação aos processos de funcionalização convencionalmente utilizados.

**Palavras-chave:** Hidrofobicidade. Organosilanos. Partículas de sílica. Deposição eletrostática. Durabilidade.

## ABSTRACT

The improvement on the properties of cotton fabrics to make them hydrophobic and durable, has been carried out mainly through the addition of fluorinated compounds, which implies on the formation of substances harmful to humans and the environment. Thus, this work proposed the functionalization of cotton by electrostatic deposition of core-shell fluorescent silica particles (SiPs) with two different sizes (150 nm and 600 nm) and surface charges (positive and negative), and binary silanization, using a mixture of two hydrophobic organosilanes. The particles were characterized in terms of size distribution, polydispersity index (PDI), and zeta potential ( $\zeta$ ). The dynamic light scattering (DLS) technique was used to determine the hydrodynamic diameter (HD) and PDI, and electrophoretic mobility to obtain  $\zeta$ . Different treatments applied to the fabric were systematically evaluated, considering three parameters: particles' coating, covalent bond with silanes, and curing process. The produced SiPs were considered monodisperse and stable in aqueous media. To assess hydrophobicity and durability, the material was analyzed for its wettability by measuring the water contact angle (WCA), repellency grade (GR), and water uptake (CA). Laser scanning confocal microscopy (LSCM) analysis verified the distribution of the silica particles along the cotton fibers and proved their fluorescent nature. Images obtained by scanning electron microscopy (SEM) enabled to assess the state of the fibers and the presence of the nanostructures. Particle impregnation and electrostatic assembly were not enough to guarantee lasting hydrophobicity. However, the functionalization with hydrophobic organosilanes and the electrostatic deposition of SiPs provided an effective and long-lasting coating (10 washes), maintaining the WCA above 130°, GR of 3 and lower CA (165%) compared to pure (600%) and silanized cotton (340%). The presence of SiPs helped to retain the silanization layer and, in a complementary way, this layer increased the adhesion of particles in the textile. Thus, a superior performance was observed when the fabric surface was treated with silica particles and a binary mixture of silanes. In this sense, the methodology developed in this study consists of an effective ecologically sustainable alternative in comparison to the conventionally used functionalization processes.

**Keywords:** Hydrophobicity. Organosilanes. Silica particles. Electrostatic deposition. Durability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Países que lideraram a produção de algodão mundial em 2019/2020. ....	20
Figura 2 - Mercado global de tecidos inteligentes separado por região. LAMEA (azul), América do Norte (vermelho), Europa (amarelo) e Ásia-Pacífico (verde-escuro).....	22
Figura 3 - Modelos de Young, Wenzel e Cassie-Baxter com suas respectivas equações. $\gamma_{sv}$ , $\gamma_{sl}$ e $\gamma_{lv}$ são as tensões superficiais da interface sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor, respectivamente, e $\theta$ é o ângulo de contato de Young. O $r$ é a média da proporção de rugosidade (real área de superfície de um sólido/área aparente). $\theta_R$ é o ângulo de contato aparente em uma superfície rugosa, e $f$ é a fração de área de contato líquido/sólido.....	26
Figura 4 - Folha da flor de lótus ( <i>Nelumbo nucifera</i> ). ....	28
Figura 5 - (a) Corte transversal da fibra de algodão, mostrando suas típicas camadas. (b) Esquema mostrando as regiões cristalinas e amorfas da microfibrila de celulose, bem como as interações de hidrogênio intra- e intermolecular. (c) Estrutura molecular da celulose. ....	29
Figura 6 - Esquema geral da metodologia utilizada neste estudo.....	34
Figura 7 - Reação de síntese das partículas de sílica fluorescente modelo core-shell e aminofuncionalização de sua superfície. ....	35
Figura 8 - Tratamento do tecido de algodão para formação da primeira camada de partículas (SiP150p). ....	36
Figura 9 - Critério visual utilizado para classificação no teste de repelência a líquidos aquosos. ....	39
Figura 10 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (SEM): Fibras de a) algodão, b) algodão silanizado, c) SiP150p, d) SiP150p silanizado, e) e f) SiP600n@150p.....	43
Figura 11 - Comportamento esperado de partículas hidrofóbicas na superfície da fibra do tecido de algodão tratado após deposição de primeira (SiP150p) e preenchimento da segunda camada com partículas hidrofílicas (SiP600n). ....	44
Figura 12 - Imagens de fluorescência. a) canal contendo autofluorescência das fibras de algodão, b) canal contendo fluorescência das SiPs e c) juntos.....	45

Figura 13 - Tecido de algodão funcionalizado por meio da formação de uma nano- e microestruturação de partículas com posterior silanização binária (APTMS e OTMS). ..... 46

Figura 14 - Medidas de WCA de tecidos silanizados (com e sem cura) sem lavagem e após 10 ciclos de lavagens: ASC, algodão silanizado com cura; ASU, algodão silanizado sem cura; ANSC, algodão com SiP150p silanizado com cura; ANSU, algodão com SiP150p silanizado se sem cura; ANMSC, algodão com SiP600n@150p silanizados com cura; ANMSU, algodão com SiP600n@150p silanizados sem cura. ..... 47

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Distribuição de diâmetro médio, média do HD, PDI e $\zeta$ .....	42
Gráfico 2 - Medidas de WCA de tecidos silanizados e não silanizados sem lavagem e após 10 ciclos de lavagens. ....	48
Gráfico 3 - GR obtido para tecidos silanizados (com cura e sem cura) e não silanizados após ciclos de lavagem.....	49
Gráfico 4 - CA obtida para tecidos silanizados (com cura e sem cura) e não silanizados após os ciclos de lavagem. ....	50
Gráfico 5 - Componentes principais (PC1 e PC2) da PCA em relação às metodologias utilizadas (WCA, CA e GR) para avaliar a performance hidrofóbica de algodão tratado (A, AN, ANM, ASC, ASU, ANSC, ANSU, ANMSC e ANMSU) antes e após 10 lavagens: ASC, algodão silanizado com cura; ASU, algodão silanizado sem cura; ANSC, algodão com SiP150p silanizado com cura; ANSU, algodão com SiP150p silanizado sem cura; ANMSC, algodão com SiP600n@150p silanizados com cura; ANMSU, algodão com SiP600n@150p silanizados sem cura. ....	51

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Descrição das amostras preparadas de acordo com o tratamento aplicado. .... 37

Tabela 2 - Líquidos padrão para teste de repelência a líquidos aquosos. .... 39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NA	Abertura numérica das lentes
PFDA	Ácido perfluorodecanóico
PFOA	Ácido perfluorooctanóico
PFOS	Ácido perfluorooctano sulfônico
APTES	(3-aminopropil)etrioxilano
APTMS	(3-aminopropil)trimetoxilano
PCA	Análise de componentes principais, da sigla em inglês “ <i>Principal component analysis</i> ”
WCA	Ângulo de contato da água, da sigla em inglês “ <i>Water contact angle</i> ”
CA	Capacidade de absorção da água
PC1	Componente principal 1, da sigla em inglês “ <i>Principal Component 1</i> ”
PC2	Componente principal 2, da sigla em inglês “ <i>Principal Component 2</i> ”
HD	Diâmetro hidrodinâmico, da sigla em inglês “ <i>Hydrodynamic diameter</i> ”
iCVD	Deposição de vapor químico iniciada
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DTMS	(n-dodecil)trimetoxilano
DLS	Espalhamento dinâmico da luz, da sigla em inglês “ <i>Dynamic Light Scattering</i> ”
EUA	Estados Unidos da América
EtOH	Etanol absoluto
FUNCAP	Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico
HFDS	Heptadecafluorodeciltrimetoxilano
PDI	Índice de polidispersividade, da sigla em inglês “ <i>Polidispersity index</i> ”
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
FITC	Isotiocianato de fluoresceína, da sigla em inglês “ <i>Fluorescein isothiocyanate</i> ”
PDVF	Fluoreto de polivinilideno

GR	Grau de repelência
LSCM	Microscopia confocal de varredura a laser, da sigla em inglês “ <i>Laser scanning confocal microscopy</i> ”
SEM	Microscopia eletrônica de varredura, da sigla em inglês “ <i>Scanning electron microscopy</i> ”
SiP600n@150p	Nano- e microestruturação formando uma dupla camada
NMs	Nanomateriais
AgNPs	Nanopartículas de prata
OTMS	Octadeciltrimetoxisilano
OTES	Octiltrietoxisilano
LAMEA	Países da América Latina, África e Oriente Médio
SiPs	Partículas de sílica fluorescentes modelo <i>core-shell</i> , da sigla em inglês “ <i>Silica particles</i> ”
SiP150n	Partículas de sílica em escala próxima a nanométrica com carga superficial negativa
SiP150p	Partículas de sílica em escala próxima a nanométrica carga superficial positiva
SiP600n	Partículas de sílica em escala próxima a micrométrica carga superficial negativa
PTFE	Politetrafluoetileno
UV	Radiação ultravioleta
A	Tecido de algodão de não tratado
ASC	Tecido de algodão silanizado com cura
ASU	Tecido de algodão silanizado sem cura
AN	Tecido de algodão com SiP150p
ANS	Tecido de algodão com SiP150p silanizado
ANSC	Tecido de algodão com SiP150p silanizado com cura
ANSU	Tecido de algodão com SiP150p silanizado sem cura
ANM	Tecido de algodão com SiP600n@150p
ANMS	Tecido de algodão com SiP600n@150p silanizado
ANMSC	Tecido de algodão com SiP600n@150p silanizado com cura
ANMSU	Tecido de algodão com SiP600n@150p silanizado sem cura
TEOS	Tetraetilortosilicato
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\theta$	Ângulo de contato estático
$\theta_R$	Ângulo de contato aparente
$\times$	Aumento da lente
C	Carbono
+	Carga positiva
-	Carga negativa
cm	Centímetro
cm <sup>2</sup>	Centímetro quadrado
d.nm	Diâmetro em nanômetros
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Grupo amino protonado
-SiO <sup>-</sup>	Grupos silanóis desprotonados
$\zeta$	Potencial zeta
%	Porcentagem
rcf	Força centrífuga relativa
f	Fração de área de contato líquido/sólido
°	Graus
°C	Grau Celsius
H	Hidrogênio
NH <sub>3</sub>	Hidróxido de amônia
OH	Hidroxila
KOH	Hidróxido de potássio
h	Hora
kV	Kilovolts
$\geq$	Maior ou igual
$>$	Maior que
r	Média da proporção da rugosidade
$<$	Menor que
$\mu$ l	Microlitro
$\mu$ m	Micrômetro
mg	Miligrama
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mV	Milivolt

min	Minutos
$H_2O$	Molécula de água
nm	Nanômetro
N	Nitrogênio
$Al_2O_3$	Óxido de alumínio
$ZnO$	Óxido de zinco
$SiO_2$	Óxido de silício
O	Oxigênio
pI	Ponto isoelétrico
pH	Potencial hidrogeniônico
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
$\gamma_{sv}$	Tensão superficial da interface sólido-vapor
$\gamma_{sl}$	Tensão superficial da interface sólido-líquido
$\gamma_{lv}$	Tensão superficial da interface líquido-vapor

## SUMÁRIO

<b>1. CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>19</b>
1.1 Importância do algodão no mercado brasileiro.....	19
1.2 Inovação e demanda de tecidos funcionais.....	21
1.3 Nanotecnologia .....	23
1.4 Biomimética e Hidrofobicidade .....	25
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>32</b>
2.1 Objetivo geral .....	32
2.2 Objetivos específicos .....	32
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
3.1 Materiais .....	33
3.2 Métodos .....	33
3.2.1 <i>Síntese de partículas de sílica fluorescentes</i> .....	33
3.2.2 <i>Aminofuncionalização das partículas de sílica</i> .....	34
3.2.3 <i>Caracterização das partículas de sílica fluorescentes</i> .....	35
3.2.4 <i>Deposição eletrostática das partículas de sílica</i> .....	36
3.2.5 <i>Silanização binária</i> .....	37
3.2.6 <i>Teste de resistência à lavagem</i> .....	37
3.2.7 <i>Caracterização dos tecidos</i> .....	38
3.2.8 <i>Medidas de ângulo de contato da água (WCA)</i> .....	38
3.2.9 <i>Avaliação do grau de repelência (GR)</i> .....	39
3.2.10 <i>Capacidade de absorção de água (CA)</i> .....	40
3.2.11 <i>Análise de componentes principais (PCA)</i> .....	40
3.2.12 <i>Análise dos dados</i> .....	40
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
4.1 Caracterização das partículas de sílica .....	41
4.2 Caracterização do revestimento nas fibras do tecido de algodão .....	42
4.3 Medidas de ângulo de contato da água .....	46
4.4 Avaliação do grau de repelência .....	48
4.5 Capacidade de absorção de água .....	49
4.6 Análise de componentes principais.....	50
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>53</b>

## **1. CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA E JUSTIFICATIVA**

### **1.1 Importância do algodão no mercado brasileiro**

O algodão constitui um tecido natural de origem vegetal composto quase inteiramente de celulose (cerca de 94%). Este apresenta propriedades interessantes para indústria de tecido, roupa e moda: conforto, maciez, flexibilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, durabilidade, hipoalergenicidade, porosidade, elasticidade, resistência ao calor e ao meio alcalino, bem como alta capacidade de absorver umidade (YU, 2015). Desde os períodos mais remotos, esse material é utilizado. No Brasil, antes mesmo da chegada dos portugueses, os indígenas já conheciam o algodão. Esses nativos o colhiam, fiavam e teciam para confecção de tecidos rudimentares, como redes e cobertores, mas não o comercializavam (NEVES; PINTO, 2012).

Tendo em vista a adaptabilidade da cultura algodoeira ao clima semiárido e a resistência à seca, essa fibra se destacou no Nordeste até 1980. O ciclo dessa cultura ocorreu, especificamente, entre os séculos XVIII e XIX no Brasil, sendo voltada, sobretudo, para exportação para a Inglaterra, demandada pela sua primeira Revolução Industrial. Na medida em que o Brasil necessitava atender às necessidades da metrópole europeia, essa matéria-prima pôde impulsionar a economia brasileira. Entretanto, o País não era o maior produtor mundial dessa cultura, título esse concedido aos Estados Unidos da América (EUA), colônia inglesa, que exportava algodão para a Inglaterra. Os EUA, que anteriormente possuíam uma certa autonomia, sofreram com a mudança da política após a Guerra dos Sete Anos, com o surgimento de novos impostos e declínio na liberdade. Nesse contexto, os colonos não aceitaram facilmente as novas restrições e cobranças provenientes dos londrinos, lutando pela independência das treze colônias em relação ao país britânico. Após os EUA declararem independência em 1766, o Brasil surgiu como fonte de algodão, estimulando ainda mais sua produção de modo a compensar a saída das colônias norte-americanas do controle da Inglaterra, e a suprir a necessidade da indústria têxtil inglesa que estava passando por um rápido e grande crescimento. Contudo, frente ao cenário internacional, a separação das treze colônias fez dos Estados Unidos o líder na produção mundial de algodão, mantendo ainda o Brasil menos competitivo.

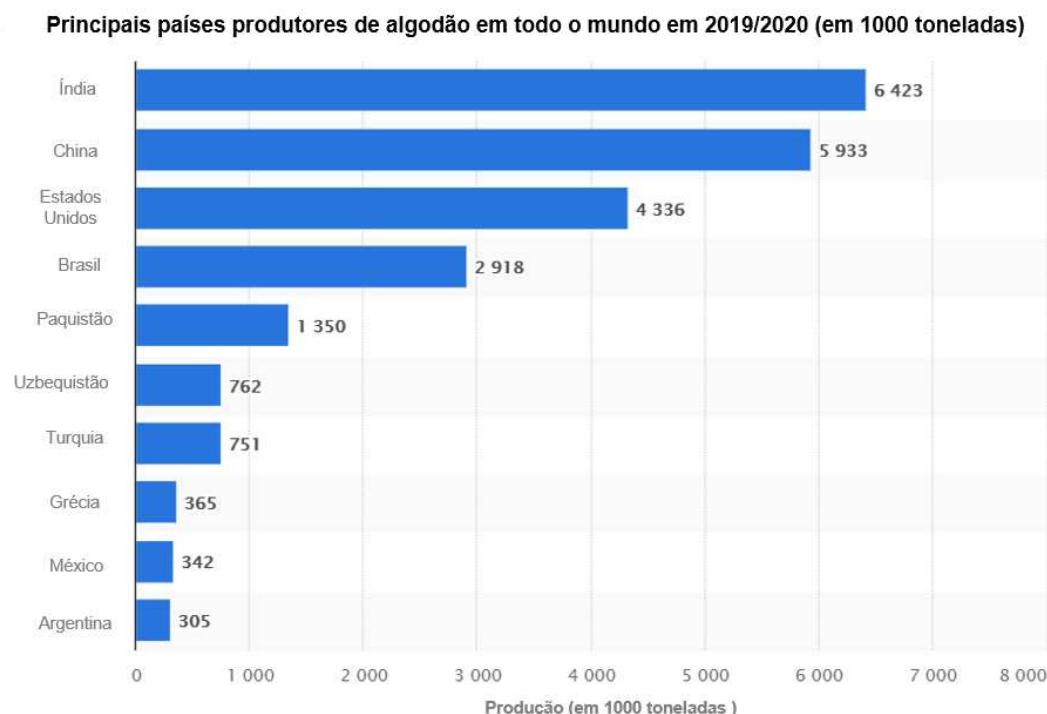
Apesar da queda da competitividade brasileira no mercado internacional e do início do ciclo do café, a produção algodoeira continuou a representar uma importante atividade econômica. Além disso, a produção cafeeira permitiu o acúmulo de capital e, posteriormente, o investimento na construção de fábricas internas, como as de bens não duráveis. Desse modo, o investimento desse capital, aliado à produção de algodão e ao uso de suas fibras como matéria-

prima, foi um fator determinante que levou ao processo de industrialização brasileira viabilizando o surgimento de indústrias têxteis (NEVES; PINTO, 2012).

Atualmente, o algodão constitui a quinta cultura mais importante na agricultura brasileira seguida da soja, cana-de-açúcar, milho e café (IBGE, 2021). O País corresponde ao quarto maior produtor (Figura 1), e o terceiro maior exportador do mundo. O estado Mato Grosso lidera essa produção (IBGE, 2021).

Este insumo possui alta relevância socioeconômica visto que dá suporte a uma cadeia produtiva complexa que abrange plantação, colheita, indústria têxtil, confecção, moda e vestuário, e comércio. O maior custo de produção da fibra de algodão, que é o produto mais utilizado a partir da sua matéria-prima, tem competido com as fibras sintéticas, gerando uma instabilidade no seu valor como *commodity* no mercado internacional. Entretanto, em virtude do aumento da poluição no ambiente devido ao descarte de plásticos e microplásticos incluindo fibras têxteis sintéticas (poliéster, poliamida e acrílico), as empresas, os clientes e os países têm encourajado o cultivo mais sustentável. Esse conceito de sustentabilidade tem contribuído para um crescimento dessa perspectiva promissora, favorecendo o uso de fibras naturais em contrapartida às sintéticas, bem como a mudança de práticas na produção do algodão (USDA, 2019).

Figura 1 - Países que lideraram a produção de algodão mundial em 2019/2020.



Fonte: © Statista - Departamento de agricultura dos Estados Unidos (2020, com adaptações).

No contexto mundial, o Brasil é o único entre os principais exportadores que pode aumentar sua produção, se forem considerados os aspectos de produtividade e área plantada. Por ser uma cultura própria para ambiente tropical, o ciclo é mais rápido e permite a produção ao longo de todo o ano, diferente do que é observado nos países de clima temperado, apresentando assim uma alta competitividade em relação à produção mundial (SEVERINO et al., 2019).

## **1.2 Inovação e demanda de tecidos funcionais**

O mercado internacional tem se tornado cada vez mais exigente, de modo que, para suprir as necessidades nacionais crescentes e ser mais competitivo, as empresas brasileiras precisam buscar continuamente estratégias inovadoras. Entretanto, é raro encontrar empresas brasileiras que apresentem um setor alinhado à pesquisa, desenvolvimento e inovação. Desse modo, o incentivo ao trabalho conjunto entre a universidade, governo e indústria é essencial para o desenvolvimento de uma cultura empreendedora em todos os âmbitos (GRAND VIEW RESEARCH, 2017; PERSISTENCE MARKET RESEARCH, 2020). Normalmente, o que pode ser observado é uma parceria prematura entre universidade/empresa.

Neste contexto, essa dificuldade na implementação de um empreendedorismo cultural se deve, de início, à falta de estímulo à realização de atividades que remetam a este tópico desde o período escolar. A ideia que tem sido encorajada atualmente é a de tornar os profissionais preparados antecipadamente no que diz respeito às habilidades múltiplas que são requeridas pelo mercado. Apesar de na universidade os estudantes entrarem em contato mais facilmente com esse universo, ainda há questões a serem superadas. Por exemplo, na academia, a pesquisa básica ainda é majoritária. Algo de suma importância, pois permite acumular conhecimentos iniciais acerca de um assunto, mesmo que não tenha um impacto imediato e utilitarista na sociedade. Diferentemente da pesquisa aplicada, a pesquisa fundamental pode constatar potenciais aplicações, e não necessariamente solucionar problemas já visando um lucro posterior (TUNES, 2019).

Em virtude desse cenário, cada vez mais editais para financiamento de projetos que proponham soluções de via tecnológica estão sendo disponibilizados, aumentando o número de bolsas tecnológicas destinados aos pesquisadores e estudantes. Isso é evidente no programa de mestrado e doutorado para inovação, bem como bolsas de Produtividade em Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora, ambas oferecidas por órgãos de fomento brasileiros (CNPq, 2020). A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), a partir do programa de Inovação Tecnológica (Inovafit), constitui outro exemplo

prático disso, abrangendo diversas áreas, como água, energia, biotecnologia, nanotecnologia, tecnologia da informação e agronegócio (FUNCAP-Inovafit, 2020).

Em suma, a importância socioeconômica do algodão, o desenvolvimento de novas tecnologias, o incentivo à cultura da sustentabilidade e do empreendedorismo no Brasil têm instigado o investimento em produtos de maior valor agregado (ECOBRANDS, 2020). Essa maior demanda por produtos tecnológicos favorece a emergência de tecidos funcionais no setor têxtil (TUNES, 2019). De acordo com uma pesquisa realizada pela *Allied Analytics LLP*, espera-se que o Brasil seja o país que irá liderar o crescimento do setor de tecidos funcionais entre os países que compõe a LAMEA, composta por países da região da América Latina, África e Oriente Médio (Figura 2) (SHARMA, 2017).

Figura 2 - Mercado global de tecidos inteligentes separado por região. LAMEA (azul), América do Norte (vermelho), Europa (amarelo) e Ásia-Pacífico (verde-escuro).



Fonte: SHARMA, 2017 (com adaptações).

Os tecidos inteligentes possuem características superiores ao material bruto, respondendo a condições do ambiente de forma diferenciada. A nanotecnologia e a nanociência têm desempenhado um papel relevante nesse aspecto, oferecendo materiais que permitem conferir não só novas propriedades aos têxteis, mas também otimizar esse processo devido à facilidade em combiná-los (HU, 2016). Estas funcionalidades podem abranger hidrofobicidade, autolimpeza, ação antimicrobiana, anti-incrustante, retardante de chama, proteção contra radiação UV, repelente, condutora e terapêutica (KOTA; KWON; TUTEJA, 2014; SHATERI-KHALILABAD; YAZDANSHENAS, 2013; SHIN et al., 2016).

### 1.3 Nanotecnologia

Cada material na forma bruta possui características intrínsecas como resultado da sua natureza elementar. A prata, por exemplo, é conhecida pela sua atividade antimicrobiana. O ferro, pelas propriedades magnéticas. O carbono, pelas elétricas. Entretanto, quando tratamos de estruturas em escala nanométrica, essas propriedades são mutáveis e distintas, as quais podendo variar de acordo com o tamanho, forma e superfície química da partícula. Esses materiais particulados, que possuem pelo menos uma dimensão e distribuição de tamanho entre 1 a 100 nm, são denominados de nanomateriais (NM). A menor dimensão externa aumenta a área de contato e a energia de superfície, intensificando a atividade inerente associada à sua natureza elementar. A modularidade das propriedades físico-químicas observada nos nanomateriais os torna eficientes blocos de construção para o desenvolvimento de produtos que se inspiram no que é observado na natureza. Nesse contexto, diversos NMs têm sido sintetizados de forma crescente, a fim de suprir a demanda do mercado e o interesse da indústria.

Os NMs fazem parte de um sistema complexo e dinâmico, interagindo constantemente com o meio no qual se encontram (GRZYBOWSKI; HUCK, 2016). Quando em meio aquoso, estão em um contínuo movimento desordenado (isto é, movimento browniano), constituindo uma dispersão coloidal composta por uma fase dispersante, sólida, e fase dispersa, líquida. De acordo com a teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), a estabilidade da dispersão depende de um balanço entre as forças de repulsão eletrostática e atrativas de Van der Waals. O conceito de estabilidade está relacionada à capacidade do sistema de preservar suas características físico-químicas (dimensão externa, carga, composição química da superfície e forma), assim como de manter o número de partículas por volume (ou melhor, em suspensão) ao longo do tempo (METIN et al., 2011). Partículas instáveis tendem a interagir mais facilmente entre si devido à menor camada dupla elétrica que as separa, levando, assim, à aglomeração e sedimentação em um curto período durante o armazenamento ou experimento. Isso pode ocorrer quando a carga superficial é baixa, ou quando o meio apresenta alta força iônica, por exemplo, quando há alta concentração salina (KOBAYASHI et al., 2005).

A dispersão coloidal, normalmente, é caracterizada por técnicas não-destrutivas de espalhamento de luz, que permitem mensurar a distribuição de tamanho, avaliar a homogeneidade da suspensão e estimar a carga da superficial da partícula. O espalhamento dinâmico de luz (DLS) quantifica a intensidade de luz espalhada pelas partículas. As flutuações de intensidade resultam da diferença de diâmetro hidrodinâmico. Assim, não se mede o real tamanho da partícula, mas sim o diâmetro dela somado à camada de contra-íons e de hidratação. No que diz respeito ao grau de homogeneidade da suspensão, isso é avaliado pelo índice de

polidispersividade (PDI), indicando se a suspensão é monodispersa ou polidispersa. Quando a distribuição é estreita, ou seja, o PDI é inferior a 0,1, a dispersão é classificada como monodispersa. Em contrapartida, uma distribuição mais larga, cujo PDI se encontra na faixa de 0,1 – 1,0, há a presença de diversas populações de tamanhos no meio, de modo que quanto mais próximo de 1, mais polidispersa (ASTM INTERNATIONAL, 2015b). A carga calculada pela mobilidade eletroforética corresponde ao potencial zeta ( $\zeta$ ). O  $\zeta$  consiste no potencial elétrico no plano de cisalhamento entre partículas em movimento e no meio disperso. Esse plano se encontra a uma certa distância da superfície da partícula. Esse indicador é útil pois dá informação quanto à estabilidade do sistema coloidal. De acordo com a ISO E2865 – 12, um valor entre -31 e -41 mV é moderadamente estável, enquanto que -41 a -61 mV, bastante estável (ASTM INTERNATIONAL, 2015a).

O silício é um semicondutor e metaloide, apresentando característica de metais e não metais. É considerado o segundo elemento mais abundante na Terra logo atrás do oxigênio, sendo óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) (MARTIN, 2013) sua forma mais encontrada. Este material pode apresentar forma cristalina, amorfa ou sintética amorfa. Quando na forma de sílica coloidal, esse material é sintético amorfo. Possui ponto isoelétrico ( $\text{pI}$ ) entre 2 e 3 de modo que em  $\text{pH} > \text{pI}$  tende a apresentar uma superfície com grupos carregados negativamente, e em  $\text{pH} < \text{pI}$  carregada positivamente.

Devido a sua biocompatibilidade, fácil capacidade de modificar sua superfície com outros grupos funcionais, bem como estabilidade química e térmica, as partículas de sílica (SiP) têm sido aplicadas em diversas áreas, desde a alimentícia (aditivos), eletrônicas (transistores e células solares), cerâmicas, de sensores, tintas, catálise, adsorção, biomédica e têxtil (JELANI et al., 2019). As SiPs têm sido usadas como carreadoras, sendo uma plataforma alternativa para sistemas *drug-delivery* de antibióticos e moléculas com ação terapêutica (CAPELETTI et al., 2014; OLIVEIRA; BOUCHMELLA; ALMEIDA, 2016). Sua matriz de siloxano é eficiente para encapsular esses compostos e nanopartículas conferindo uma maior estabilidade à dispersão e proteção contra a oxidação, por exemplo, no caso de nanopartículas de prata e magnéticas (DING et al., 2012; GRAF et al., 2003). Ainda, SiPs têm sido aplicadas para detecção por imagem, quando funcionalizadas com grupos fluoróforos (isotiocianato de fluoresceína e rodamina B) em seu interior, permitindo o rastreamento delas em materiais e organismos (OW et al., 2005; VERHAEGH; VAN BLAADEREN, 1994).

As SiPs possuem um processo de síntese já estabelecido, que permite controlar a distribuição de tamanho e superfície química a ser obtida, através da variação das condições da reação (quantidade de reagentes, tempo da reação, agitação e temperatura). Essa versatilidade, juntamente com os estudos que mostram sua estabilidade coloidal em diferentes dispersantes,

têm favorecido o seu uso como partícula modelo, permitindo investigar o comportamento de diversos sistemas.

As SiPs são originalmente hidrofílicas em virtude da riqueza de grupos silanóis na sua superfície externa. Assim, elas tendem a se dispersar facilmente em meio aquoso polar (etanol ou água), adquirindo carga negativa nestes meios. A magnitude da carga depende das características desse ambiente, como força iônica, presença de impurezas e pH. Normalmente, essas partículas têm sido funcionalizadas com grupos amino de modo a garantir uma superfície positiva. De acordo com o estudo de Van Blaaderen & Vrij, o diâmetro hidrodinâmico tende a aumentar quando comparado ao primário e as SiPs passam a ter um comportamento hidrofóbico (VAN BLAADEREN; VRIJ, 1993). Isso ocorre como resultado da supressão dos grupos hidroxilas (-OH) após a reação com o polímero. O (3-aminopropil)-trimetoxisilano (APTMS) e (3-aminopropil)-triétiloxisilano (APTES) são os polímeros mais utilizados para este fim, por apresentarem grupos amino reativos e serem largamente utilizados na composição de materiais. Em virtude da natureza apolar das SiPs hidrofóbicas, elas apresentam instabilidade em água, floculando e sedimentando facilmente.

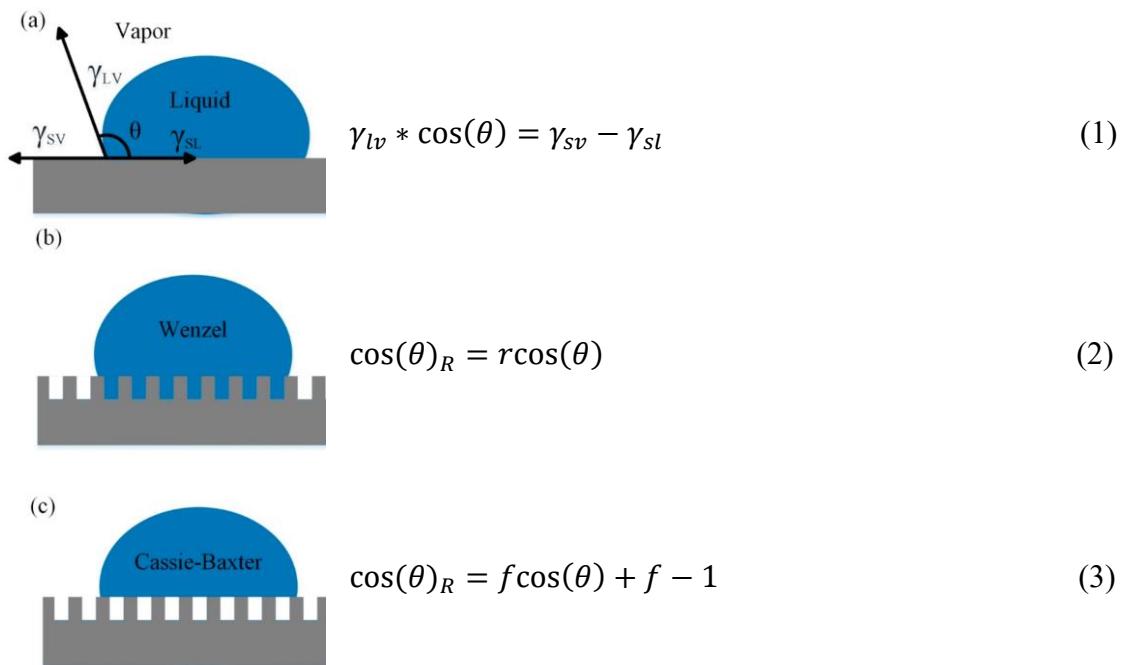
#### **1.4 Biomimética e Hidrofobicidade**

Os padrões encontrados na natureza e a descoberta de vias envolvidas na produção de moléculas com alto potencial biotecnológico sempre chamaram atenção dos pesquisadores que, ao longo dos anos, têm visto isso como uma oportunidade para mimetizá-los. Compreendendo esses processos e estruturas, o homem pode produzir artificialmente produtos relevantes para diversas áreas, como aeroespacial, construção, têxtil, design, odontológica, regeneração de tecidos e clínica. Essa prática é denominada de “biomimética”. Apesar de ser uma ideia antiga, o termo apenas foi estabelecido em 1957 com Otto Schmitt. Portanto, uma vez que os sistemas biológicos estão em contínua evolução alcançando simultaneamente uma grande diversidade e uniformidade, o homem tem sido instigado a levar em consideração, a princípio, esse conjunto otimizado para o desenvolvimento de novos materiais e biomoléculas (GONG et al., 2019).

A molhabilidade consiste no espalhamento de um líquido em uma superfície como resultado de um equilíbrio termodinâmico entre as fases ar, sólido e líquido. Esse efeito de molhabilidade, normalmente, é avaliado pela medida do ângulo de contato estático ( $\theta$ ). Assim, quando  $\theta \geq 90^\circ$ , a superfície é considerada hidrofóbica, enquanto quando  $\theta < 90^\circ$ , hidrofílica. Quando  $\theta \geq 150^\circ$ , o substrato é considerado super-hidrofóbico. Esse ângulo é quantificado pela equação de Young (Figura 3a, equação 1). Entretanto, para ser utilizada, a superfície de estudo

deveria ser inerte, plana e homogênea (isto é, sem imperfeições ou uniforme) (YOUNG, 1805). Desse modo, para o caso de superfícies rugosas, esse modelo não seria válido. Cassie-Baxter e Wendel mostraram que, além da energia de superfície, a rugosidade também pode influenciar na forma que um líquido interage com a superfície, amplificando a característica inerente do material. Assim, um material originalmente hidrofílico se tornaria mais hidrofílico, e um hidrofóbico, mais hidrofóbico.

Figura 3 - Modelos de Young, Wenzel e Cassie-Baxter com suas respectivas equações.  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  e  $\gamma_{lv}$  são as tensões superficiais da interface sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor, respectivamente, e  $\theta$  é o ângulo de contato de Young. O  $r$  é a média da proporção de rugosidade (real área de superfície de um sólido/área aparente).  $\theta_R$  é o ângulo de contato aparente em uma superfície rugosa, e  $f$  é a fração de área de contato líquido/sólido.



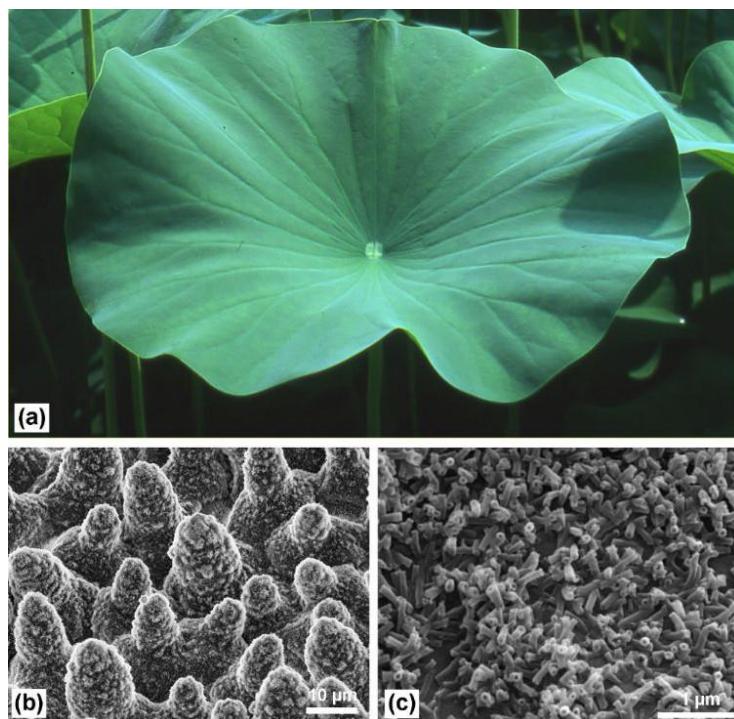
Fonte: Iqbal et al., 2019.

O estado de Cassie-Baxter considera a composição química do material e a topologia. Nesse contexto, o líquido não estaria totalmente em contato com o substrato devido à presença de ar preso em cavidades vazias resultantes da rugosidade, que funcionariam como obstáculos energéticos (Figura 3c, equação 3) (CASSIE; BAXTER, 1944). Em contrapartida, no estado de Wenzel, a química de superfície não é considerada um fator relevante associado à rugosidade, uma vez que, de acordo com Wenzel *et al.*, o líquido se encontraria completamente em contato com a superfície sólida (Figura 3b, equação 2) (WENZEL, 1936). Por fim, em ambas as situações, um aumento do ângulo de contato seria observado comparado ao ângulo que seria obtido pela equação de Young (Figura 3a, equação 1).

Essa rugosidade é facilmente encontrada em superfícies naturais, principalmente,

nas folhas da flor de lótus (*Nelumbo nucifera*), onde se verificam microestruturas entre 10 - 50  $\mu\text{m}$  e nanoestruturas de 200 nm – 2  $\mu\text{m}$  como resultado das projeções cristalinas da cutícula (Figura 4a,b). Além de repelentes à água, essas folhas possuem propriedade autolimpante, evitando a adesão de partículas. De acordo com Neinhuis & Barthlott, esse comportamento se deve à estruturação inerente e à química de superfície conforme descrito anteriormente pelo modelo Cassie-Baxter (CASSIE; BAXTER, 1944). As projeções observadas na superfície das folhas de *Nelumbo nucifera* consistem em túbulos de nonacosanol, álcool graxo de cadeia longa (Figura 4c). Essa composição de compostos orgânicos ricos em hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa na cera confere às folhas uma baixa tensão superficial e característica apolar. Assim, a propriedade de autolimpeza adicional à repelência resulta do ar aprisionado entre as projeções cristalinas dessa cutícula hidrofóbica. A gota de água e a sujeira se misturariam em virtude da alta tensão superficial da água e a maior área de contato entre eles e, por conseguinte, na superfície hidrofóbica, gotas esféricas se formariam e rolariam facilmente para fora da superfície, mantendo-a limpa. Os autores obtiveram um ângulo de contato de 162° para esta superfície da folha da flor de lótus. Vale ressaltar que esse comportamento está presente não só em plantas, mas também em outras superfícies naturais como asas e pernas de insetos (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997; GAO; JIANG, 2004; WAGNER; NEINHUIS; BARTHLOTT, 1996). Por fim, a molhabilidade depende de dois fatores principais: energia de superfície, que está relacionada a sua composição química, bem como topologia, presença de micro- e nano- estruturas que conferem rugosidade (WILLIAMS, 2018).

Figura 4 - Folha da flor de lótus (*Nelumbo nucifera*).



Fonte: Ensikat et al., 2011. (a) Folha de lótus, que é repelente na sua superfície adaxial. (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura que evidencia a estrutura hierárquica da folha que consiste em papilas, aglomerados de cera e túbulos de cera. (c) Túbulos de cera.

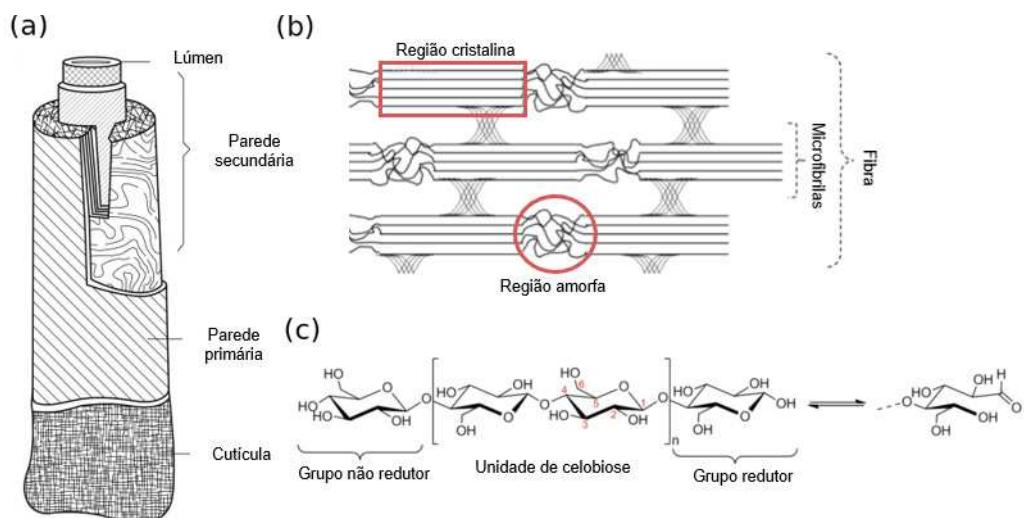
O algodão por si só apresenta microestruturas nativas na sua superfície. Isso ocorre em virtude da presença de fibras que se sobressaem do tecido e do seu arranjo entrelaçado que confere porosidade à sua estrutura (CHHATRE et al., 2010). É composto em sua maioria pelo polissacarídeo celulose. Por ser um polímero natural, biodegradável e presente em altas quantidades na natureza, a celulose tem chamado atenção de cientistas para distintas aplicações, além da indústria de roupa, abrangendo a área de produção de energia, construção e engenharia de tecidos.

A celulose consiste em um homopolissacarídeo composto de unidades de D-glicose unidas por ligações lineares glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), constituindo compostos supramoleculares. As microfibrilas de celulose interagem entre si e com outros polímeros (lignina e hemicelulose) através de ligações de hidrogênio e interação de Van der Waals. Devido ao arranjo fechado e ordenado resultante, as regiões amorfas das fibras e uma estrutura compacta e cristalina. Diante disso, inicialmente seria esperada uma maior dificuldade de absorção de água. Entretanto, além das zonas cristalinas, pode-se observar a presença de zonas vazias, amorfas e secas que são determinantes para tornar o algodão macio, flexível e hidrofílico como um todo (Figura 5) (BÖRJESSON; WESTMAN, 2016).

Desse modo, a porosidade formada pela configuração das microfibrilas e a presença de regiões amorfas contribuem para que o material absorva, de modo mais fácil, a umidade do

ar e seja considerado um tecido leve e fresco comparado àqueles que levam poliéster e poliamida na sua composição, que são considerados mais quentes. Vale ressaltar que, apesar da natureza higroscópica da celulose individualmente advinda de grupos -OH na sua superfície, essa hidrofilicidade só é possível, como foi dito anteriormente, em áreas não cristalinas ao longo da sua estrutura (FERREIRA; ROCHA, 2009). Todavia, esses sítios ativos (-OH) no algodão facilitam a funcionalização da sua superfície com outros compostos, como polímeros e nanomateriais quando se visa adicionar alguma propriedade ao mesmo.

Figura 5 - (a) Corte transversal da fibra de algodão, mostrando suas típicas camadas. (b) Esquema mostrando as regiões cristalinas e amorfas da microfibrila de celulose, bem como as interações de hidrogênio intra- e intermolecular. (c) Estrutura molecular da celulose.



Fonte: Börjesson e Westman, 2016; Yu, 2015 (com adaptações).

A hidrofobicidade, por exemplo, tem sido obtida especialmente pela funcionalização com polímeros que têm em sua constituição flúor, como ácido perfluorooctanóico (PFOA), ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS), fluoreto de polivinilideno (PDVF), heptadecafluorodeciltrimetoxsilano (HFDS) e politetrafluoretileno (PTFE). Esses fluoroquímicos agem reduzindo a energia de superfície e a penetração de líquidos. A energia livre destes grupos terminais que geralmente fazem parte de polímeros aumenta na seguinte ordem:  $-\text{CF}_3 < -\text{CF}_2\text{H} < -\text{CF}_2- < -\text{CH}_3 < -\text{CH}_2-$ , tornando os fluoroalquilsilanos preferíveis mesmo em relação aos polímeros de cadeia longa (RAHMAWAN; XU; YANG, 2013). Apesar de proporcionarem um revestimento hidrofóbico, resistente e eficaz, o uso desses polímeros tem sido desestimulado por serem não-biodegradáveis, ou seja, não são facilmente degradados por vias químicas e biológicas no ambiente. Portanto, são altamente tóxicos para o homem e a natureza (LOHMAN et al., 2020). Tendo em vista seu potencial danoso, alternativas que não usem esses polímeros têm sido instigadas.

Dentre os métodos utilizados para conferir a funcionalidade hidrofóbica, há a síntese sol-gel, deposição camada-por-camada, deposição eletroquímica, imersão em solução, deposição química em fase de vapor, deposição por plasma, fresagem química, síntese hidrotérmica, separação de fase e litografia. No entanto, a imersão em solução continua sendo a mais utilizada devido a sua facilidade e menor custo (WILLIAMS, 2018). Na literatura, já se podem encontrar diferentes abordagens que permitiram a obtenção de superfícies hidrofóbicas. Chauhan *et al.* obtiveram propriedades de autolimpeza, alta resistência a manchas e ação antimicrobiana apenas com a imersão em solução de hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS) (CHAUHAN; KUMAR; BHUSHAN, 2019). Roe & Zhang usaram diversas partículas de sílica hidrofilicas na faixa de 7 – 20 nm associados a uma mistura de silanos para conferir propriedade hidrofóbica à superfície. Nesse caso, para funcionalizá-la, foi feita uma reação, utilizando um sistema constituído de partículas, silanos hidrofóbicos, agente de reticulação e catalisador ácido. Os autores obtiveram superfícies que resistiram a 5 ciclos de lavagem (ROE; ZHANG, 2009). Xu *et al.* fabricaram superfícies rugosas usando partículas com diâmetros semelhantes e geometrias diferentes. Nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  e matrizes de nanobastões de  $\text{ZnO}$ , com a subsequente silanização com o polímero n-dodeciltrimetoxissilano (DTMS), um alquil de comprimento de cadeia longa (XU *et al.*, 2010). Shateri Khalil-Abad *et al.* ativaram a superfície de algodão com solução básica de KOH e sintetizaram nanopartículas de prata diretamente no tecido. Posteriormente, OTES foi adicionado sob a camada de partículas. Apesar do tecido ter sido submetido a banho de ultrassom, o ângulo de contato não variou significantemente, permanecendo em torno de 149°. Por outro lado, não se obteve uma cobertura completa das fibras (SHATERI KHALIL-ABAD; YAZDANSHENAS, 2010). Athauda & Ozer ativaram a superfície do algodão com epicloridrina e, em seguida, utilizaram partículas de sílica amino- ou epóxi- funcionalizadas ( $\text{SiO}_2$ ) de 7, 12, 20 e 40 nm para constituir uma superfície rugosa. Os autores observaram que a superfície se tornou hidrofóbica e que, dependendo da ordem na estruturação (partículas menores sob às maiores ou vice-versa) e do polímero, um maior efeito hidrofóbico seria observado. Partículas menores possuiriam uma maior área de contato com a superfície, revestindo de forma mais eficiente do que as maiores (ATHAUDA; OZER, 2012). Jiang *et al.* depositaram partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em tecidos de algodão e depois aplicaram um método de polimerização de reticulação, conferindo uma estrutura hierárquica que assegurou rugosidade à superfície. Assim, têxteis super-hidrofóbicos e superoleofóbicos com resistência à lavagem foram obtidos pelos autores (JIANG; DONG; SUN, 2018). Wanwong *et al.* trataram tecidos de algodão a partir da deposição de AgNPs e posterior funcionalização com PFDA pelo método de deposição de vapor químico iniciada (iCVD). Desse modo, eletrodos de algodão condutores e repelentes à água foram obtidos (WANWONG *et al.*, 2019).

Nesse contexto, apesar da hidrofobicidade ser alcançada na maioria das vezes, a durabilidade dessa propriedade corresponde à maior dificuldade a ser superada, requerendo, não raro, acabamento com polímeros a base de flúor. Consequentemente, métodos que combinam diversos processos têm sido cada vez mais empregados com sucesso. Entretanto, alguns requerem que a superfície seja ativada inicialmente com ácidos ou bases, ou levam outros compostos, como estabilizantes, tornando o processo ainda mais laborioso. Em suma, a hidrofobicidade e a resistência à lavagem dependem do comprimento da cadeia de polímero, polímero de reticulação, área de contato da superfície, química da superfície, rugosidade, tamanho e quantidade de partículas cobrindo a superfície.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O presente trabalho avaliou a durabilidade e eficiência da hidrofobicidade de tecido de algodão tratados com partículas de sílicas/polímeros. Essa investigação consistiu em uma análise sistemática dos parâmetros considerados determinantes (energia de superfície, rugosidade e atração eletrostática) para essa propriedade, a fim de viabilizar o uso dessa metodologia e a futura implementação desse processo em escala industrial.

### 2.2 Objetivos específicos

Foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- a) Síntese das partículas fluorescentes de sílica na escala nano (SiP150n) e micrométrica (SiP600n) pelo método sol-gel, e posterior aminofuncionalização das partículas menores, constitutindo SiP150p.
- b) Caracterização quanto ao diâmetro hidrodinâmico e carga da superfície pelas técnicas de espalhamento de luz, DLS e mobilidade eletroforética, respectivamente;
- c) Deposição eletrostática e hierarquizada das partículas de sílica (SiP150p e SiP600n@150p) no tecido pelo método de solução por imersão e deposição por camada;
- d) Silanização binária dos tecidos pelo método de solução por imersão, aplicando processo de cura ou não (isto é, tratamento térmico);
- e) Avaliação da durabilidade do desempenho hidrofóbica a partir de ensaio de resistência à lavagem, consistindo em 10 ciclos de lavagem;
- f) Caracterização dos tecidos tratados e não tratados após cada ciclo de lavagem no que se refere à medida do ângulo de contato da água, teste de repelência a líquidos aquosos e capacidade de absorção de água;
- g) Caracterização morfológica do recobrimento e da distribuição das partículas nas fibras por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e por microscopia confocal de fluorescência (LSCM). Adicionalmente, a confirmação da natureza fluorescente das partículas sintetizadas pelo LSCM;
- h) Análise de componentes principais (PCA) para investigar a técnica determinante para distinguir a propriedade hidrofóbica das amostras preparadas e o método de revestimento mais eficiente.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

O corante fluorescente isotiocianato de fluorasceína (FITC), os silanos tetraetilortosilicato (TEOS, 98%), (3-aminopropil)-trimetóxisilano (APTMS, 97%), trimetóxi(octadecil) silano (OTMS, 96%) foram obtidos da Sigma-aldrich (St. Louis, MO, EUA), hidróxido de amônio (28-30%) obtido da Vetec (Rio de Janeiro, RJ, Brasil), álcool etílico absoluto (EtOH, 99,5%) da Dinâmica (Indaiatuba, SP, Brasil) e sabão em pó (OMO, Unilever). Água ultrapura tipo 1 foi obtida do Sistema de purificação de água Milli-Q® (EMD Millipore, Burlington, MA, EUA).

#### 3.2 Métodos

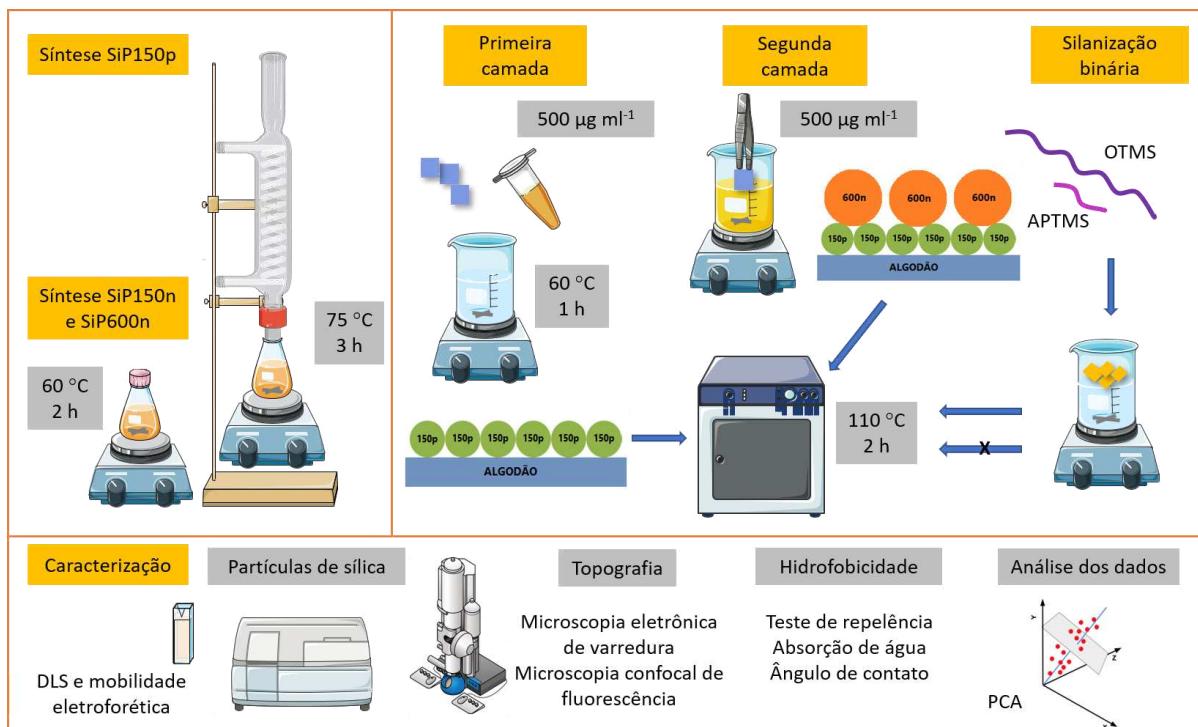
##### 3.2.1 Síntese de partículas de sílica fluorescentes

O método sol-gel de Stöber modificado foi utilizado para produzir partículas de sílica fluorescentes, esféricas e monodispersas. A partir do controle rigoroso da síntese e variação da quantidade utilizada de reagentes foi possível obter suspensões coloidais com partículas de dois tamanhos distintos: 150 nm e 600 nm. A estratégia utilizada consistiu em uma abordagem *bottom-up*. Na *bottom-up*, as nanoestruturas são construídas a partir da escala atômica, auto-organizando-se, o que permite a obtenção de partículas mais homogêneas, possuindo uma estreita distribuição de tamanho e uniformidade na superfície. O método consiste na hidrólise de alquilsilicatos, como o TEOS, e posterior condensação a partir da catálise com hidróxido de amônio, usando solução alcoólica como o meio dispersante na reação química (STÖBER; FINK; BOHN, 1968). Van Blaaderen & Vrij demonstraram a síntese de diferentes tipos de partículas de sílica esféricas e monodispersas contendo o fluoróforo isotiocianato de fluoresceína (FITC) (VAN BLAADEREN; VAN GEEST; VRIJ, 1992).

O processo envolve duas etapas: na primeira etapa, o núcleo fluorescente é formado por uma reação de adição. Uma ligação covalente entre o grupo isotiocianato do fluoróforo e o sítio amina do agente de ligação é formada. Para isto, 3 mg de FITC foram dissolvidos em 3 ml de etanol absoluto, e, em seguida, 3,26 µl de APTMS foram adicionados na solução. Este sistema foi mantido protegido da luz por 1 h de forma a evitar a degradação do fluoróforo. Na segunda etapa, houve a condensação de uma matriz de siloxanos ao redor do núcleo fluorescente. Para a obtenção das partículas na faixa de 150 nm (SiP150n), adicionaram-se 7

ml de etanol, seguidos de 800  $\mu$ l de TEOS e 800  $\mu$ l de amônia. Para partículas de 600 nm (SiP600n), adicionou-se 1,5 ml de etanol, seguidos de 800  $\mu$ l de TEOS e 6,3 ml de amônia. Posteriormente, o sistema foi mantido sob agitação moderada e aquecimento a  $60 \pm 4$  °C por 2 h. Por fim, visando interromper o crescimento das partículas bem como remover o excesso de reagentes, as suspensões foram centrifugadas sob rotação de 48.200 rcf, à 4 °C durante 30 min. O sobrenadante foi retirado e o *pellet* ressuspensionado em etanol. Esse processo de lavagem foi repetido mais duas vezes, a fim de remover os reagentes residuais. As suspensões coloidais foram armazenadas em etanol absoluto sob refrigeração a 4 °C (ver Figura 6 e 7).

Figura 6 - Esquema geral da metodologia utilizada neste estudo.



Fonte: elaborada pela autora.

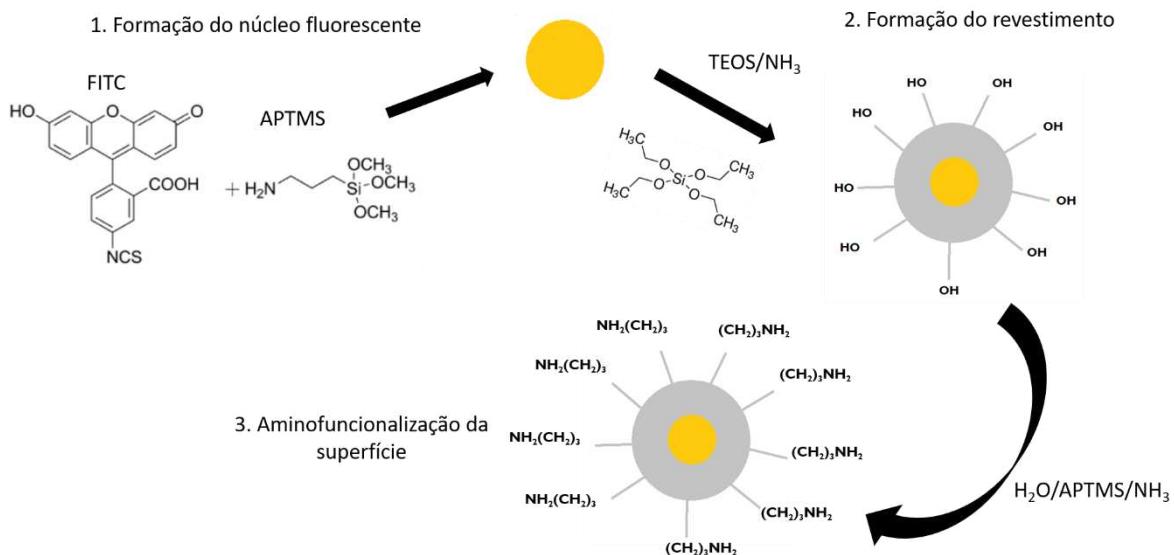
### 3.2.2 Aminofuncionalização das partículas de sílica

As partículas de sílica foram funcionalizadas usando o aminosilano APTMS de modo a conferir carga positiva à sua superfície. Para isto, um método *post-grafting* descrito por Lu *et al.* foi utilizado. Nesse processo, os grupos amino são adicionados à superfície da partícula após a síntese e lavagem, distinguindo-se do método de co-condensação, em que não necessariamente esses grupos se encontraram na superfície, devido ao simultâneo crescimento da partícula, agregação e modificação (LU, 2013).

Para a obtenção das partículas de sílica na faixa de 150 nm funcionalizadas com grupos carregados positivamente (SiP150p), adicionaram-se 28  $\mu$ l APTMS, 10  $\mu$ l de amônia e 100  $\mu$ l de água ultrapura em 12 ml de dispersão coloidal de SiP150n. Em seguida, o sistema foi

mantido em refluxo sob agitação moderada e aquecimento a  $75 \pm 4$  °C por 3 h (C-MAG HS7, IKA, Alemanha). Após esta etapa, a suspensão foi centrifugada sob rotação de 48 200 rcf, 4 °C durante 30 min (Optima XE, Beckman Coulter, EUA). O sobrenadante foi removido e o *pellet* ressuspendido em etanol. Esse ciclo de centrifugação e ressuspensão foi repetido mais duas vezes para garantir a interrupção da reação e a completa remoção de resíduos (ver Figura 6 e 7).

Figura 7 - Reação de síntese das partículas de sílica fluorescente modelo core-shell e aminofuncionalização de sua superfície.



### 3.2.3 Caracterização das partículas de sílica fluorescentes

A distribuição de tamanho, PDI e  $\zeta$  das partículas foram analisadas por espalhamento dinâmico de luz e mobilidade eletroforética no equipamento Zetasizer (Nano ZS, Malvern, Inglaterra). As SiPs foram ressuspensas em água ultrapura de modo a obter uma concentração final de  $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ . As suspensões foram submetidas a agitação em banho ultrassônico por 3 min (Cole-Parmer, EUA) antes de cada medida a fim de evitar aglomeração e sedimentação, fatores esses que poderiam afetar a confiabilidade e reproduzibilidade dos resultados.

### **3.2.4 Deposição eletrostática das partículas de sílica**

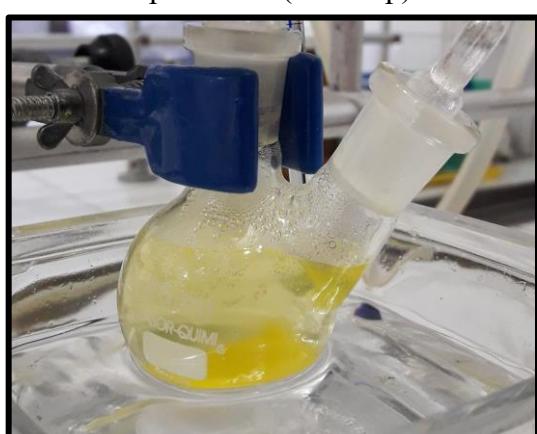
#### *3.2.4.1 Pré-tratamento*

Os tecidos foram cortados em pedaços de 2 cm x 2 cm (4 cm<sup>2</sup>). Estes foram imersos e lavados em um bêquer contendo sabão em pó, água destilada e etanol durante 15 min sob agitação moderada. A lavagem com água destilada foi realizada até a completa remoção desses agentes de limpeza. Em seguida, o material foi secado a 45 °C na estufa por 1 h a fim de simular uma secagem natural.

#### *3.2.4.2 Deposição da primeira camada de SiPs*

Para a formação da primeira camada de partículas no algodão (Figura 6), preparou-se uma suspensão de SiP150p em água ultrapura na concentração de 500 µg ml<sup>-1</sup>. Foi utilizada uma proporção tecido/volume de 3 tecidos/50 ml de suspensão diluída em um sistema com agitação moderada e aquecimento a 60 °C por 1 h. As SiPs foram mantidas sob agitação para evitar aglomeração e sedimentação em virtude da maior instabilidade das partículas hidrofóbicas em meio aquoso comparadas às hidrofílicas. Entretanto, a presença de aglomerados ainda poderiam estar presentes. Pode se verificar a partir da Figura 8 que as partículas parecem ter migrado do dispersante para o tecido, deixando-o mais límpido no final do processo, sugerindo que houve adsorção física na superfície do tecido. Após a impregnação, foi realizado um processo de cura a 110 °C por 2 h a fim de aumentar a permanência das partículas no algodão.

Figura 8 - Tratamento do tecido de algodão para formação da primeira camada de partículas (SiP150p).



Fonte: elaborada pela autora.

### 3.2.4.3 Deposição da segunda camada de SiPs

Para obtenção da segunda camada, preparou-se uma suspensão de SiP600n na concentração de  $500 \mu\text{g ml}^{-1}$  em água ultrapura à temperatura ambiente. Posteriormente, os tecidos foram revestidos por imersão e imediata retirada da suspensão (Figura 6). Em seguida, esses tecidos tratados com SiP600n@150p foram submetidos ao processo de cura novamente a  $110^\circ\text{C}$  por 2 h na estufa adquirindo uma dupla camada hierarquizada.

### 3.2.5 Silanização binária

Inicialmente uma solução de recobrimento com silanos hidrofóbicos foi preparada. Para isto, 1 ml de água ultrapura,  $500 \mu\text{l}$  de hidróxido de amônio e 25 ml de etanol absoluto foram misturados e homogeneizados por 15 min em agitação moderada e temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ). Depois, uma mistura de  $200 \mu\text{l}$  de OTMS e  $800 \mu\text{l}$  de APTMS foi adicionada cuidadosamente ao sistema sob agitação constante. A agitação foi mantida por 20 min, para a homogeneização da solução. Finalmente, os tecidos foram imersos na solução por 15 min para ocorrência do processo de silanização. Após a reação, os tecidos foram secos e curados a  $110^\circ\text{C}$  por 2 h (SHEN et al., 2019). As amostras obtidas estão descritas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Descrição das amostras preparadas de acordo com o tratamento aplicado.

Amostra	Tratamento
A	Algodão
ASC	Algodão silanizado com cura
ASU	Algodão silanizado sem cura
AN	Algodão com SiP150p
ANSC	Algodão com SiP150p silanizado com cura
ANSU	Algodão com SiP150p silanizado sem cura
ANM	Algodão com SiP600n@150p
ANMSC	Algodão com SiP600n@150p silanizado com cura
ANMSU	Algodão com SiP600n@150p silanizado sem cura

Fonte: elaborada pela autora.

### 3.2.6 Teste de resistência à lavagem

Os tecidos foram lavados em um béquer contendo sabão em pó dissolvido em água destilada na concentração de  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  sob agitação moderada por 15 min. Para isto, pesaram-

se 150 mg de sabão em pó que foram dissolvidos em 150 ml de água destilada. O enxágue foi feito em água destilada utilizando o mesmo volume e as mesmas condições de agitação e tempo de lavagem. Para avaliar a resistência à lavagem, esse ciclo (lavagem/enxágue) foi repetido 10 vezes. Antes de cada medida, o algodão foi previamente seco a 45 °C por 1 h em estufa (BALLOTTIN et al., 2017).

### **3.2.7 Caracterização dos tecidos**

A topologia das fibras e a distribuição das partículas foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo em um modelo Quanta-450 (FEI), com estágio de 100 mm, operado com tensão de aceleração de 10,0 kV. As amostras têxteis foram fixadas em *stubs* de alumínio por uma fita de carbono, e depois recobertas com uma camada de ouro de 20 nm através de equipamento de *sputter coating*. As análises foram realizadas sob alto vácuo e por detecção de elétrons secundários.

Microscopia confocal de fluorescência (LSCM) permitiu identificar, avaliar a distribuição das partículas ao longo das fibras e afirmar a fluorescência inerente delas. Para o LSCM, os tecidos foram analisados em um microscópio confocal Zeiss LSM 710 (Zeiss, Munique, Alemanha). As amostras foram analisadas utilizando uma lente objetiva 10 × Zeiss EC *Plan-Apochromat* (NA = 0,45, distância de trabalho = 2 mm). O sinal das fibras de algodão foi obtido usando um laser de 405 nm como fonte de excitação, enquanto que para a localização das SiPs, um laser de comprimento de onda de 488 nm foi usado para excitar as moléculas de FITC no núcleo da partícula.

### **3.2.8 Medidas de ângulo de contato da água (WCA)**

A molhabilidade de uma superfície pode ser avaliada pela medida do ângulo de contato da água estático entre ar/substrato. Entretanto, os valores obtidos podem ser influenciados pelo tamanho da gota e determinação da linha de base. Esta última pode representar uma grande dificuldade para a confiabilidade da medida, visto que a superfície de contato pode não estar uniforme (retilínea) o suficiente, e as fibras podem estar sendo externadas. Mesmo em tecidos superhidrofóbicos pode ser árduo diferenciar o grau de hidrofobicidade (WILLIAMS, 2018). O WCA foi obtido partir do método da gota séssil. Assim, gotejaram-se 10 µl de água ultrapura na superfície do tecido e após 30 s foi feito o registro fotográfico. Para cada amostra, foram feitas 6 medidas de modo a obter a média e o desvio

padrão. As imagens foram convertidas para escala de cinza e analisadas pelo plugin *DropSnake* do software *ImageJ* (STALDER et al., 2006).

### 3.2.9 Avaliação do grau de repelência (GR)

Para obtenção do grau de repelência, o teste de repelência a líquidos aquosos foi realizado. Neste método, 20 µl de soluções com proporções crescentes de álcool isopropílico foram utilizadas para averiguar a repelência em relação a outros líquidos. Apesar de também ser um teste estático, ainda é mais rigoroso comparado aos outros métodos de gotejamento, uma vez que avalia a repelência usando líquidos com tensão superficial inferior à da água. Isso permite classificar o tecido conforme a força com a qual o material (substrato) repele efetivamente o líquido. A Tabela 2 apresenta a composição dos líquidos padrão usados para o teste e o seu respectivo grau de repelência estabelecido. A Figura 9 mostra o critério visual utilizado para avaliar a repelência. O teste se encontra de acordo com as normas BS/EN/ISO 23232:2009 e AATCC 193-2007 (WILLIAMS, 2018).

Tabela 2 - Líquidos padrão para teste de repelência a líquidos aquosos.

Grau de repelência das soluções padrão	Composição (por volume)	Tensão superficial a 25 °C (dyn/cm)
0	Água	72,75
1	98:2/Água:álcool isopropílico	59
2	95:5/Água:álcool isopropílico	50
3	90:10/Água:álcool isopropílico	42
4	80:20/Água:álcool isopropílico	33
5	70:30/Água:álcool isopropílico	27,5

Fonte: *British Standards Institution* (2009, com adaptações).

Figura 9 - Critério visual utilizado para classificação no teste de repelência a líquidos aquosos.



- A** Passou; gota claramente bem arredondada
- B** Limitrofe; gota arredondada com escurecimento parcial
- C** Fracasso; absorção aparente e/ou completa molhabilidade
- D** Fracasso; completa molhabilidade

Fonte: *British Standards Institution* (2009, com adaptações).

### **3.2.10 Capacidade de absorção de água (CA)**

Para avaliar a capacidade absorptiva dos tecidos, o teste de absorção de água foi realizado. Este teste de imersão, também considerado estático, permite averiguar a resistência para absorção de água por parte do material. A metodologia foi baseada na norma britânica 3449:1990 (BS 3449:1990 - METHOD FOR RESISTANCE OF FABRICS TO WATER ABSORPTION (STATIC IMMERSION TEST), 1990), que consiste na pesagem inicial do tecido seco em balança analítica e posterior imersão em água destilada por 20 min com auxílio de uma pinça. Em seguida, o excesso de água foi removido por agitação em vórtex por 10 s em tubo falcon de 15 ml e o tecido foi pesado novamente (ATASAĞUN; OKUR, 2015).

### **3.2.11 Análise de componentes principais (PCA)**

PCA foi usado para melhor representar e ilustrar os dados originais obtidos pelo WCA, GR e CA, evidenciando de forma simplificada as diferenças entre os diversos tratamentos aplicados no algodão, bem como a metodologia que permitiu melhor distinguir a performance das amostras estudadas (MCKINNEY, 2017). Esta técnica calcula a máxima variância obtida entre as amostras de acordo com as variáveis consideradas, reduzindo as dimensões, normalmente, em duas que são nomeadas componente principal 1 (PC1) e componente principal 2 (PC2), e encontrando correlação entre as amostras. Os resultados foram expressos em um gráfico duplo no qual os escores são representados graficamente por círculos e os pesos das componentes principais, pelas coordenadas dos autovetores. O eixo x e y são os autovalores que representam o percentual da quantidade de variância total relacionada a componente PC1 e PC2, respectivamente. A partir dos autovetores e autovalores se obtêm as componentes principais, que consistem na combinação linear de ambos. Os escores são calculados a fim de agrupar e classificar as amostras preparadas considerando cada componente, no caso PC1 e PC2. Os dados originais foram organizados levando em conta as metodologias empregadas para avaliar a hidrofobicidade como sendo as variáveis (WCA, GR e CA) e as amostras tratadas (9 tratamentos) para obtenção da matriz de dados padronizada. As bibliotecas *Pandas*, *Scikit-learn* e *Matplotlib* da linguagem de programação *Python* foram utilizadas para organizar os dados, aplicar o PCA e plotar os resultados, respectivamente.

### **3.2.12 Análise dos dados**

A plotagem dos dados na forma de gráfico de barras e de *boxplot* foi feita utilizando as bibliotecas *Matplotlib* e *Seaborn*, respectivamente, na linguagem de programação *Python*. A

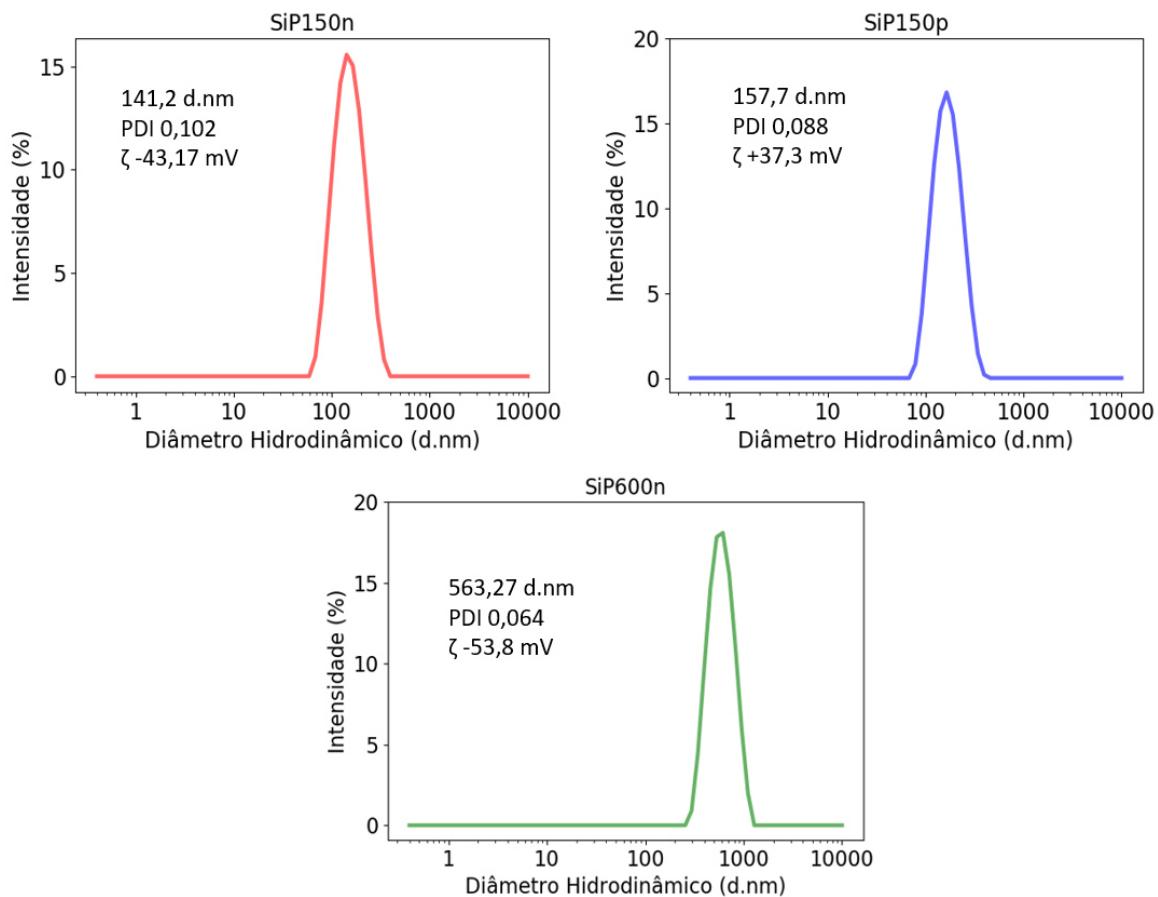
análise estatística foi realizada usando a biblioteca *Scipy*. Os dados foram avaliados quanto à normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk e quanto à homogeneidade da variância pelo teste de Levene. Após a normalização, *one-way* análise de variância (ANOVA) foi aplicada para comparar os tratamentos. O teste de Turkey foi usado a fim de identificar os fatores responsáveis pela significância da diferença, bem como para permitir uma comparação múltipla entre as amostras obtidas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das partículas de sílica

O Gráfico 1 mostra os resultados de distribuição de tamanho, média do HD, PDI e  $\zeta$  das SiP150n, SiP150p e SiP600n obtidos por DLS e mobilidade eletroforética. O HD obtido foi 141,2, 157,7 e 563,27 d.nm, respectivamente. Quanto ao PDI, os valores de 0,102, 0,088 e 0,064, respectivamente, foram obtidos, indicando que as suspensões possuem um baixo grau de polidispersividade. As SiPs apresentaram nesta ordem as seguintes cargas superficiais – 43,17 mV, +37,3 mV e – 53,8 mV (Gráfico 1). De acordo com a norma E2865, as SiP150n e SiP600n possuíram uma boa e alta estabilidade, enquanto que a SiP150p, uma moderada estabilidade (ASTM INTERNATIONAL, 2015a). A carga negativa é resultado da presença de grupos silanóis desprotonados ( $-\text{SiO}^-$ ) na superfície das partículas de sílica sintetizadas, resultando em uma característica hidrofílica, e permitindo obter uma estável dispersão em água. Em contrapartida, as partículas positivas possuem grupos amino protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ) externamente em meio aquoso, como resultado da reação entre os grupos silanóis das SiP150n com os grupamentos metóxi do APTMS, deixando exposto os grupos aminos e formando metanol na aminofuncionalização (LU, 2013). Desse modo, mesmo com as interações com as moléculas de água por pontes de hidrogênio, a maior proporção elementar C:O na superfície explica a menor polaridade. Consequentemente, essas partículas apresentariam um maior grau de hidrofobicidade. Van Blaaderen & Vrij afirmaram que elas são mais estáveis em dispersantes orgânicos do que em água, onde elas possuem uma comportamento mais instável, tendendo a aglomerar e sedimentar (BARISIK et al., 2014; KOBAYASHI et al., 2005; VAN BLAADEREN; VRIJ, 1993). Por outro lado, as partículas hidrofilicas se dispersam estavelmente na água, formando estruturas mais densas após o processo de secagem, o que favorece uma alta absorção de água (MORO et al., 2017).

Gráfico 1 - Distribuição de diâmetro médio, média do HD, PDI e  $\zeta$ .



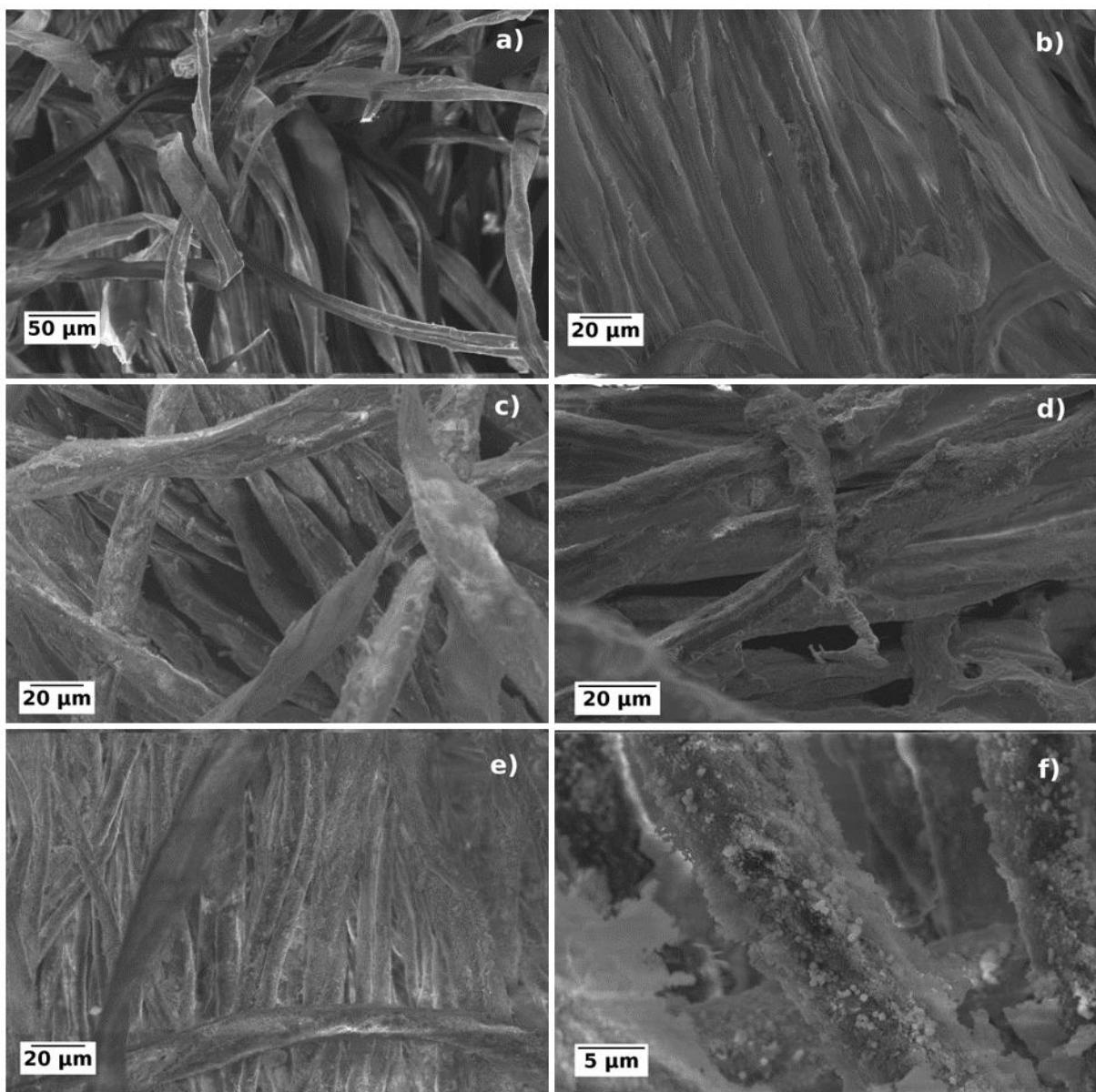
Fonte: elaborada pela autora.

#### 4.2 Caracterização do revestimento nas fibras do tecido de algodão

Micrografias obtidas por SEM evidenciaram a morfologia das fibras de algodão e a distribuição das partículas nessa matriz. Os tecidos não tratados (A) apresentaram uma superfície suave com estrias nativas do próprio material indicando uma rugosidade natural provinda da estrutura da fibra de algodão (Figura 10a). A impregnação da primeira camada com partículas positivas (AN) foi feita em virtude das cargas opostas entre os dois sistemas, negativa para o algodão ( $-O^-$ ) e positiva para as partículas ( $-NH_3^+$ ), favorecendo que houvesse uma interação eletrostática atrativa entre ambas as superfícies. Além disso, ligações de hidrogênio também podem ter favorecido esse processo pela formação de dipolos entre o nitrogênio e hidrogênio das partículas positivas e entre os átomos de hidrogênio e oxigênio nas moléculas de água ( $H_2O$ ), constituindo interações intermoleculares H-N e H-O, respectivamente. Junto a isso, forças de Van der Waals atrativas estariam presentes, apesar de serem consideradas fracas comparadas às forças anteriormente citadas. Interações hidrofóbicas e estéricas também podem estar presentes devido à aminofuncionalização realizada utilizando o APTMS, que é um silano

hidrofóbico de cadeia curta.

Figura 10 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (SEM): Fibras de a) algodão, b) algodão silanizado, c) SiP150p, d) SiP150p silanizado, e) e f) SiP600n@150p.

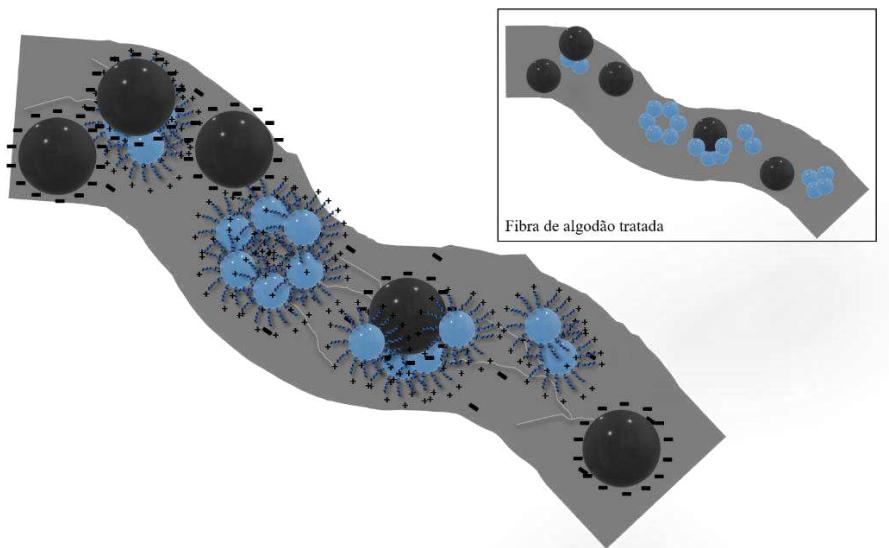


Fonte: elaborada pela autora.

Posteriormente, a segunda camada (ANM) foi formada pela deposição das partículas SiP600n. Devido à carga oposta dessas partículas, esperava-se o aumento da quantidade de partículas adsorvidas e, portanto, da rugosidade ao se depositar as partículas maiores sobre as partículas menores. Além disso, uma segunda deposição ajudaria a preencher os espaços vazios remanescentes (Figura 10e,f). Desse modo, tecidos tratados com partículas maiores evidenciaram uma textura rugosa superior, com a existência ainda de aglomerados. Esses aglomerados podem ter se formado antes da deposição da segunda camada de partículas ou após a interação delas com a superfície do tecido devido à instabilidade das SiP150p, mesmo mediante a manutenção de agitação constante e moderada no sistema, ver

Figura 11.

Figura 11 - Comportamento esperado de partículas hidrofóbicas na superfície da fibra do tecido de algodão tratado após deposição de primeira (SiP150p) e preenchimento da segunda camada com partículas hidrofilicas (SiP600n).

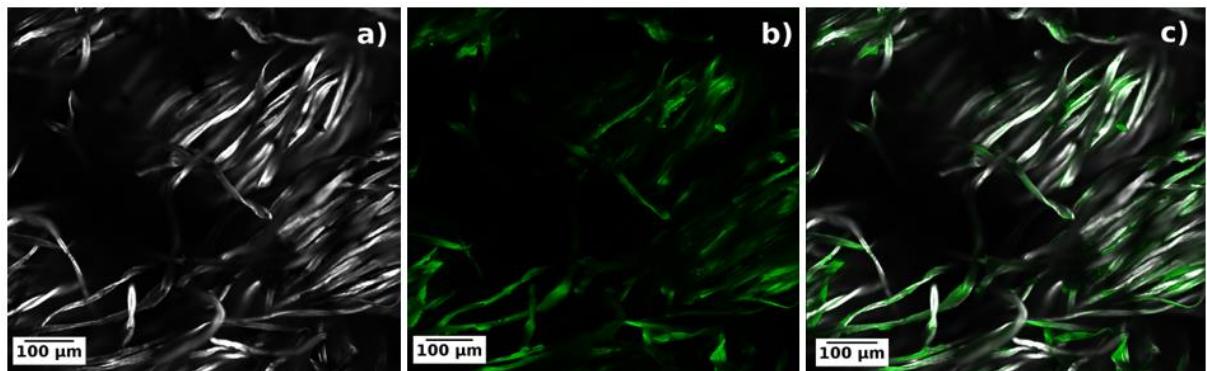


Fonte: elaborada pela autora.

Imagens de fluorescência obtidas por LSCM permitiram confirmar a natureza fluorescente das SiPs, bem como verificar a distribuição das partículas ao longo das fibras (Figura 12). Na Figura 10c, verifica-se que a primeira camada recobriu completamente as fibras de algodão. Todavia, espaços ainda não preenchidos podem estar presentes, visto que o processo utilizado (imersão em solução sob agitação) para depositar as partículas não acarretaria necessariamente uma cobertura homogênea. Moro *et al.* observaram que dependendo da característica da partícula, as partículas podem apresentar diferentes comportamentos em uma superfície. Nanopartículas hidrofóbicas tendem a flocular mais facilmente do que as hidrofilicas em meio aquoso. Assim, quando sobre uma superfície, assumiriam uma configuração porosa, conferindo repelência à água, ver Figura 11. Isso ocorreria devido à redução da superfície de contato e menor adsorção de moléculas de água. À medida que a proporção elementar de C:O aumenta na superfície das partículas funcionalizadas com polímeros, esse efeito à prova d'água se torna mais evidente resultando no aumento do ângulo de contato (MORO *et al.*, 2017). O modelo de Cassie-Baxter quanto a medição ângulo de contato sustenta isso, pois é válido não só para superfícies rugosas, mas porosas também, sugerindo que o ar ficaria preso nas cavidades vazias formadas, ver Figura 11 (CASSIE; BAXTER, 1944). Adicionalmente, verificou-se uma menor cobertura por parte das SiP600n possivelmente devido a menor área de contato

superficial e baixa energia de superfície em virtude da prévia deposição da primeira camada das SiP150p. Entretanto, não se pode afirmar que isso se estendeu para todo o tecido, visto que foi obtida uma imagem parcial das fibras do tecido (Figura 10f).

Figura 12 - Imagens de fluorescência. a) canal contendo autofluorescência das fibras de algodão, b) canal contendo fluorescência das SiPs e c) juntos.



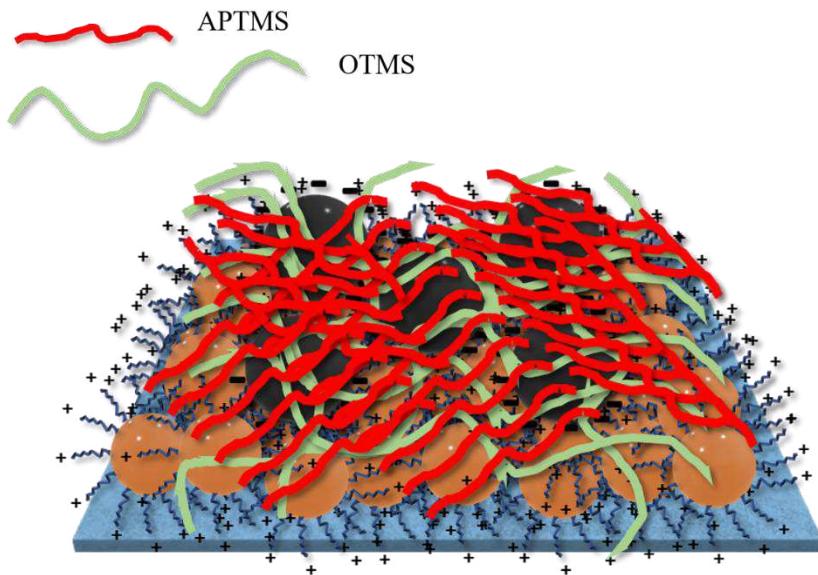
Fonte: elaborada pela autora.

Desse modo, o tratamento com SiPs (uma - AN ou dupla camada - ANM) proporcionou uma cobertura que conferiu microrugosidades a superfície das fibras. Experimentos realizados anteriormente (dados não publicados) no grupo *Solid-Biological Interface* mostraram que as partículas hidrofílicas (SiP600n, que são carregadas negativamente) não se adsorvem facilmente à superfície do tecido de algodão, não havendo uma efetiva cobertura quando comparada àquela obtida utilizando SiP150p ou SiP600n@150p. Ainda, o grau de hidrofobicidade conferido também depende do tamanho dessas partículas. A SiP150p em relação à SiP600p proporcionou um recobrimento mais efetivo, bem como uma maior repelência à água.

A silanização (ANS ou ANMS) foi realizada a fim de aumentar a resiliência do revestimento de modo que se tornaria mais resistente aos ciclos de lavagem. Dois mecanismos são apresentados para esse comportamento: (1) o ancoramento firme das partículas no tecido devido à adição dos polímeros, ou (2) o aumento da adsorção química ou retenção do polímero hidrofóbico sobre as partículas em virtude da maior área de contato resultante da rugosidade conferida pelas SiPs. Pode-se observar, na Figura 10d, que a camada de silanos, composta por um polímero de cadeia curta (APTMS) e outro de cadeia longa (OTMS), reduziu um pouco a estruturação que estava presente, formando um filme sobre o revestimento de partículas. Provavelmente, o OTMS e APTMS devem ter formado ligações covalentes por meio da reação dos silanos hidrofóbicos com os grupos presentes na superfície da partícula, podendo ser silanóis ou aminos, ou com os grupos carregados negativamente do próprio tecido. Portanto,

seria observada uma adsorção química e não física, diferente do que foi feito na etapa de impregnação das partículas no algodão inicialmente, ver Figura 13 (MAKOWSKI, 2020). Além disso, o efeito estérico e depletivo resultante da interação partícula-partícula e partícula-polímero deve ter contribuído para a estabilidade da cobertura formada onde houve a formação de um emaranhado sob as SiPs (ETHIER; HALL, 2018). Por fim, os polímeros podem ter reagido entre si, co-polimerizando.

Figura 13 - Tecido de algodão funcionalizado por meio da formação de uma nano- e microestruturação de partículas com posterior silanização binária (APTMS e OTMS).



Fonte: elaborada pela autora.

#### 4.3 Medidas de ângulo de contato da água

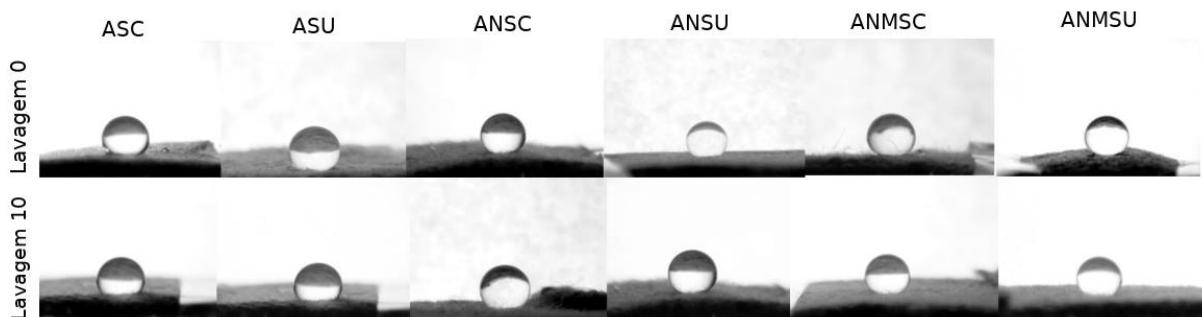
Tendo em vista a estrutura da celulose do algodão que apresenta grupos negativados (C-OH, C-O-C e CH<sub>2</sub>OH), esse material possui uma alta afinidade à água, ou seja, molhabilidade, ilustrada por um WCA de aproximadamente 0°. Por outro lado, dentre as amostras tratadas, a princípio, um comportamento hidrofóbico similar foi observado, obtendo-se as seguintes médias: WCA<sub>ASC</sub> = 138°, WCA<sub>ASU</sub> = 132°, WCA<sub>ANSC</sub> = 144°, WCA<sub>ANSU</sub> = 135°, WCA<sub>ANMSC</sub> = 144° e WCA<sub>ANMSU</sub> = 133°. Tecidos que foram tratados apenas com as partículas, logo após a primeira lavagem, apresentaram um drástico aumento da molhabilidade com o WCA de 135° e 133° aproximando de 0°, igualando a performance hidrofóbica ao do tecido de algodão original. A provável causa do aumento da molhabilidade foi a saída das partículas da superfície (lixiviação) e perda da hierarquização, indicando que a adsorção física e o tratamento térmico após a formação da primeira camada e segunda camada não foram suficientes para

garantir uma boa fixação.

A adição da segunda camada (ANM) para aumentar a rugosidade e a montagem eletrostática não resultou em uma diferença significante em relação aos tecidos com apenas a primeira camada (AN), corroborando com a ideia de que talvez poucas SiP600n estivessem presentes, como mostrado na Figura 10f. Os tecidos com revestimento de partículas que passaram por um processo de silanização mantiveram maiores valores de WCA mesmo após as lavagens ( $WCA_{ANSU} = 135^\circ$ ,  $WCA_{ANSC} = 134^\circ$ ,  $WCA_{ANMSC} = 136^\circ$  e  $WCA_{ANMSU} = 132^\circ$ ), diferente dos tecidos silanizados sem partículas que não passaram pelo processo de cura, onde foi observado uma diminuição significante do ângulo de contato para  $122^\circ$  (ASU) (Gráfico 2).

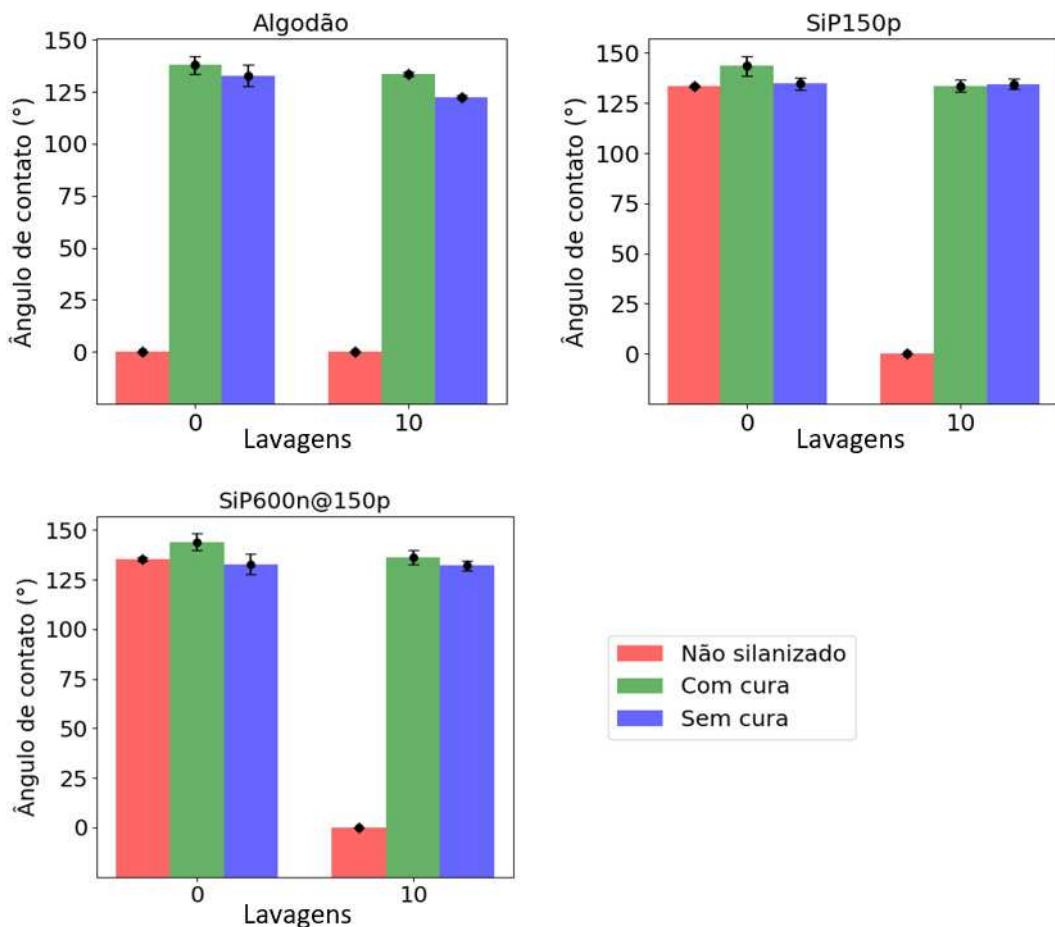
Desse modo, a presença das partículas ancoradas ao tecido e subsequente adição de uma camada de polímeros favoreceram a formação de um revestimento mais firme e resistente às lavagens. Junto a isso, a falta do acabamento térmico impactou negativamente apenas o desempenho do algodão silanizado (Figura 14 e Gráfico 2).

Figura 14 - Medidas de WCA de tecidos silanizados (com e sem cura) sem lavagem e após 10 ciclos de lavagens: ASC, algodão silanizado com cura; ASU, algodão silanizado sem cura; ANSC, algodão com SiP150p silanizado com cura; ANSU, algodão com SiP150p silanizado sem cura; ANMSC, algodão com SiP600n@150p silanizados com cura; ANMSU, algodão com SiP600n@150p silanizados sem cura.



Fonte: elaborada pela autora.

Gráfico 2 - Medidas de WCA de tecidos silanizados e não silanizados sem lavagem e após 10 ciclos de lavagens.

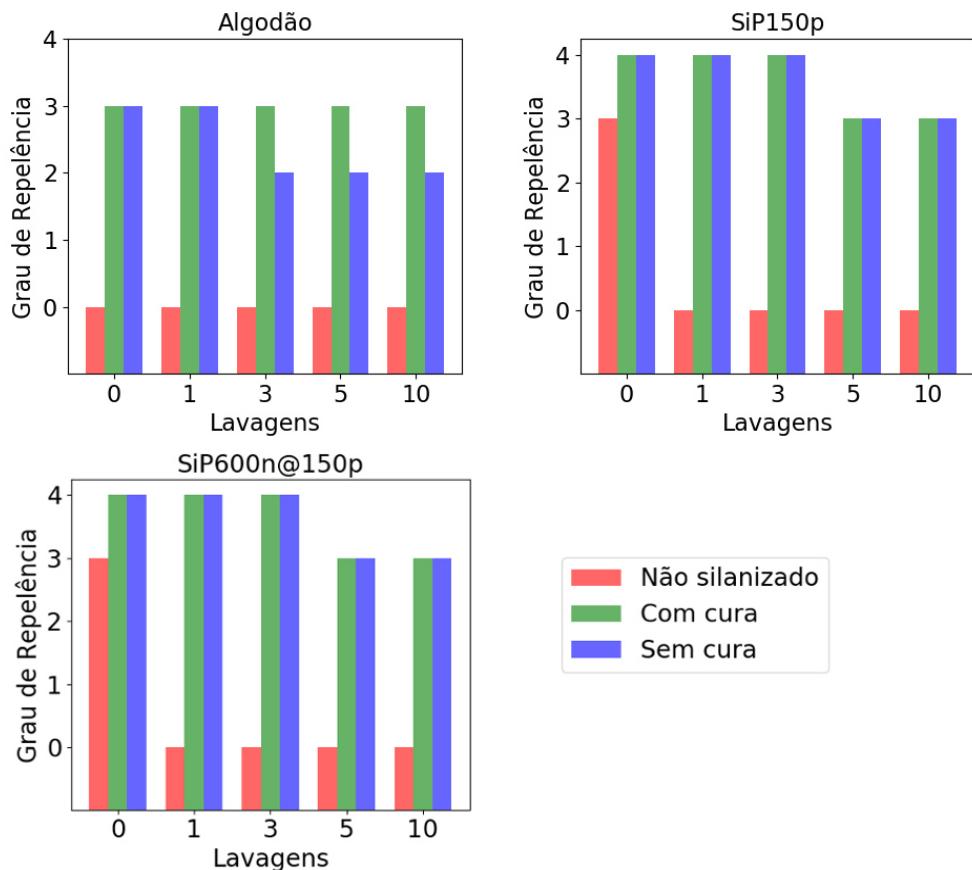


Fonte: elaborada pela autora.

#### 4.4 Avaliação do grau de repelência

Tecidos que foram tratados com partículas ou apenas silanos apresentaram um grau de repelência similar (Gráfico 3). Contudo, logo após a primeira lavagem, aqueles revestidos apenas com partículas perderam sua a propriedade de hidrofobicidade, sugerindo que as SiPs foram lixiviadas dos tecidos. Apesar da atração eletrostática estabelecida e o tratamento térmico utilizado após a impregnação delas no algodão, esses procedimentos não foram suficientes para mantê-las no tecido, uma vez que haveria apenas uma adsorção física. O algodão revestido com ambos os tratamentos (SiPs e silanos hidrofóbicos), bem como o algodão silanizado com cura, apresentaram uma alta resistência à lavagem comparado às outras amostras, corroborando com os resultados obtidos de WCA. Assim, verifica-se a importância do acabamento térmico no caso dos tecidos sem partículas e silanizados (Gráfico 3).

Gráfico 3 - GR obtido para tecidos silanizados (com cura e sem cura) e não silanizados após ciclos de lavagem.

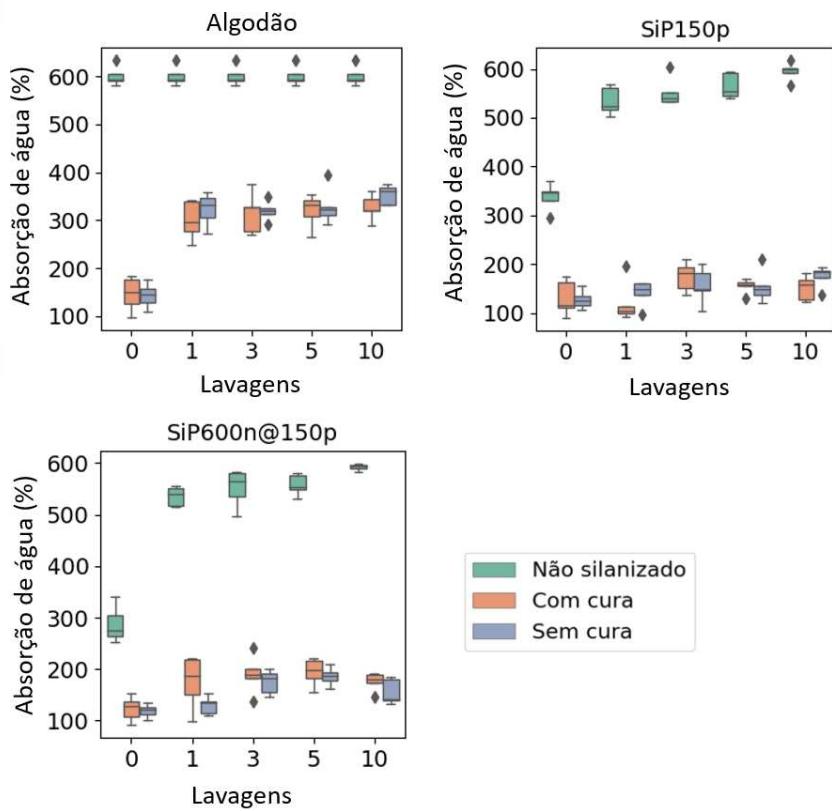


Fonte: elaborada pela autora.

#### 4.5 Capacidade de absorção de água

A partir da capacidade de absorção foi possível verificar de forma mais evidente a diferença entre os tipos de tratamento utilizados no caráter hidrofílico/hidrofóbico dos tecidos de algodão. Pelas medidas de WCA e pelo teste repelência a líquidos aquosos, tecidos revestidos apenas com partículas considerando análise anterior a primeira lavagem haviam apresentado desempenho similar ao algodão silanizado. Entretanto, ao avaliar a absorção de água por esses tecidos, uma diferença significativa foi evidenciada entre eles, de modo que aqueles apenas com camada de partículas absorveram mais água comparado aos tecidos silanizados. No geral, a silanização foi essencial para que menores valores fossem obtidos mesmo após diversos ciclos de lavagem. A presença de uma camada única ou dupla também permitiu uma melhor fixação da camada de polímeros em relação ao algodão tratado apenas pela silanização binária. Pouca diferença foi observada em relação as amostras silanizadas e revestidas com partículas após as lavagens, mostrando que, de fato, a combinação dos tratamentos favorece um melhor desempenho (Gráfico 4).

Gráfico 4 - CA obtida para tecidos silanizados (com cura e sem cura) e não silanizados após os ciclos de lavagem.



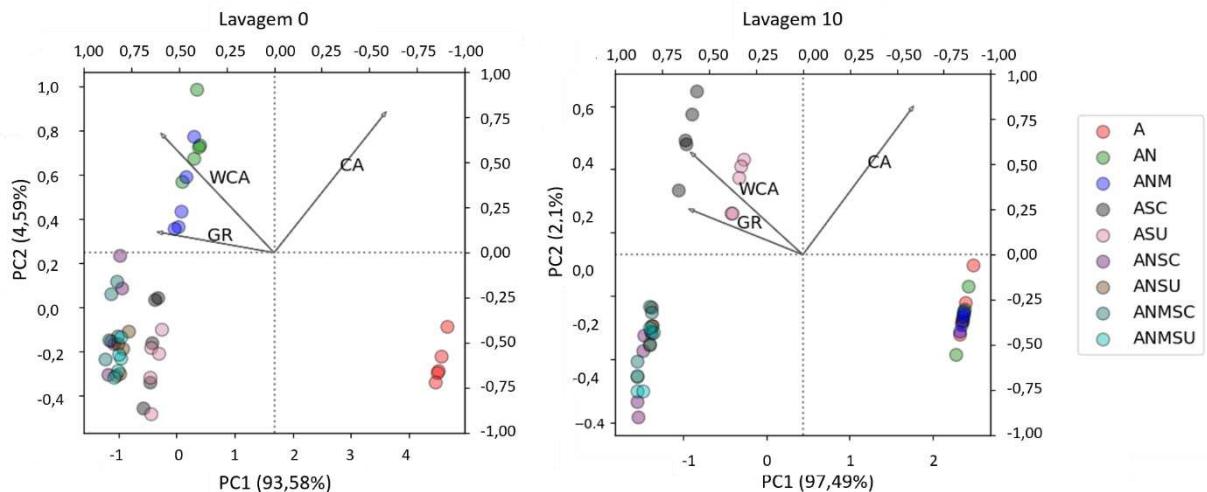
Fonte: elaborada pela autora.

#### 4.6 Análise de componentes principais

O PCA foi feito com o intuito de investigar a influência dos tratamentos empregados na performance hidrofóbica do algodão, verificando as metodologias que tiveram uma maior contribuição nessa diferenciação. A partir do Gráfico 5, pode-se observar que o CA foi a técnica mais determinante na avaliação da propriedade de repelência à água. Isso é evidenciado pelo comprimento, direção e sentido do vetor CA quando comparado àqueles referentes ao WCA e RG. Considerando a distância entre os escores representados pelos círculos coloridos, antes das lavagens 3 grupos principais puderam ser distinguidos: amostras silanizadas, amostras revestidas com partículas e sem silanização e algodão (controle), enquanto que após as 10 lavagens, 4 grupos puderam ser diferenciados: amostras revestidas com partículas e silanizadas, algodão silanizado com cura, algodão silanizado sem cura, algodão (controle) junto com amostras revestidas apenas com partículas. Portanto, as amostras revestidas com partículas que estavam distantes no espaço se aproximaram significantemente do controle após as lavagens, indicando um comportamento similar de molhabilidade. Além disso, as amostras que apresentaram inicialmente propriedades hidrofóbicas consideradas parecidas, no caso das

silanizadas, após as lavagens puderam ser diferenciadas em amostras revestidas com partículas e silanizadas, algodão silanizado com cura, algodão silanizado sem cura.

Gráfico 5 - Componentes principais (PC1 e PC2) da PCA em relação às metodologias utilizadas (WCA, CA e GR) para avaliar a performance hidrofóbica de algodão tratado (A, AN, ANM, ASC, ASU, ANSC, ANSU, ANMSC e ANMSU) antes e após 10 lavagens: ASC, algodão silanizado com cura; ASU, algodão silanizado sem cura; ANSC, algodão com SiP150p silanizado com cura; ANSU, algodão com SiP150p silanizado sem cura; ANMSC, algodão com SiP600n@150p silanizados com cura; ANMSU, algodão com SiP600n@150p silanizados sem cura.



Fonte: elaborada pela autora.

Na literatura, há diversas abordagens para obtenção de tecidos hidrofóbicos e duráveis, em que, na maioria das vezes, mimetizam-se estruturas naturais, como a flor de lótus. A flor de lótus possui uma micro- e nanoestruturação que favorece que o ar fique preso nos espaços vazios e reduza a molhabilidade, como descrito por Cassie-Baxter. Neste trabalho, foi feita uma análise sistemática dos fatores que influenciam no desempenho dessa propriedade para futuras aplicações. Diante disso, o algodão foi a princípio tratado com SiP150p (AN) e, em seguida, SiP600n (ANM). A superfície química composta de grupamentos amino na superfície das SiP150p e a maior área de superfície favoreceria essa interação com o algodão sobretudo por grupos negativados provindos da celulose que compõe o tecido de algodão. Na deposição da segunda camada, SiP600n, que apresentam uma superfície rica em silanóis, ou seja, carga negativa, interagiriam com a primeira camada das SiP150p, formando uma segunda camada e preenchendo os espaços vazios que não foram preenchidos com a deposição da primeira camada. O PCA mostrou que, logo após a primeira lavagem, a hidrofobicidade foi reduzida, e, após a 10<sup>a</sup> lavagem, essa redução se tornou mais evidente, como indicado pela sobreposição das amostras AN e ANM. As interações não foram suficientes para garantir que

as partículas permanecessem no tecido, assim como a hierarquização não resultou em diferença significativa na propriedade avaliada.

Por sua vez, os tecidos previamente revestidos com partículas foram tratados com uma mistura binária de silanos hidrofóbicos, um de cadeia curta (APTMS) e outro de cadeia longa (OTMS). Esse processo de silanização foi feito a fim de aumentar a durabilidade da repelência à água. Isso seria possível uma vez que, além das interações não covalentes (consideradas mais fracas) citadas anteriormente, formar-se-iam interações mais fortes do tipo covalente com as partículas e o algodão. O efeito de processo adicional de cura após a silanização também foi averiguado. O PCA mostrou que silanização, sem dúvida, desempenhou um papel importante em relação à hidrofobicidade e durabilidade enquanto que o tratamento térmico não resultou em diferença significativa. Entretanto, para o algodão que foi silanizado e não foi revestido com partículas, o tratamento térmico foi essencial para manutenção da propriedade. Ainda assim, os tecidos revestidos com partículas e tratados com silanos se distinguiram do algodão silanizado. Portanto, o entrelaçamento de cadeias poliméricas como resultado da silanização aumentou o ancoramento das partículas e, portanto, a estabilidade do revestimento pelo fortalecimento da interação partícula-partícula e partícula-silano (ETHIER; HALL, 2018; MIDYA et al., 2019).

## 5. CONCLUSÃO

Neste estudo, nano- e micropartículas de sílica modelo *core-shell*, fluorescentes e monodispersas foram obtidas. As SiP150n foram efetivamente aminofuncionalizadas, constituindo SiP150p. Além disso, foi desenvolvido um método prático e reproduzível sem utilizar fluoropolímeros para obter tecidos hidrofóbicos e resistentes à lavagem. A partir do SEM, verificou-se o recobrimento das partículas ao longo das fibras de algodão de tecido tratado e não tratado, bem como a formação de aglomerados que podem ter acarretado o aumento da característica hidrofóbica. A deposição de partículas foi suficiente para conferir repelência à água ao tecido de algodão, mas consistiu em um revestimento durável. O revestimento com partículas e silanização binária aumentou a estabilidade do recobrimento, mantendo a hidrofobicidade de forma mais efetiva mesmo após ciclos de lavagens. A nano- e microestruturação, o tratamento térmico para impregnação das partículas e o processo de cura após a silanização não tiveram efeito significante na manutenção da propriedade após as lavagens, com exceção para o algodão, para o qual a cura foi essencial. Mesmo com a curagem no algodão silanizado, a propriedade do tecido revestido com partículas e silanizado mostrou um desempenho superior quanto a hidrofobicidade e durabilidade. Dentre as técnicas utilizadas

para avaliar a hidrofobicidade, a capacidade de absorção de água representou a mais determinante na distinção das amostras preparadas. Por fim, as SiP150p tiveram um papel essencial na retenção da camada de silanização, na medida em que a rugosidade conferida aumentou a área superficial de contato dos silanos com as partículas impregnadas no tecido. Consequentemente, a combinação da deposição de partículas e a funcionalização com silanos hidrofóbico foi essencial para obter um melhor desempenho do revestimento.

## REFERÊNCIAS

- ASTM INTERNATIONAL. E2865-12. Standard Guide for “Measurement of electrophoretic mobility and zeta potential of nanosized biological materials”. **ASTM**, p. 1–7, 2015a.
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Guide for Measurement of Particle Size Distribution of Nanomaterials in Suspension by Photon Correlation Spectroscopy (PCS). **ASTM**, p. 1–15, 2015b.
- ATASAĞUN, H. G.; OKUR, A. The wetting and moisture transmission properties of woven shirting fabrics. **Industria Textila**, v. 66, n. 6, p. 344–352, 2015.
- ATHAUDA, T. J.; OZER, R. R. Investigation of the effect of dual-size coatings on the hydrophobicity of cotton surface. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 1031–1040, 2012.
- BALLOTTIN, D. et al. Antimicrobial textiles: Biogenic silver nanoparticles against *Candida* and *Xanthomonas*. **Materials Science and Engineering C**, v. 75, p. 582–589, 2017.
- BARISIK, M. et al. Size dependent surface charge properties of silica nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 4, p. 1836–1842, 2014.
- BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus , or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, p. 1–8, 1997.
- VAN BLAADEREN, A.; VAN GEEST, J.; VRIJ, A. Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes : Particle Formation and Growth Mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 154, n. 2, 1992.
- BÖRJESSON, M.; WESTMAN, G. Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties. **Intech**, v. Chapter 7, p. 13, 2016. Disponível em:  
<<https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>>.

CAPELETTI, L. B. et al. Tailored Silica-Antibiotic Nanoparticles : Overcoming Bacterial Resistance with Low Cytotoxicity Tailored Silica-Antibiotic Nanoparticles : Overcoming Bacterial Resistance with Low Cytotoxicity. **Langmuir**, 2014.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wetting of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, n. 5, p. 546–551, 1944.

CHAUHAN, P.; KUMAR, A.; BHUSHAN, B. Self-cleaning, stain-resistant and anti-bacterial superhydrophobic cotton fabric prepared by simple immersion technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 535, p. 66–74, 2019. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.087>>.

CHHATRE, S. S. et al. Scale dependence of omniphobic mesh surfaces. **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 4027–4035, 2010.

CNPq. Disponível em: <[http://www.cnpq.br/web/guest/chamadas-publicas?p\\_p\\_id=resultadoportlet\\_WAR\\_resultadoscnpqportlet\\_INSTANCE\\_0ZaM&filtro=abertas/](http://www.cnpq.br/web/guest/chamadas-publicas?p_p_id=resultadoportlet_WAR_resultadoscnpqportlet_INSTANCE_0ZaM&filtro=abertas/)>. Acesso em 20 maio de 2020.

DING, H. L. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanoparticles: The Silica Coating Regulations with a Single Core for Different Core Sizes and Shell Thicknesses. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 4572–4580, 2012.

ECOBRANDS. Natural Cotton Color expands participation in the textile market, 2020. Disponível em: <<https://www.ecofriendlycotton.com/2020/02/natural-cotton-color-expands-participation-in-the-textile-market/>>. Acesso em 7 de junho de 2020.

ENSIKAT, H. J. et al. Superhydrophobicity in perfection: The outstanding properties of the lotus leaf. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 2, n. 1, p. 152–161, 2011.

ETHIER, J. G.; HALL, L. M. Structure and Entanglement Network of Model Polymer-Grafted Nanoparticle Monolayers. **Macromolecules**, v. 51, n. 23, p. 9878–9889, 2018.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. da. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outras açucares. **Quimica Nova**, v. 32, n. 9, p. 2336–2340, 2009.

FUNCAP Inovafit. Disponível em: <<https://www.funcap.ce.gov.br/programa-de-inovacao-tecnologica-inovafit/>>. Acesso em 20 maio de 2020.

GAO, X.; JIANG, L. Water-repellent legs of water striders. **Nature**, v. 432, n. 7013, p. 36, 2004.

GONG, C. et al. Hierarchical nanomaterials: Via biomolecular self-assembly and

bioinspiration for energy and environmental applications. **Nanoscale**, v. 11, n. 10, p. 4147–4182, 2019.

GRAF, C. et al. A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica. **Langmuir**, n. 2, p. 6693–6700, 2003.

GRZYBOWSKI, B. A.; HUCK, W. T. S. The nanotechnology of life-inspired systems. **Nature Nanotechnology**, v. 11, n. 7, p. 585–592, 2016. Disponível em: <<http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2016.116>>.

HU, J. L. Active Coatings for Smart Textiles. In Hu, J. L. (Org). **Woodhead Publishing Series in Textiles**, 2016.

IQBAL, M. et al. Controlled Surface Wettability by Plasma Polymer Surface Modification. **Surfaces**, v. 2, n. 2, p. 349–371, 2019.

JEELANI, P. G. et al. Multifaceted Application of Silica Nanoparticles. A Review. **Silicon**, 2019.

JIANG, Z.; DONG, X.; SUN, Y. Charge effects of self-assembled chitosan-hyaluronic acid nanoparticles on inhibiting amyloid  $\beta$ -protein aggregation. **Carbohydrate Research**, v. 461, p. 11–18, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carres.2018.03.001>>.

KOBAYASHI, M. et al. Aggregation and charging of colloidal silica particles: Effect of particle size. **Langmuir**, v. 21, n. 13, p. 5761–5769, 2005.

KOTA, A. K.; KWON, G.; TUTEJA, A. The design and applications of superomniphobic surfaces. **NPG Asia Materials**, v. 6, n. 6, p. 1–16, 2014.

LOHMANN, R. et al. Are Fluoropolymers Really of Low Concern for Human and Environmental Health and Separate from Other PFAS? **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 20, p. 12820–12828, 2020.

LU, H. T. Synthesis and characterization of amino-functionalized silica nanoparticles. **Colloid Journal**, v. 75, n. 3, p. 311–318, 2013.

MAKOWSKI, T. Hydrophobization of cotton fabric with silanes with different substituents. **Cellulose**, v. 27, n. 1, p. 1–9, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02776-4>>.

MARTIN, K. R. Silicon: The Health Benefits of a Metalloid. In: A. Sigel, H. Sigel, and R.K.O. Sigel (Org.), *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases, Metal ions in life sciences*, p.451-473, 2013.

MCKINNEY, W. Python for data analysis: Data Wrangling with Pandas, NumPy, and IPython (2nd ed.). [S.l: s.n.], 2017.

METIN, C. O. et al. Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 2, p. 839–850, 2011.

MIDYA, J. et al. Disentangling the Role of Chain Conformation on the Mechanics of Polymer Tethered Particle Materials. **Nano Letters**, v. 19, n. 4, p. 2715–2722, 2019.

MORO, S. et al. Hydrophobization of Silica Nanoparticles in Water : Nanostructure and Response to Drying Stress. **Langmuir**, v. 33, p. 4709-4719, 2017.

NEVES, M. F.; PINTO, M. J. A. The Brazilian cotton chain: challenges and strategies. **ABRAPA**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2012.

OLIVEIRA, L. F. De; BOUCHMELLA, K.; ALMEIDA, K. De. Functionalized silica nanoparticles as an alternative platform for targeted drug-delivery of water insoluble drugs. **Langmuir**, v. 32, n. 13, p. 3217-3225, 2016.

OW, H. et al. Bright and Stable Core – Shell Fluorescent Silica Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 5, n. 1, p. 113–117, 2005.

PERSISTENCE MARKET RESEARCH. Functional Textiles Market: Global Industry Analysis and Forecast 2016 – 2024, 2020. Disponível em:

<<https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/functional-textiles-market.asp#:~:text=The%20basic%20and%20mostly%20used,ands%20performance%20type%20of%20wear>>. Acesso em 7 de junho de 2020.

RAHMAWAN, Y.; XU, L.; YANG, S. Self-Assembly of Nanostructures Towards Transparent, Superhydrophobic Surfaces. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 9, p. 2955, 2013.

ROE, B.; ZHANG, X. Durable Hydrophobic Textile Fabric Finishing Using Silica Nanoparticles and Mixed Silanes. **Textile Research Journal**, v. 79, n. 12, p. 1115–1122, 2009.

SEVERINO, L. S. et al. Produto: ALGODÃO - Parte 01: Caracterização e Desafios Tecnológicos. **Embrapa**, p. 1–29, 2019.

SHARMA, K. Smart Textile Market by Function (Energy Harvesting, Sensing, Thermoelectricity, Luminescent, and Others) and End User (Healthcare, Military & Defense, Entertainment, Automotive, Sport & Fitness) - Global Opportunity Analysis and Industry

Forecast, 2014 – 2022, 2017. Disponível em: <<https://www.alliedmarketresearch.com/smart-textile-market>>. Acesso em 20 maio de 2020.

SHATERI-KHALILABAD, M.; YAZDANSHENAS, M. E. Fabrication of superhydrophobic , antibacterial , and ultraviolet-blocking cotton fabric. **The Journal of the Textile Institute**, n. May, p. 37–41, 2013.

SHATERI KHALIL-ABAD, M.; YAZDANSHENAS, M. E. Superhydrophobic antibacterial cotton textiles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, n. 1, p. 293–298, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.049>>.

SHEN, W. et al. Binary Silanization and Silver Nanoparticle Encapsulation to Create Superhydrophobic Cotton Fabrics with Antimicrobial Capability. **Scientific Reports**, v. 9, p. 1–10, 2019.

SHIN, S. et al. Bio-inspired extreme wetting surfaces for biomedical applications. **Materials**, v. 9, n. 2, 2016.

STALDER, A. F. et al. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 286, n. 1–3, p. 92–103, 2006.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979768902725>>.

TUNES, S. Startup uses nanotechnology to produce smart textiles, 2019. Disponível em: <[http://pesquisaparainovacao.fapesp.br/startup\\_uses\\_nanotechnology\\_to\\_produce\\_smart\\_textiles/1034](http://pesquisaparainovacao.fapesp.br/startup_uses_nanotechnology_to_produce_smart_textiles/1034)>. Acesso em 7 de junho de 2020.

USDA. Brazil Cotton and Products Annual: Brazil to Cement its Standing as World's Second Largest Cotton Exporter. p. 15, 2019. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/brazil-cotton-and-products-annual-4>>.

Valor da produção agrícola atinge R\$ 361 bilhões em 2019 e bate novo recorde. IBGE, 2021. Disponível em: <<https://censo2021.ibge.gov.br/2012-agencia-de-noticias/noticias/29006-valor-da-producao-agricola-atinge-r-361-bilhoes-em-2019-e-bate-novo-recorde.html>>.

VAN BLAADEREN, A.; VRIJ, A. Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.156, p. 1-18, 1993.

VERHAEGH, N. A. M.; VAN BLAADEREN, A. Dispersions of Rhodamine-Labeled Silica

Spheres : Synthesis , Characterization , and Fluorescence Confocal Scanning Laser Microscopy. **Langmuir**, v. 96, n. 9, p. 1427–1438, 1994.

WAGNER, T.; NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Wettability and Contaminability of Insect Wings as a Function of Their Surface Sculptures. **Acta Zoologica**, v. 77, n. 3, p. 213–225, 1996.

WANWONG, S. et al. Wash-stable, oxidation resistant conductive cotton electrodes for wearable electronics. **RSC Advances**, v. 9, n. 16, p. 9198–9203, 2019.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.

WILLIAMS, J. **Waterproof Water Repel. Text. Cloth.** [S.l: s.n.], 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081012123000137>>.

XU, B. et al. Preparation of superhydrophobic cotton fabrics based on SiO<sub>2</sub> nanoparticles and ZnO nanorod arrays with subsequent hydrophobic modification. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 9–10, p. 1556–1561, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.086>>.

YOUNG, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences**, v. 303, n. 1113, p. 1–62, 1805.

YU, C. Natural Textile Fibres: Vegetable Fibres. **Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology**, p. 29–56, 2015.