



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL**

RIVALDO LEONN BEZERRA CABRAL

**FIBRAS DE PLA REVESTIDAS COM PONTOS QUÂNTICOS DE ZNO (PQZNO)
VIA *LAYER-BY-LAYER* PARA POTENCIAL APLICAÇÃO *SELF-CLEANING***

NATAL/RN

Dezembro de 2020

**FIBRAS DE PLA REVESTIDAS COM PONTOS QUÂNTICOS DE ZNO (PQZNO)
VIA *LAYER-BY-LAYER* PARA POTENCIAL APLICAÇÃO *SELF-CLEANING***

Rivaldo Leonn Berra Cabral

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Têxtil da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Têxtil, área de concentração Têxteis Avançados – Química Têxtil.

Orientador: Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Késia Karina de Oliveira Souto Silva

NATAL/RN
Dezembro de 2020

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Cabral, Rivaldo Leonn Bezerra.

Fibras de pla revestidas com pontos quânticos de ZNO (PQZNO) via layer-by-layer para potencial aplicação self-cleaning / Rivaldo Leonn Bezerra Cabral. - 2020.

87 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Natal, RN, 2021.

Orientador: Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento.

Coorientador: Profa. Dra. Késia Karina de Oliveira Souto Silva.

1. Pontos quânticos - Dissertação. 2. ZnO - Dissertação. 3. Poliacido láctico - Dissertação. 4. Fotocatálise - Dissertação. 5. Layer-by-Layer - Dissertação. 6. Rodamina B - Dissertação. I. Nascimento, José Heriberto Oliveira do. II. Silva, Késia Karina de Oliveira Souto. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1:544.526.5

Elaborado por Ana Cristina Cavalcanti Tinoco - CRB-15/262

Rivaldo Leonn Berra Cabral

Dissertação SUBMETIDA PARA AVALIAÇÃO pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil (PPGET) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Orientador)

Prof.^a Dr.^a Késia Karina de Oliveira Souto Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Co-orientadora)

Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Examinador Externo ao Programa)

Prof. Dr. Fernando Dal Pont Morisso
Universidade Feevale (Examinador Externo a Instituição)

Natal, 16 de dezembro de 2020

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, para dar-me forças a nunca desistir dos obstáculos.

Ao meu professor doutor orientador, e grande amigo, Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento por quem admiro, não só pela humildade, mas pela perseverança e prazer do conhecimento

À minha mãe e ao meu pai pela educação.

Ao Prof. Dr. Brenno Henrique pela grande amizade que a universidade promoveu.

Ao Departamento da Engenharia Têxtil e ao quadro de professores pelo ministro do conhecimento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil - UFRN.

À UFRN por toda estrutura física e suporte profissional durante minha formação.

Ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais - UFRN.

Ao Departamento de Engenharia Química - UFRN.

Ao Departamento de Química - UFRN.

Ao Departamento de Física - UFRN.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – LabMic – UFG.

Ao Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho – (Guimarães – Campus Azurém, Portugal).

Ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) – ECT – UFRN.

E a todos que indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Com a proximidade da 4^a revolução industrial, utilizar ferramentas da nanotecnologia como meios para obter materiais com maior funcionalidade e desempenho tem demonstrado que a nanociência é fundamental na solução e inovação tecnológica. Isso ficou evidente quando diversos trabalhos utilizaram nanopartículas de ZnO como principal agente fotocatalisador em processos de degradação de compostos orgânicos em efluentes industriais. No entanto, a disposição destas partículas em suspensão no efluente, atrelado ao seu tamanho e forma, eleva o custo da aplicação e, principalmente, traz consigo um risco aos seres vivos e ao meio ambiente. Uma alternativa pode ser a utilização de técnicas de revestimento de substratos têxteis com essas nanoestruturas, que pode permitir uma aplicação de forma mais segura, sem perder eficiência e propriedade. Partindo desse pressuposto, este trabalho desenvolveu um nanorevestimento com Pontos Quânticos de Óxido de Zinco (PQZnO) que foi aplicado sobre tecido de malha de poliácido láctico (PLA) via *Layer-by-Layer* (LBL) que, em seguida, foi submetido ao processo de fotocatalise em água contaminada com corante Rodamina B. Assim, os resultados obtidos por análises de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) revelam que a síntese permitiu um processo controlável para obtenção de PQZnO com estrutura policristalina do tipo Wurtzita e tamanho de partícula em média de 8 nm. Além disso, DRX, Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) e micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) demonstram a deposição dos PQZnO na superfície das fibras de PLA. A atividade fotocatalítica do nanocompósito sobre a Rodamina B degradou 85 % do corante com uma capacidade de reutilização do material de 7 ciclos.

Palavras Chaves: Pontos quânticos, ZnO, poliácido láctico, Fotocatálise, *Layer-by-Layer*, Rodamina B.

abstract

With the 4th industrial revolution approaching, using nanotechnology tools as a means to obtain materials with greater functionality and performance has shown that nanoscience is fundamental in solving problems. This was evident when several studies used ZnO nanoparticles as a catalyst in photocatalytic processes for wastewater treatment of polluting residues, however, its disposal in suspension in the effluent, linked to the size and shape, raises the cost of application, and brings with it a risk to living beings and the environment. An alternative focus on coating technique of the nanostructures on textile substrates where it allows applicability in a safer way, without losing efficiency and property. Based on this assumption, this work developed a nanocoating with Zinc Oxide Quantum Dots (ZnOQD) has been deposited on Polylactic Acid (PLA) knitted fabric by Layer-by-Layer (LBL), which was then subjected to the process of photocatalysis in water contaminated with Rhodamine B dye. Thus, the results obtained by X-Ray Diffraction (XRD) and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) analyzes reveal that the synthesis of a controllable process of the ZnOQD with a polycrystalline structure of Wurtzite type and particle size on average 8 nm. Furthermore, XRD, X-ray Photoelectric Spectroscopy (XPS) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (MEV-FEG) micrographs demonstrate the deposition of ZnOQD on the surface of the PLA fibers. The photocatalytic activity of the nanocomposite in the Rhodamine B degraded 85% of the dye with material reuse capacity of 7 cycles.

Keywords: Quantum Dots, ZnO, Polylactic acid, Photocatalysis, Layer-by-Layer, Rhodamine B.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PQZnO	Pontos quânticos de óxido de zinco
ACZn	Acetato de zinco dihidratado
Ag	Prata
AO	orbitais atômicos
Au	Ouro
CdSe	Seleneto de Cádmio
CVD	deposição química por vapor
DRX	Difração de Raios X
\bar{e}	elétron
EDS	Energia dispersiva de Raios X
Eg	gap de energia
h^+	lacuna
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
KOH	Hidróxido de Potássio
LBL	Layer-by-layer
nm	nanômetro
NPZnO	Nanopartículas de óxido de Zinco
OH*	íons hidroxila
OM	orbital molecular
PDDACL	Poli(cloreto de dialildimetilamônio)
PDMS	Polidimetilsiloxano
PLA	Poliácido láctico
POA's	Processos oxidativos avançados
RB	Rodamina B
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
SAED	Difração de Elétrons de Área Seleccionada
TiO ₂	Dióxido de titânio
UV	Ultravioleta
WCA	Water Contact angle
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrica de Raios X

ZnOQD

Zinc Oxide Quantum Dots

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da tecnologia e suas fases no decorrer da História	13
Figura 2: Cena da vida do rei Licurgo da Trácia retratado na taça de mesmo nome. Nanopartículas de ouro e prata, misturadas no vidro, fica verde (esq.) quando a luz incidente é refletida e vermelha (dir.) quando a luz incidente é transmitida.....	17
Figura 3: Artigos publicados sobre " <i>Nanoparticles</i> " nos últimos 20 anos.....	19
Figura 4: Diferentes formas de nanoestruturas.	20
Figura 5: a) Teoria dos orbitais atômicos e moleculares em dois átomos e b) n átomos para semicondutores.....	22
Figura 6: Esquema de formação de éxciton de nanopartículas de ZnO.	23
Figura 7: Fluxograma de diferentes tipos de biopolímeros	28
Figura 8: Fluxograma de formação do PLA.....	29
Figura 9: Representação gráfica de mecanismos (esquerda) de tecidos não tratados e (direita) de diferentes funcionalidades a tecidos revestidos com nanopartículas de ZnO. (a) <i>Self cleaning</i> (superhidrofobicidade), (b) <i>Self cleaning</i> (fotocatálise), (c) antimicrobina e (d) antiUV.....	32
Figura 10: Métodos de impregnação de nanopartículas de ZnO em tecidos.....	33
Figura 11: Esquema de síntese de PQZnO.....	37
Figura 12: Fluxograma do processo de revestimento LBL	38
Figura 13: Representação ilustrativo do sistema de ensaio fotocatalítico do nanocompósito.....	39
Figura 14: Padrão de DRX do PQZnO	45
Figura 15: Padrões de DRX das amostras PQZNO, PLA PURO, ZN1, ZN3, ZN5, ZN7 e ZN9 em (a) e em (b) sua ampliação de 2θ de 24° a 40° apresentando os planos (100), (002) e (101) representados por @, # e *, respectivamente.....	49
Figura 16: Espectros de XPS deconvoluídos na região (a) C1s e (b) O1s do tecido de PLA puro sem tratamento.	50
Figura 17: Espectros de XPS deconvoluídos na região N1s em tecido de PLA funcionalizados com PDDACI	51
Figura 18: Espectros de XPS deconvoluídos na região (a) Zn2p e (O1s) correspondentes as amostras de PLA/PDDACI/PQZnO	52
Figura 19: (a) TEM, (b) distribuição dos tamanhos de partículas, (c) HRTEM e (d) SAED dos PQZnO	53

Figura 20: Gráfico de valores de cinza vs distância gerados do software <i>ImajeJ</i>	54
Figura 21: (a) MEV-FEG de tecido de PLA não tratado.....	56
Figura 22: MEV-FEG e mapeamento elementar de superfície por EDS da amostra ZN1	57
Figura 23: MEV-FEG e mapeamento elementar de superfície por EDS da amostra ZN3	57
Figura 24: MEV-FEG e mapeamento elementar de superfície por EDS da amostra ZN5	58
Figura 25: MEV-FEG e mapeamento elementar de superfície por EDS da amostra ZN7	58
Figura 26: MEV-FEG e mapeamento elementar de superfície por EDS da amostra ZN9	59
Figura 27: Espectros estimados de E_g para (a) PQZnO puro e (b) PLA revestido de PQZnO automontados via LBL das amostras ZN1, ZN3, ZN5, ZN7 e ZN9. Inserção mostra em (a) o espectro de absorbância UV Vis ampliados do PQZnO na faixa de 300 a 650 nm e em (b) espectros de reflectância UV Vis convertidos em absorbância pela Equação (4) de Kubelka Munk (TOLVAJ; MITSUI; VARGA, 2011).....	61
Figura 28: (a) variação de C/Co e (b) variação de $-\ln(C/Co)$ da concentração do corante em função do tempo de irradiação de luz UV	62
Figura 29: Fotocatálise de diferentes amostras de PLA revestido com PQZnO no corante rodamina B sob irradiação UV.....	64
Figura 30: Ciclos de atividade fotocatalítica da amostra ZN5	65
Figura 31: Ilustração do mecanismo sugerido do processo fotocatalítico do PQZnO impregnadas em tecido de PLA na degradação da rodamina B.	66

SUMÁRIO

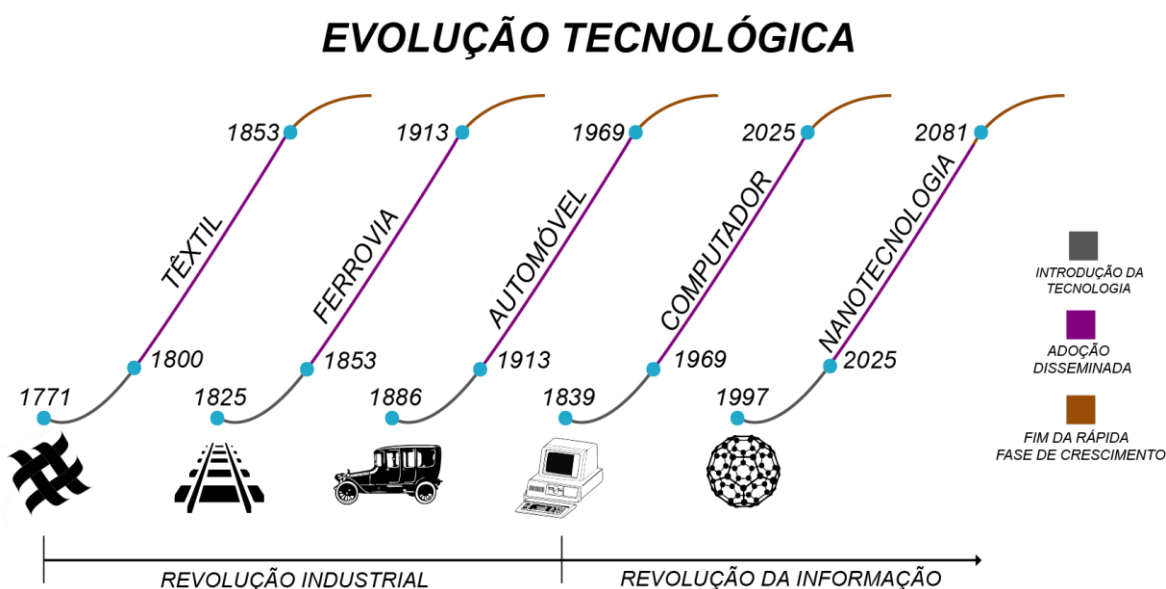
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. NANOTECNOLOGIA	16
3.2. ÓXIDO DE ZINCO (ZNO).....	20
3.3. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	23
3.4. FIBRAS TÊXTEIS	27
3.5. POLI (ÁCIDO LÁTICO).....	28
3.6. ACABAMENTO TÊXTIL	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. REAGENTES E MATERIAIS	36
4.2. SÍNTESE DE PQZNO.....	36
4.3. PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO DE PLA.....	37
4.4. REVESTIMENTO DE PQZNO EM TECIDO PLA VIA LBL	37
4.5. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	38
4.6. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	44
5.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X	49
5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO	53
5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO	55
5.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	59
5.6. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICO PLA/PDDACL/PQZNO.....	61
6. CONCLUSÕES.....	67
7. REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO

A aplicação da nanotecnologia na obtenção de nanomateriais permite não só a criação de novos produtos como também a promoção de novas propriedades funcionais nos materiais. Com isso, a modificação superficial tornou-se um dos caminhos mais promissores na busca de materiais que contemplem aplicabilidade, eficiência, segurança e inovação.

O emprego de nanomateriais em substratos poliméricos vem ganhando destaque pelo ritmo em que a indústria têxtil se desenvolve, essa tendencia pode culminar em um ponto na evolução da tecnologia que pode ser amplamente aceita em meados de 2025, conforme o fluxograma da evolução tecnológica da Figura 1. Conseqüentemente, o crescimento econômico será alavancado para produzir cada vez mais produtos com novas funções em diferentes aplicações, dada uma demanda mais exigente.

Figura 1: Evolução da tecnologia e suas fases no decorrer da História



Sendo assim, matrizes poliméricas revestidas com nanomateriais orgânicos, inorgânicos e inorgânicos-orgânicos visam aprimorar suas intrínsecas propriedades, bem como, promover novas funcionalidades a materiais têxteis (VERBIČ; GORJANC; SIMONČIČ, 2019). Por exemplo, a capacidade anticorrosiva de polidimetilsiloxano (PDMS) foi aumentada significativamente maior após a adsorção de nanopartículas

de dióxido de titânio (TiO_2), conveniando-se a potencial alternativa no uso em fuselagem de aviões e em acabamentos na área da arquitetura (CUI et al., 2018). No mesmo sentido, Shen e colaboradores (2019) promoveram a modificação de fibras de celulose, que apresentam propriedade hidrofílica expressiva, para produzir um tecido de algodão superhidrofóbico com atividade antibacteriana revestida com organossilanos impregnados com nanopartículas de prata.

Neste contexto, nanopartículas inorgânicas têm papel de destaque na produção de nanorevestimentos multifuncionais, pois permite alcançar novas propriedades, principalmente pelo efeito da dimensão em que se apresentam. Dentre os compostos inorgânicos estudados por diferentes grupos de pesquisa, óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor cristalino do tipo II-IV com *gap* de energia de transição entre bandas de valência e condução de 3,37 eV característico e energia de ligação de éxcitons de 60 meV (IRIMPAN; NAMPOORI; RADHAKRISHNAN, 2008) a temperatura ambiente, o que faz do material um importante insumo para sistemas fotocatalíticos para conversão de energia e produção de sensores de gás, por exemplo. Além do mais, quando reduzidos próximos ao raio de Bohr, pontos quânticos de óxido de Zinco (PQZnO) possuem a capacidade de condicionar transportadores de carga a manter ligação éxcitonica prolongada do que tamanho de partículas maiores de ZnO . Assim, propriedades fotoluminescentes, atividade antimicrobiana, proteção ultravioleta, efeito autolimpante, biomarcadores, larvicidas e resistividade térmica são definidas para este material.

Muitas dessas propriedades podem estar presentes simultaneamente a partir da implementação de PQZnO em matrizes poliméricas. Para casos em que existam sínteses previamente estabelecidas, métodos de revestimento das nanopartículas de ZnO são possíveis por técnicas de esgotamento, *dip coating* e *padding*, são um dos métodos de revestimento frequentemente utilizados para partículas inorgânicas.

Particularmente, *dip coating* é a técnica caracterizada pela deposição de filmes finos em uma superfície após a submersão do substrato em suspensões de nanopartículas (GANS et al., 2019). É um processo largamente utilizado devido à possibilidade de controle da espessura de camadas formadas e que permite aplicação em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, sem exigir maquinários sofisticados ou de alto custo. Derivada do *dip coating*, a técnica de revestimento por automontagem de multicamadas de filmes sobre substratos sólidos

é chamada *layer-by-layer* (LBL), pode ser ajustável para qualquer tipo de material conforme o caráter químico das soluções do banho.

A pesquisa desenvolvida nessa dissertação tem como objeto de estudo o desenvolvimento de um substrato têxtil multifuncional por utilização da técnica de impregnação *LBL*, utilizando PQZnO obtidos através de síntese por precipitação utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor, além do mais, sua aplicação sobre tecido de malha biodegradável derivada de poliácido láctico (PLA) e a avaliação da atividade fotocatalítica do material produzido.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa é desenvolver um material baseado em substrato têxtil biodegradável de PLA revestido com PQZnO que degrada solução de corante poluente, avaliando as propriedades estruturais, morfológicas, químicas e ópticas do nanocompósito

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar PQZnO usando uma rota química por precipitação;
- Funcionalizar com PQZnO tecido de malha de PLA via LBL;
- Analisar os PQZnO através das técnicas de DRX, HRTEM, SAED, Espectroscopia de Absorbância UV VIS;
- Analisar o nanocompósito através das técnicas de DRX, MEVFEI, XPS e Espectroscopia de Reflectância UV VIS;
- Avaliar a atividade fotocatalítica do PLA revestido com PQZnO.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo abordar os aspectos relacionados ao desenvolvimento e implementação da nanotecnologia em diferentes áreas da ciência, traçando uma linha do conhecimento a respeito do semicondutor ZnO e suas aplicações, principalmente, em materiais têxteis.

3.1. Nanotecnologia

A nanotecnologia é o ramo da tecnologia que envolve a obtenção e a manipulação de sistemas na escala atômica ou molecular, que apresentam dimensões na escala do 1 bilionésimo de metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Quem primeiro introduziu o termo foi o então Prof. Norio Taniguchi, em 1974 momento no qual foi dito que “nanotecnologia consiste principalmente no processamento de separação, consolidação e deformação de um átomo ou molécula” (TANIGUCHI; ARAKAWA; KOBAYASHI, 1974). No entanto, foi em 1959 que o físico norte-americano Richard Feynman descreveu em sua famosa palestra intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (FEYNMAN, 1959), pela primeira vez, a possibilidade da manipulação a nível molecular e a partir do que, passou a ser conhecido como o pai da nanotecnologia. Por outro lado, partículas em tamanhos nanométricos já eram utilizadas há milhares de anos. Por exemplo, o efeito ótico causado pelas nanopartículas de ouro e prata presente no cálice de Licurgo, conforme representado na Figura 2, parece verde quando a luz é refletida e muda de coloração para vermelho quando a luz é transmitida, remonta ao final do século IV d.C. (HAIDER; HAIDER; MEHDE, 2018).

Figura 2: Cena da vida do rei Licurgo da Trácia retratado na taça de mesmo nome. Nanopartículas de ouro e prata, misturadas no vidro, fica verde (esq.) quando a luz incidente é refletida e vermelha (dir.) quando a luz incidente é transmitida.



Fonte: The trustees of the British Museum/Art Resource, NY.

O tamanho de partícula possui um grau de importância significativa, pois define muitas das propriedades dos nanomateriais, no qual apresenta diferentes características entre materiais de mesma composição, de tamanhos *bulk*. A partir dessa ideia que a nanotecnologia vem para ser a tecnologia do futuro. Por exemplo, a cor natural dos materiais metálicos em seu estado puro como ouro (amarelo) e prata (tom cinzento) são modificados para outras cores conforme varia o tamanho de partículas (SKRABALAK et al., 2008), pois os elétrons presentes na superfície dos átomos de Au e Ag são excitados no momento que uma radiação eletromagnética penetra na partícula, e o comprimento de onda da radiação é equivalente ao tamanho da nanopartícula, gerando o “plasmon”. Essa penetração gera uma frequência de oscilação de elétrons interna na partícula que, ao alcançar a mesma frequência da radiação eletromagnética incidente, chega-se a condição de ressonância plasmônica de superfície (NOGUEZ, 2007). Quando este efeito é atingido, elétrons excitados pela radiação induz uma formação de momentos dipolos, e assim, uma força restauradora se instala para tentar compensá-lo, o que resulta na emissão de radiação ressonante (MULFINGER et al., 2007).

Uma razão desse comportamento que ocorre em nanopartículas e que não acontece em partículas de tamanho *bulk* devem-se a razão entre elevada área de superfície e o volume. Assim, os efeitos de superfície se tornam mais importantes conferindo características específicas, como encontrados em filmes compostos de fibras de nanotubos de carbono gerando propriedades superhidrofóbicos no material (YIN et al., 2019).

Quando as nanopartículas são reduzidas a tamanhos ainda menores, o movimento dos elétrons tendem a ficar mais limitados ao tal ponto que a energia quantizada é restringida a existir no interior do átomo em determinados raios a níveis subatômicos, conferindo-lhes efeito de confinamento quântico (SANDERS, 2019). Com este efeito, torna possível fabricar materiais com propriedades ópticas e elétricas ajustáveis para formar novos dispositivos eletrônicos (ROGERS; ADAMS; PENNATHUR, 2013), como na criação de LED's de nanopartículas de CdSe (<~2 nm) com emissão de diferentes cores fluorescentes dependentes ao diâmetro da nanopartícula (SADEGHI et al., 2019).

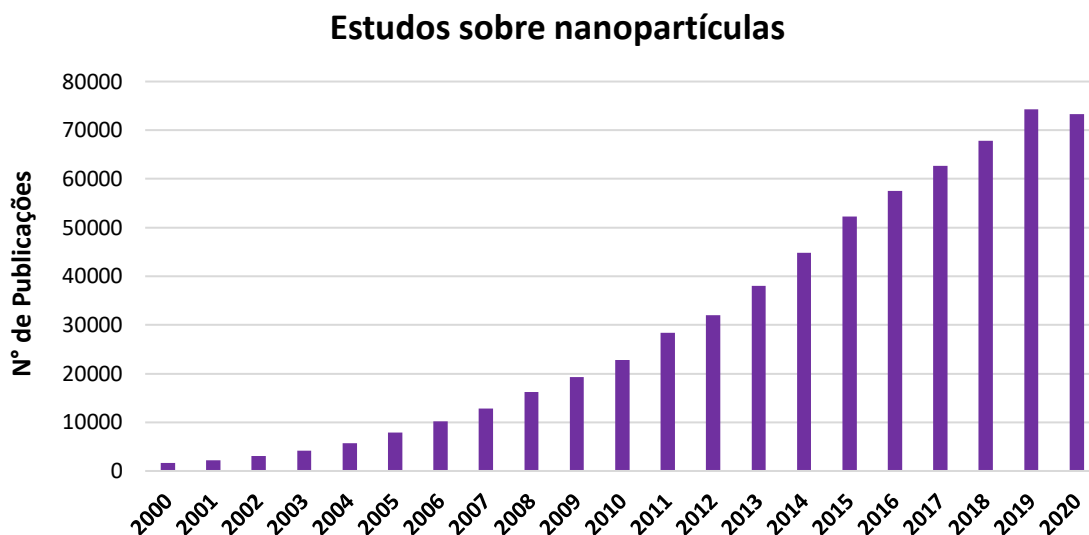
Para a obtenção de nanomateriais existem duas abordagens principais para os métodos de fabricação. A primeira delas refere-se a técnica *top-down* (“de cima para baixo”) na qual envolve a formação direcionada de uma porção maior de um material até reduzi-lo a dimensão nanométrica, através de controle dos parâmetros experimentais externos e utilização de maquinários sofisticados (BISWAS et al., 2012). A técnica permite níveis de miniaturização elevados, maior precisão e reprodutibilidade com auto rendimento de formação de nanopartículas, no entanto, exige um custo elevado para sua execução devido aos equipamentos específicos, capacidade limite para atingir a tridimensionalidade nanométrica e eficiência limitada ao seu tamanho (SMITH et al., 2011).

A segunda forma caracteriza-se pela técnica *bottom-up* (“de baixo para cima”), onde nanomateriais são formadas a partir da junção de átomos e moléculas individuais para formar um nanomaterial. Esse tipo de abordagem está relacionado com processos de auto montagem, possibilitando a geração de novos materiais multifuncionais, com maiores chances de produzir nanopartículas com menos defeitos e de baixo custo. Porém, alguns pontos devem ser avaliados pois necessitam de preparação da superfície e o condicionamento para a deposição controlada dos átomos, o controle de impurezas e uniformidade do local, além da pureza dos reagentes (BISWAS et al., 2012). Técnicas que abordam esse segmento estão direcionadas as produções de nanopartículas por sínteses químicas (Sol-gel), deposição química por vapor (CVD), deposição de camada atômica etc.

De acordo com o gráfico do número de publicações científicas indexadas com o termo “*nanoparticles*” pesquisado na plataforma acadêmica *Web of Science*, como mostra a Figura 3, um número cada vez maior em estudos que envolvem nanomateriais. Além do mais, por serem constituídos de milhares de nanopartículas

de diferentes tamanhos, formas e estruturas, influenciam nas características intrínsecas às nanoestruturas, diferentemente dos materiais *bulk* que não apresentam as mesmas propriedades.

Figura 3: Artigos publicados sobre "*Nanoparticles*" nos últimos 20 anos.

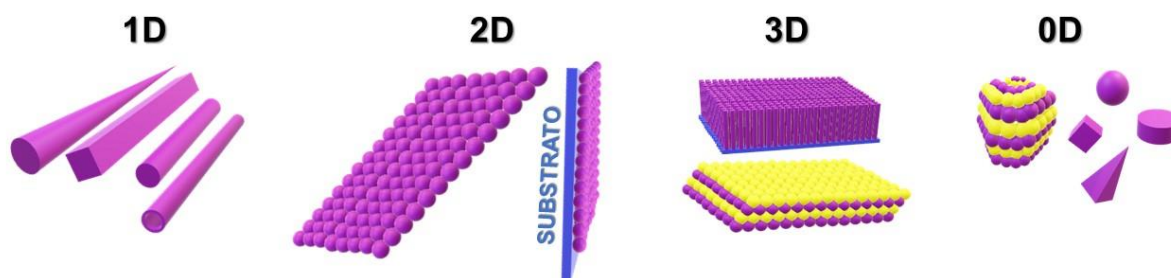


Fonte: Autor, 2020.

Nesse contexto, materiais em escala nanométrica são empregados dessa forma quando pelo menos uma de suas dimensões concentra-se na faixa 1 a 100 nm segundo a literatura:

- 1D – Materiais com elevada relação entre comprimento e diâmetro (CHEN et al., 2018): Nanotubos, nanofios, nanowhiskers, nanofibras, nanoroads etc (Figura 4).
- 2D – Materiais produzidos de um ou mais compostos de camadas finas que podem ter espessura nanométrica (ZHANG, 2015): Filmes, nanofolhas, nanorevestimento etc (Figura 4).
- 3D – Materiais que não estão confinados em nenhuma dimensão na nanoescala mas são compostos por nanomateriais (ZHAI; ZHOU, 2019): feixes de nanofios, multi-nanocamadas, buckybalss-multinocamadas etc (Figura 4).
- 0D – Materiais que possuem todas as dimensões na escala nano (ZHAI; ZHOU, 2019): nanopartículas, nanoesferas, nanoprismas, pontos quânticos, nanocápsulas (Figura 4).

Figura 4: Diferentes formas de nanoestruturas.



Fonte: Autor, 2020.

3.2. Óxido de zinco (ZnO)

Óxido de zinco, pertencente ao grupo de semicondutores do tipo n , é um composto inorgânico amplamente conhecido por suas propriedades ligadas ao gap de energia direta de 3,36 eV à temperatura ambiente e alta mobilidade de elétrons (GHAYEMPOUR; MONTAZER, 2017) o torna seu uso atrativo para aplicações na torna eletrônica, optoeletrônica e tecnologia laser. Essa capacidade atrelada a sua estrutura tetraédrica composta por inúmeras camadas de O_2 e Zn^{2+} empacotadas de perto e empilhadas alternadamente, na direção do eixo c com camadas adjacentes de O_2 e Zn^{2+} é o tipo mais comum de cristalização na forma hexagonal wurtzita (ZHANG, 2017), que concebe efeitos piezoelétricos e piroelétricos (WANG et al., 2004).

O ZnO na escala nanométrica fornece uma gama de estruturas variadas que podem vir sob formas 1D: fitas, hélices, agulhas, molas, pentes, nanotubos, *nanorings*, *nanoroads*, *nanowires*, etc. Formas 2D: placas, pastilhas, folhas, etc. Formas 3D: *nanoflowers*. E formas 0D: nanopartículas, nanoesferas, nanoprismas e pontos quânticos.

Metodologias de obtenção de ZnO também são abordadas por método *top-down*: *ball milling* (SHARMA; PANDE; SWAMINATHAN, 2017), deposição de camada atômico (SULTAN et al., 2011), gravura química úmido (QIN et al., 2011), litografia (PARK et al., 2013) e por método *bottom up*: deposição eletroquímico (CHANG; CAO; ZENG, 2009), mecanoquímico (AO et al., 2006), sonoquímico (ZAK et al., 2013), ultrassom (AZIZIAN-KALANDARAGH; KHODAYARI; BEHBOUDNIA, 2009), irradiação de micro-ondas (HAMEDANI; FARZANEH, 2006), hidrotermal (MADATHIL; VANAJA; JAYARAJ, 2007), solvotérmico (TALEBIAN; AMININEZHAD; DOUDI, 2013), sol-gel (RISTIĆ et al., 2005). Quando se utiliza reagentes não tóxicos e seguros ao meio

ambiente, a síntese verde também é uma abordagem interessante na obtenção de nanopartículas de ZnO (JALAL et al., 2010; RAMESH; ANBUVANNAN; VIRUTHAGIRI, 2015; SANGEETHA; RAJESHWARI; VENCKATESH, 2011).

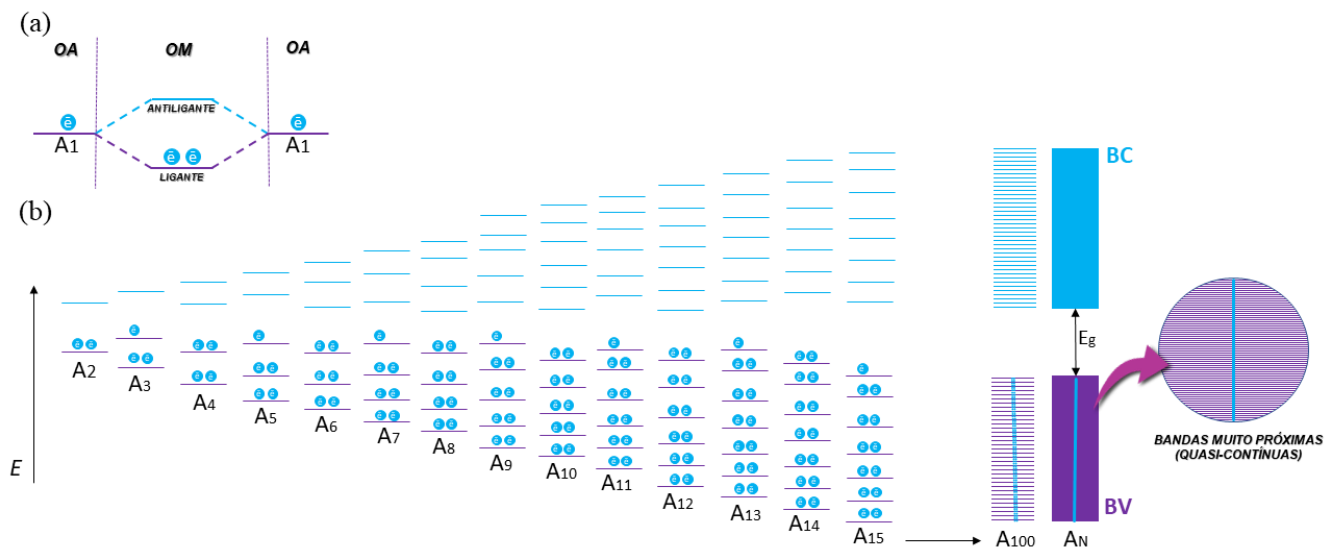
Quando os tamanhos das nanopartículas de ZnO diminuem nas três dimensões, chegando próximos ao raio de Bohr, maior é o confinamento quântico do material, o que confere estados eletrônicos semelhantes ao de átomos, ou seja, as partículas do material, que se assemelhando ao átomo, possuem seus elétrons com energia quantizada em valores discretos, causando um aumento do *gap* de energia. Por essa razão são chamados de pontos quânticos.

A palavra quântico (do latim *quantum*), que significa “quantidade”, caracteriza-se pelo fato de que a energia de um elétron só pode assumir níveis discretos, ou seja, ela só pode ser absorvida ou emitida a uma quantidade específica. Por exemplo, fazendo uma analogia com modelo atômico de Bohr para o elemento hidrogênio em seu estado fundamental, o elétron circunda ($n = 1$) o núcleo ao valor de $-13,6\text{eV}$, podendo saltar para o nível seguinte ($n = 2$) de $-3,4\text{eV}$ quando excitado. No entanto, jamais possuirá valores energéticos intermediários entre $-13,6\text{ eV}$ e $-3,4\text{ eV}$ que promova esse processo, pois o elétron atingirá todos os valores possíveis dentro deste intervalo, chamado de valores proibidos. Logo, este elétron não pode transitar entre os valores proibidos, somente transferir-se para orbitais quando absorve uma quantidade de energia exata, procedimento pelo qual o elétron está quantizado.

Quando um átomo se liga a outro, uma sobreposição de seus orbitais atômicos (AO) origina um orbital molecular (OM) com mais energia e menor densidade eletrônica (antiligante) e um orbital molecular (OM) de menor energia e maior densidade eletrônica (ligante), como demonstra esquema da Figura 5 (a). Porém, no sólido cristalino cuja sua estrutura é constituída por milhares de partículas organizadas, um conjunto de orbitais não-degenerados é produzido pela interferência de onda do orbital molecular de n átomos, o que leva a níveis de energia quase contínuas a ficarem muito próximas umas das outras, de modo a resultar na obtenção da banda de energia (BACCARO; GUTZ, 2018). Como os subníveis dos orbitais d dos átomos são mais energéticos que os orbitais p , que por sua vez, são mais energéticos que os orbitais s , uma região vazia entre as bandas de cada subnível é formada, chamada de banda proibida, representada por E_g (gap de energia), na qual, seu comprimento equivale a distância entre a banda de condução e a banda de valência. Logo, o conjunto de orbitais de menor probabilidade de elétrons presentes estão na

banda de condução (BC) acima da E_g , enquanto que o conjunto de níveis de energia que apresenta uma densidade maior de elétrons estão na banda de valência (BV), abaixo da E_g (BACCARO; GUTZ, 2018), esquema da Figura 5 (b).

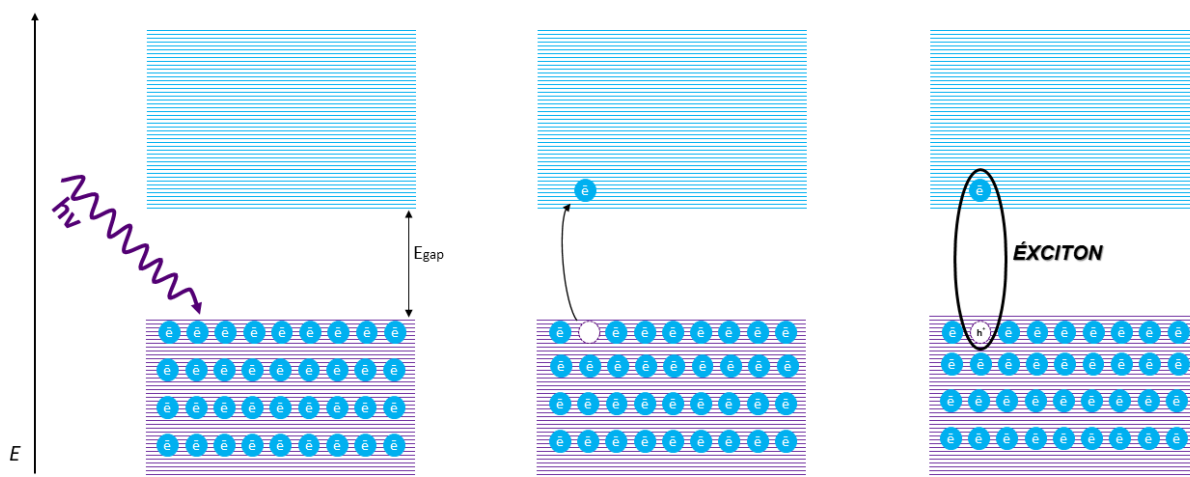
Figura 5: (a) Teoria dos orbitais atômicos e moleculares em dois átomos e (b) n átomos para semicondutores



Fonte: Autor, 2020.

Embora os semicondutores intrínsecos não apresentem impurezas na sua rede cristalina (ex: os dopantes) por possuírem uma E_g relativamente maior em relação aos materiais condutores e menor que os materiais isolantes, a diferença entre a BV e BC aumenta ainda mais à medida que se reduz o tamanho de suas partículas a valores menores que 10 nm (LIN et al., 2005). Nestas circunstâncias, quando uma radiação eletromagnética incide sobre o composto, a partir de um comprimento de onda coincidente com seu espectro de absorção, o elétron (\bar{e}) é quantizado e desloca-se para a banda de condução, gerando uma "lacuna" (h^+) na camada de valência, conforme representado no esquema da Figura 6. Esse par (\bar{e}/h^+) formado chamado de éxciton permanece confinado em todas as dimensões da nanoestrutura (efeito de confinamento quântico). Por isso, são considerados como átomos artificiais (AUSTING et al., 1998) pois a energia de quantização dos elétrons é discreta, tal qual é para o átomo.

Figura 6: Esquema de formação de éxciton de nanopartículas de ZnO.



Fonte: Adaptado de (TIAN; CAO, 2013).

Devido as dimensões dos PQZnO não ultrapassarem alguns nanômetros de diâmetro, o efeito de confinamento quântico permite manter a ligação de éxciton por um período de tempo maior do que em tamanhos superiores, o que, nessas condições, geram propriedades ópticas e eletrônicas excepcionais para, por exemplo, o campo eletrônico na formação de LED (KARATUM et al., 2019), as células fotovoltaicas (FLORES-PACHECO; MONTES-BOJÓRQUEZ; AYÓN, 2019), os sensor (RATAN et al., 2019), os biomarcador (PARK et al., 2019) e para a degradação de compostos orgânicos por fotocatalise (KHAN et al., 2014).

3.3. Processo oxidativo avançado

A geração e o destino dos resíduos resultantes das atividades domiciliares, urbanas e industriais é um dos principais problemas ambientais identificados nos pequenos, médios e principalmente nos grandes centros urbanos. Esses resíduos, quando não gerenciados regularmente, passam a ser uma ameaça à saúde pública e principalmente aos recursos naturais (LIN et al., 2014). Isso levou ao desenvolvimento de alternativas que visam o manejo adequado da poluição causada por redes de esgoto domésticos e industriais. Uma delas baseia-se nos processos oxidativos avançados (POA's) no tratamento de efluentes.

Processo oxidativo avançado (POA's) são, por definição, os processos baseados na formação de espécies altamente reativa como, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons hidroxila (OH^*), capazes de promover mecanismos de mineralização parcial ou total de compostos orgânicos poluentes (GUSAIN et al., 2019), além de servir como um importante agente biocida contra patógenos presentes na água (JIN et al., 2019; RAJA et al., 2018).

Os POA's são definidos em processos homogêneos, os POA's ocorrem em uma única fase, sem a presença de catalisadores sólidos, enquanto no processo heterogêneo, há a presença de catalisadores sólidos em sistema polifásico que aumentam a velocidade de reação de degradação de poluentes.

Em sistemas heterogêneos, os semicondutores expostos a luz solar ou luz artificial absorvem fótons de energia capazes de produzir transportadores de cargas, em contato com moléculas de oxigênio e geram espécies que reagem fortemente com moléculas orgânicas, representadas por RH, RX e X_2X , através de três mecanismos básicos, como sugere a literatura (MORAIS, 2005):

- Remoção de hidrogênio: ($\text{OH}^* + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}.$);
- Transferência de elétrons: ($\text{OH}^* + \text{RX} \rightarrow \text{HO}^- + \text{XR}.$);
- Adição de radical a uma ligação insaturada: ($\text{OH}^* + \text{PhX} \rightarrow \text{OHPhX}^*$).

Entre os semicondutores, o ZnO é conhecido como um dos materiais que apresentam bom desempenho na degradação de contaminantes devido a sua alta fotossensibilidade, estabilidade e alto valor de E_g (LEE et al., 2016). Embora esteja limitado à região de luz visível, o ZnO possui uma capacidade de absorver uma ampla faixa do espectro solar, superior até para outros óxidos metálicos sob certas condições, como o TiO_2 (SAKTHIVEL et al., 2003). Neste sentido a literatura relata, por exemplo, a degradação completa do corante ácido aniônico AR18 usando micropartículas de ZnO (SOBANA; SWAMINATHAN, 2007). Também, que nanopartículas de ZnO sintetizadas via sol-gel alcançaram uma atividade fotocatalítica maior contra o corante azul (BALCHA; YADAV; DEY, 2016). Da mesma forma que partículas de ZnO promoveram, também, a degradação total dos fármacos amoxicilina, ampicilina, cloxacilina sob irradiação UV (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010), processo análogo também ocorreram para os fármacos tetraciclina (PALOMINOS et al., 2009) e penicilina (CHAVOSHAN; KHODADADI; NASSEH,

2020). E compostos fenólicos foram degradados à 100% por meio da aplicação de nanopartículas de ZnO (JAAFAR et al., 2020).

A implementação de pesticidas, inseticidas e fungicidas, na agricultura visa a saúde geral das plantas e aumentar o seu rendimento, no entanto, a composição desses produtos químicos apresentam substâncias que causam toxicidade aguda em organismos terrestres e aquáticos (BELDEN et al., 2010; SABRA; MEHANA, 2015). Com base nessa premissa, partículas de ZnO foram sintetizadas e direcionadas a atividade fotocatalítica, degradando compostos como 2-fenilfenol, diazinon, diclorvos, dimethoato, atrazina (DANESHVAR et al., 2007; EVGENIDOU; FYTIANOS; POULIOS, 2005a, 2005b; KHODJA et al., 2001; LACKHOFF; NIESSNER, 2002).

Apesar do grande interesse na aplicação de nanopartículas de ZnO em sistemas heterogêneos de POA's, suas características trazem consigo desvantagens que devem ser consideradas quando utilizados em suspensão no efluente a ser tratado. Com o passar do tempo, as nanopartículas de ZnO possuem uma significativa taxa de recombinação dos seus pares foto gerados (e^-/h^+), fazendo com que haja diminuição na sua atividade fotocatalítica (LEE et al., 2016). Além do mais, sua dimensão nanométrica limita a completa recuperação do material pós tratamento e isso pode trazer riscos para o ecossistema (MA; WILLIAMS; DIAMOND, 2013), pois o semicondutor pode sofrer fotocorrosão influenciado pela irradiação ultravioleta (BAI et al., 2013), dessa forma, o ZnO é dissolvido e o oxigênio da estrutura policristalina atua como sequestrante de elétrons, produzindo cátions Zn^{2+} difundidos para o efluente que, em determinadas concentrações, são tóxicos para os organismos, conforme relatado na literatura (BELLANGER et al., 2015).

Com base nessa premissa, foram propostas alternativas que impeçam a suspensão de nanopartículas sem prejudicar os processos de fotodegradação dos poluentes. Dentre elas, a imobilização dessas partículas em materiais de maior porte formando um novo tipo de material nanocompósito. Esses híbridos são formados a partir da união de dois ou mais componentes que podem ser de natureza orgânica/orgânica, inorgânica/inorgânica e inorgânica/orgânica, sendo esta última, tal como acontece nos compósitos, a fase contínua (matriz) envolve um meio disperso (resina). Pode-se, então, utilizar um substrato polimérico com a implementação de nanoestruturas de ZnO, o que permite novas propriedades ao material como antibacteriano (QIU et al., 2019), produto para armazenamento de alimento (KUMAR et al., 2019), anti-incrustação (MOOSS et al., 2019), dielétrica (MOUSAVI; SAJAD;

MAJLESARA, 2019), ópticas (VISWANATH et al., 2019) e significativa estabilidade térmica (DJAHNIT et al., 2019). No entanto, há poucos relatos sobre ZnO nanoestruturado correlacionados a matrizes poliméricas associadas no processo fotocatalítico.

Um nanocompósito à base de fibras de algodão foi desenvolvido utilizando nanopartículas de ZnO pela técnica de *spin coating*. (SHABAN; ABDALLAH; KHALEK, 2016) demonstraram que, embora a eficiência fotocatalítica das nanopartículas de ZnO suspensas em água degradou 92,7% do corante laranja de metila após exposição de 7 horas à radiação solar, o algodão carregado com nanopartículas decompôs eficientemente 73% do corante sob mesmas circunstâncias de ensaio. Similarmente, (PAL; MONDAL; MAITY, 2018) comprovaram a degradação eficiente do corante azul de metileno na presença de tecido de algodão funcionalizado com nanopartículas de ZnO sob luz solar. Observa-se que o azul de metileno é um dos produtos comumente utilizados nos ensaios fotocatalíticos e com isso, (FRUNZA et al., 2018) demonstraram a descoloração do corante sob radiação ultravioleta a partir da utilização de nanopartículas de ZnO e de TiO₂ depositados em tecido de polímero natural da lã. Não somente corante, mas (DI MAURO et al., 2017) relataram a incorporação de nanopartículas de ZnO na matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) onde a membrana apresentou uma notável degradação de fenol em solução aquosa sob irradiação de luz UV.

Além do nanocompósito possibilitar a retenção das nanopartículas, o material tem a frente um importante fator na redução de custo de implementação da tecnologia devido a capacidade de reutilização, ou seja, é possível que o mesmo material consiga passar por mais de um processo fotocatalítico, sem a necessidade de repor um novo. Em substrato sintético, (SUDRAJAT, 2018) impregnou nanopartículas de ZnO em tecido de resíduo de poliéster via imersão, como resultado, obteve uma eficiência fotocatalítica de degradar 94.7% de azul de metileno, tanto sob luz visível quanto sob luz ultra violeta. Não obstante, o material obteve a mesma performance fotocatalítico por mais seis ciclos de reuso. Um estudo comparativo envolvendo a matriz fluoropolímero poli(vinilidene difluoreto)-co-trifluoroetileno (P(VDF-TrFE) foi conduzido por (TEIXEIRA et al., 2016), onde o revestimento em diferentes proporções de TiO₂ exibiu uma eficiência fotocatalítica para o azul de metileno, semelhante às nanopartículas de ZnO que obteve uma leve redução na atividade fotocatalítica após três ciclos.

3.4. Fibras têxteis

Polímeros são definidos por longas cadeias de moléculas (macromoléculas) constituídas por unidades estruturais que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia (monômero), estruturalmente, a partir de milhares de milhões de átomos de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos) ligados entre si por ligações interatômicas covalentes, que os configuram como materiais com alto peso molecular (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

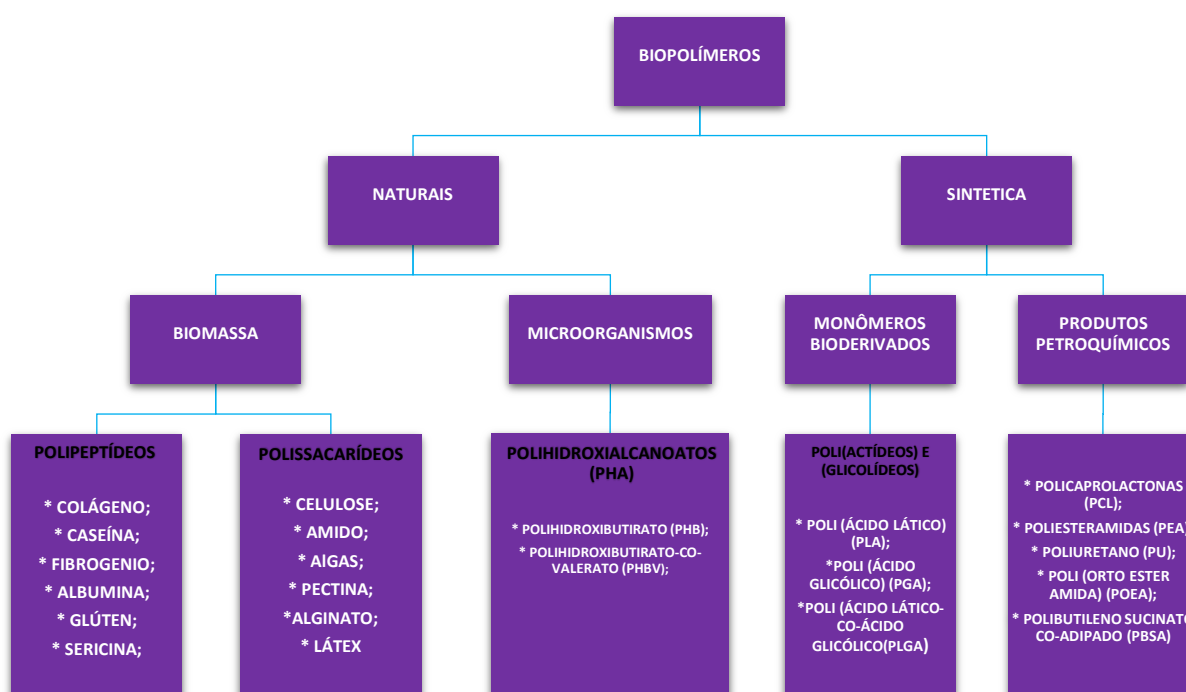
Materiais poliméricos são comumente subdividido em duas categorias em resposta ao comportamento frente as propriedades térmicas. A primeira categoria refere-se aos polímeros termoplásticos que possuem a capacidade de amolecer e solidificar-se reversivelmente ao alterar sua temperatura, ou seja, podem ser reutilizados para a fabricação de outros produtos nos quais foram destinados para o seu uso por meio de reciclagem. Poliamida (PA6), poliestireno (PS), poli(etileno tereftalato) (PET), polietileno e polipropileno (PP) são os quatro materiais mais importantes deste conjunto (JUSTER; VAN DER AAR; DE BROUWER, 2019). A segunda categoria refere-se a polímeros termofixos ou termorrígidos, que se tornam rígidos permanentemente durante sua formação e não amolecem sob aquecimento, por tanto, não podem ser reprocessados. Nesta categoria estão incluídos o epóxi, poliuretano (PU), borrachas vulcanizadas, resinas fenólicas etc (VENGATESAN; VARGHESE; MITTAL, 2018).

Pelo caráter inerte de plásticos, a maioria dos produtos à base de polímeros sintéticos passam por um processo natural lento de decomposição para formar unidade menores como fonte de carbono para energia e crescimento de microorganismos (SHARMA et al., 2015). Por exemplo, os polímeros como o polietileno e o polipropileno possuem um tempo de 500 a 1000 anos para se degradar na natureza (MWAURA et al., 2006). E se tratando de polímeros termofixos, o problema é ainda maior devido a incapacidade de sua reutilização, acarretando no acúmulo cada vez maior de poluição substancial dos ecossistemas terrestres e aquáticos (HEIDBREDEDER et al., 2019).

Uma alternativa seria o uso de polímeros biodegradáveis por constituírem-se de base biológica, com baixa exigência na utilização de petróleo e menor quantidade de gases emitidos de efeito estufa na produção (PADINJAKKARA et al., 2018). Nesse

sentido, estes polímeros vêm ganhando atenção devido a questões de sustentabilidade ao descarte ambientalmente amigável (GEORGE; SHAH; SHRIVASTAV, 2019). Polímeros como polihidroxialcanoato (PHA), policaprolactona (PCL), poliésteramida (PEA) e outros, têm aplicações em sua maioria na área biomédica como fios de sutura (PRASAD; KANDASUBRAMANIAN, 2019), implantes (HASSLER; BORETIUS; STIEGLITZ, 2011), de enxertos cirúrgicos (GORGIEVA et al., 2018), área farmacêutica (WRÓBLEWSKA-KREPSZTUL et al., 2019), conservação de alimentos (BADAWY; RABEA, 2018) e na agricultura (JOGAIAH, 2011). Os biopolímeros podem ser identificados de diferentes maneiras, com base na degradabilidade, na fonte e nas formas de obtenção. A gama de biopolímeros ambientalmente degradáveis pode ser visualizada na Figura 7.

Figura 7: Fluxograma de diferentes tipos de biopolímeros



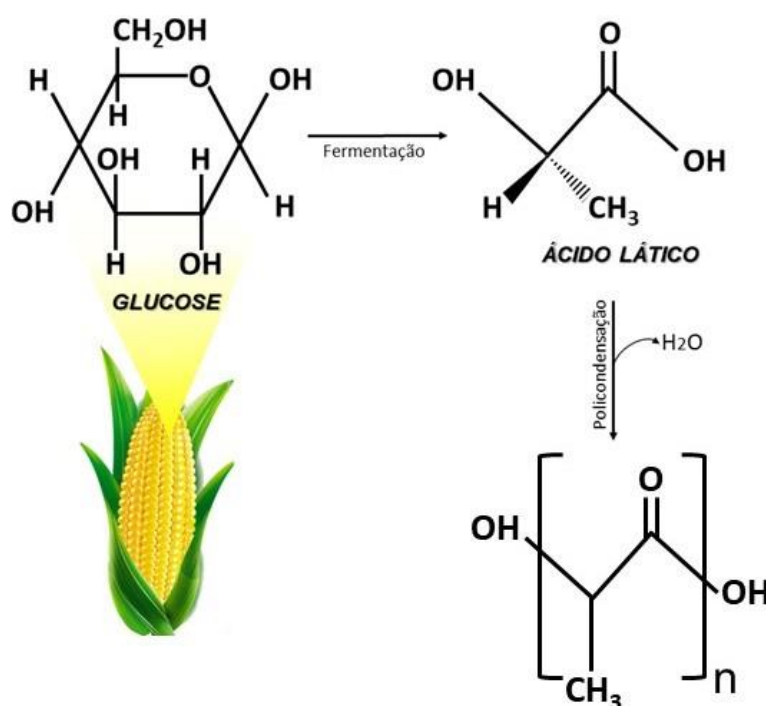
Fonte: Adaptado de (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015)

3.5. Poli (ácido láctico)

O poliácido láctico (PLA) é um polímero termoplástico renovável, biodegradável e amplamente utilizado em trabalhos de pesquisas como alternativa para substituição

de polímeros sintéticos. A estrutura polimérica do PLA, conforme representado no fluxograma de formação do PLA na Figura 8, análoga a um poliéster alifático linear é composta por dois isômeros quirais, D-ácido lático e L-ácido lático. Este último, presente em maior quantidade (VINK et al., 2003), é um polímero resultante da junção de monômeros do ácido lático, o qual é gerado a partir da fermentação dos carboidratos comumente encontrado em vegetais (arroz, beterraba, trigo, etc.), mas principalmente, no milho, por bactérias homoláticas, sendo esta, a forma mais comercialmente produzida do mundo,.

Figura 8: Fluxograma de formação do PLA.



Fonte: Autor, 2020.

Por ser derivado de recursos renováveis, o PLA é degradável por hidrólise de suas ligações éster, sem a necessidade de utilizar enzimas que potencialize o processo (HARTMANN, 1998). Esta capacidade torna o PLA biodegradável, reciclável, além deste ser um material biocompatível por não apresentar perigo tóxico em tecidos de organismos vivos, incluindo o corpo humano (RAMOT et al., 2016). Portanto, seu uso é frequentemente relacionado na biomedicina compondo fios de sutura (HU; HUANG, 2010), *scaffolds* (KUMBAR et al., 2008), sistema de entrega de fármacos (DEV et al., 2010) e outras áreas na produção de reforço pa nanocompósito

(CHANG; AN; SUR, 2002), embalagens de alimentos (GU et al., 2013), filmes (OU; CAKMAK, 2008) e fibras têxteis (GUPTA; REVAGADE; HILBORN, 2007).

3.6. Acabamento têxtil

O emprego de substratos têxteis (fios, fibra, malha, tecido) multifuncionais a partir do revestimento de nanopartículas de ZnO vem sendo foco de alguns estudos perante as propriedades ligadas a semicondutores. Em virtude de suas propriedades ópticas e elétricas intrínsecas do ZnO, o nanocompósito torna-se seu uso promissor em diferentes aplicações. Dentre elas, tecidos *self cleaning* permitem que sua superfície na possibilidade de contato com impurezas (chá, óleo, vinho, resíduos de fumaça, manchas) permaneça limpo e seco, sem a necessidade de lavar (GUPTA; GULRAJANI, 2014). Uma superfície autolimpante pode ser criada pelo mecanismo da superhidrofobicidade, Figura 9 (a), caracterizada pela energia de superfície extremamente baixa e níveis elevados de rugosidade (YANG; TARTAGLINO; PERSSON, 2006, PARK; PARK; KIM, 2014) resultam no ângulo de contato da água (*Water Contact Angle – WCA*) $WCA > 150^\circ$ (GOLOVIN et al., 2017), assim, a sujidade não penetra no tecido de onde, instantaneamente, é retirada em água corrente. (XU et al., 2010) promoveu *nanoroads* de ZnO em superfície de tecido de algodão, apresentando superhidrofobicidade a água através de medidas de $WCA = 153^\circ$. Já (WANG et al., 2011) revestiu *nanoroads* ZnO/SiO₂ em tecido de algodão com $WCA = 150.1^\circ$.

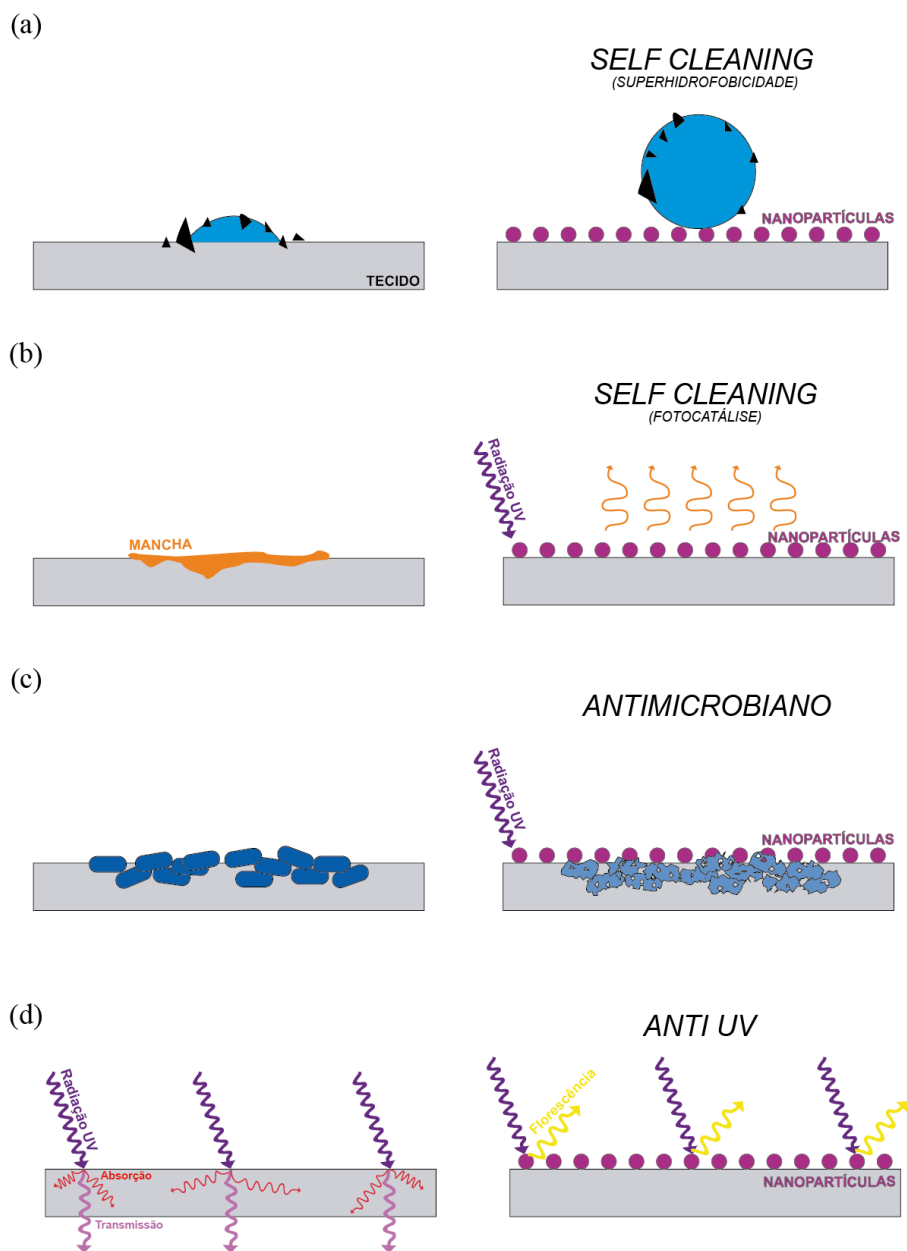
Além da superhidrofobicidade, tecido autolimpante pode ser adquirido, também, através de revestimentos que permitem a fotocatalise de moléculas orgânicas sob exposição a luz UV, Figura 9 (b), sem a necessidade de água, de alta temperatura, de energia e geração de resíduos (JIANG et al., 2019). Catalisadores impregnados em superfícies têxteis, quando irradiados com radiação UV visível, resulta na formação de éxcitons na camada externa de sua estrutura, reagindo com o oxigênio do meio e assim, gerando espécies reativas de oxigênio (ROS) que degradam moléculas orgânicas em contato com nanocompósitos (KHAN et al., 2018).

O mesmo mecanismo para tecidos autolimpantes pelo processo fotocatalítico permite também a presença de atividade antimicrobiana, como demonstrado na Figura 9 (c). A formação de ROS como inibidor de crescimento bacteriano é amplamente aceitos dos trabalhos de pesquisa pois, elétrons reagem na presença do

oxigênio do meio obtendo H_2O_2 enquanto que cátions (h^+) ioniza a molécula de água para gerar radicais livres OH^* que rompem facilmente a membrana plasmática e causar estresse oxidativo aos componentes celular (SEIL; WEBSTER, 2012). (DASARI; PATHAKOTI; HWANG, 2013) reportaram que sob condições de luz UV houve uma maior formação de ROS, elevando os níveis de toxicidade de nanopartículas de ZnO para células de *E. coli*, diferentemente a níveis menores na ausência de luz. Da mesma forma, (RAGHUPATHI; KOODALI; MANNA, 2011) verificaram que houve uma redução maior na viabilidade celular nas colônias de *S. aureus* irradiadas com luz UV contendo nanopartículas de ZnO em comparação com bactérias irradiadas sem as nanopartículas.

Além do mais, as propriedades ópticas das nanoestruturas do ZnO os tornam excelentes bloqueadores de UV, tanto na região do UV-A quanto na região do UV-B do espectro eletromagnético, como apresentado no esquema da Figura 9 (d) (WANG et al., 2011). Por isso, sua implementação em tecidos possibilita um novo produto eficaz para minimizar os efeitos prejudiciais a exposição solar ocasiona a saúde humana (EL GHISSASSI et al., 2009; MATSUMURA; ANANTHASWAMY, 2004). Por exemplo, (ROMÁN et al., 2019) funcionalizaram tecido celulósico com nanopartículas de zinco *in situ*, resultando no acabamento eficiente à proteção UV. Mesmo resultado encontrado para tecidos de algodão funcionalizados com nanopartículas de zinco via spray, mesmo após 50 ciclos de lavagem (PRASAD et al., 2016).

Figura 9: Representação gráfica de mecanismos (esquerda) de tecidos não tratados e (direita) de diferentes funcionalidades a tecidos revestidos com nanopartículas de ZnO. (a) *Self cleaning* (superhidrofobicidade), (b) *Self cleaning* (fotocatálise), (c) antimicrobina e (d) antiUV.



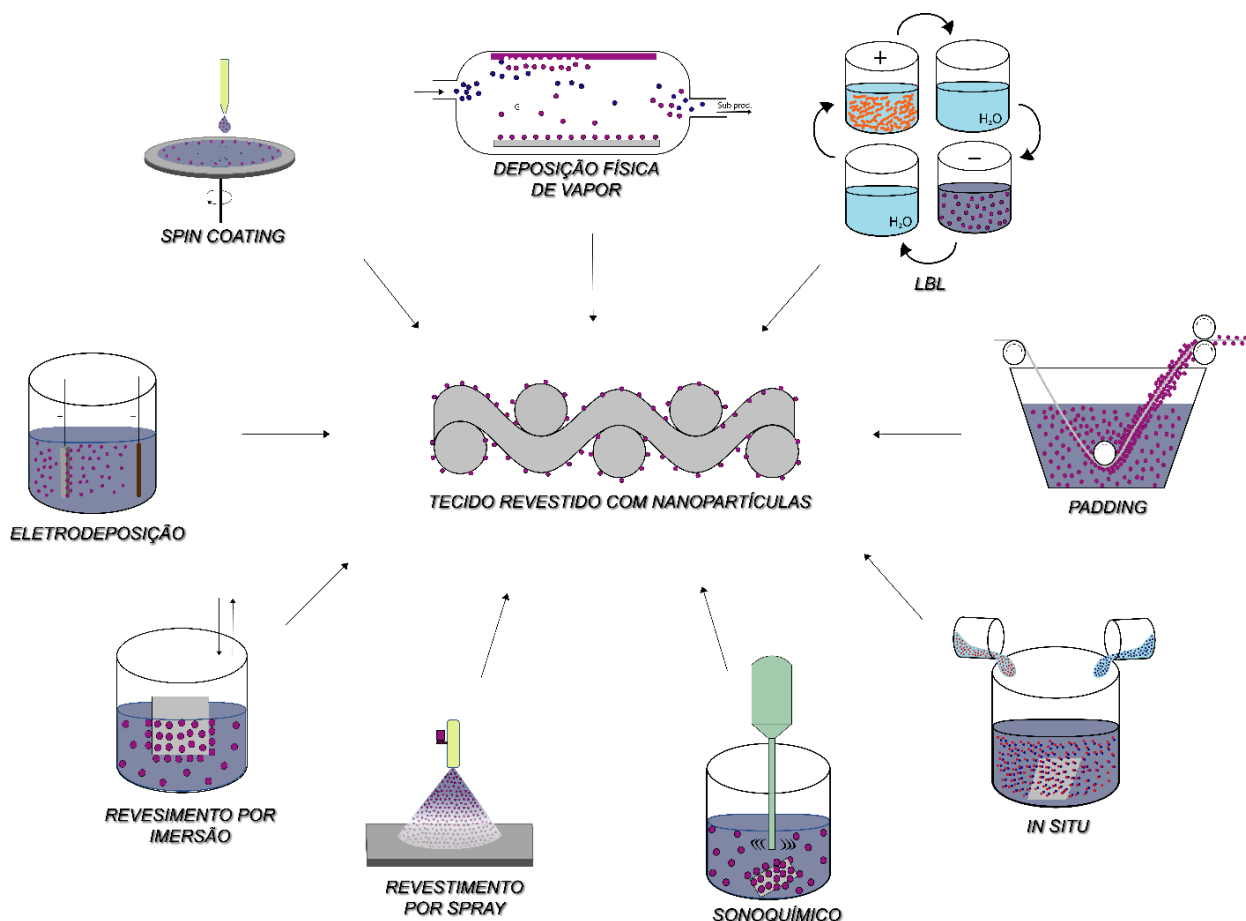
Fonte: Autor, 2020.

Também existem outras funções proporcionadas aos materiais têxteis pela presença das nanoestruturas de ZnO, como retardamento de chama (SAMANTA et al., 2019), na degradação de efluentes (SUDRAJAT, 2018), condutividade elétrica

(ZHANG; CHEN; GUO, 2019) e controle de temperatura (ASHRAF et al., 2017). Todas essas aplicações só são disponíveis quando substratos são revestidos com nanomateriais que visam proporcionar funções a polímeros. Por isso, a afinidade química entre as cargas das nanopartículas e a matriz é um aspecto importante para se considerar, sendo, então, melhorada através da modificação química de superfície.

Existem vários procedimentos para o revestimento de substratos têxteis com nanopartículas de ZnO para preparação de materiais funcionais. Entre eles, revestimento por imersão (*dip coating*) (REN et al., 2018), calandragem (*padding*) (PATIL et al., 2019), *in situ* (SALAT et al., 2018), eletrodeposição (LOEWENSTEIN et al., 2008), *spray coating* (CHENG et al., 2018), *layer-by-layer* (UĞUR et al., 2010), sonoquímico (PETKOVA et al., 2014) e deposição física de vapor (LI et al., 2007), como representados na Figura 9, podem ser utilizados.

Figura 10: Métodos de impregnação de nanopartículas de ZnO em tecidos.



Fonte: Autor, 2020.

Pré tratamento plasmático em tecido de seda foi responsável por aderir nanopartículas de ZnO mostrando-se, o produto final, um nanocompósito com excelente atividade antibacteriano contra *Escherichia coli* (RANI; SARMA; SARMA, 2019). Em outro estudo, nanocompósito formado por tecido de PET/NPZnO multifuncional alcançou propriedades anti-UV e autolimpante com durabilidade de 40 lavagens (WANG et al., 2019), enquanto que tecido de algodão/PDMS multifuncional modificado com nanopartículas de ZnO demonstrou propriedade fotocatalítica sob luz UV (YANG et al., 2019).

Embora a multifuncionalidade de nanocompósitos seja viável na presença do nanocatalisador inorgânico imobilizado, tal característica exige que modificações estruturais superficiais tornem o polímero apto a ancoragem de nanopartículas, além do mais, a ausência de grupos de cadeias laterais reativas torna o PLA quimicamente inerte (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010), por isso, tratamento plasmático (REZAEI et al., 2018), fotoenxerto (BAE et al., 2010), química úmida (YANG et al., 2003), aditivos migratórios (KISS; BERTÓTI; VARGHA-BUTLER, 2002), *dip coating* (BATAKLIEV et al., 2019) são alternativas utilizadas como agentes modificadores de superfície do PLA.

O método via química úmida é uma alternativa que possibilita a adsorção de partículas na superfície do polímero através de revestimento em solução de compostos que criam grupos funcionais reativos, como hidroxilas (-OH), carboxilas (-COOH) e ésteres (-COO) (WANG; CUI; BEI, 2005). Dentro de diversas técnicas por método de química úmida, *layer-by-layer* (LBL) é uma rota eficaz, versátil e prática, que promove a deposição de multicamadas nanométrico na superfície de substratos pelo controle de parâmetros números de ciclos, tempo de imersão e pH dos polieletrólitos (RICHARDSON et al., 2016). A ação do LBL só é garantida quando ocorre interação entre camadas de cargas opostas seguindo uma sequência pré-determinada. Devido a versatilidade, a técnica de LBL vem sendo implementada em diversas aplicações encontradas em membranas, materiais biomédicas, em sensores de compostos gasosos, sistema de entrega de fármacos, células solares (LIANG et al., 2003; TANG et al., 2006; JI et al., 2010; ANTIPINA; SUKHORUKOV, 2011; SU et al., 2012) entre outras. A literatura (ZHU et al., 2003) descreve a melhoria da citocompatibilidade do PLA com células que revestem os vasos sanguíneo humano modificando a superfície do polímero via LBL. Outros investigadores imobilizaram

filmes de alginato/PEI adsorvidos em PLA modificado por LBL (GU et al., 2013). Contudo, não há na literatura estudos que envolvem a formação de híbridos de matriz de fibras de PLA nanorevestidas com tamanhos de partículas à essa magnitude quântica.

Neste estudo, deu-se ênfase a síntese de PQZnO via precipitação, uma reação em meio etanólico homogêneo que desestabiliza o meio de forma controlada para formar nanopartículas de ZnO. Em seguida, PQZnO foram imobilizados em tecido de malha de PLA através de revestimento por LBL, com o intuito de avaliar a eficiência fotocatalítica do nanocompósito perante o corante rodamina B.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

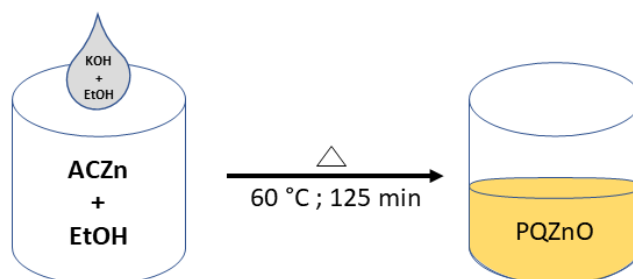
Neste capítulo serão descritos todos os procedimentos relacionados a execução experimental da obtenção dos PQZnO e da imobilização sobre o tecido de malha de PLA, incluindo os testes para avaliação da propriedade *self cleaning*, por fotodegradação do corante têxtil, seguido das principais caracterizações do material.

4.1. Reagentes e materiais

Todos os reagentes químicos utilizados no experimento foram obtidos a partir de fontes comerciais. Acetato de zinco dihidratado (ACZn) ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) (Isofar, 99%), hidróxido de potássio (KOH) (Dinâmica, 99%), álcool etílico (Dinâmica, 99.5%) e Poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDDACI).

4.2. Síntese de PQZnO

Para a obtenção de PQZnO, inicialmente, foi adotado o método *bottom-up* por via química de precipitação com base no trabalho proposto por (PACHOLSKI; KORNOWSKI; WELLER, 2002) com algumas modificações, no qual, soluções etanolicas de ACZn e KOH foram preparadas separadamente. Primeiro, 0,9800 g de ACZn é solubilizado em 42 ml de solvente etanol absoluto, enquanto que 0,4806 g de KOH foi diluído em 23 ml de etanol, por seguinte, ultrasonificado com o limpador ultrasonico modelo 40/3p da SACCH por 10 minutos. A solução de ACZn é posta sob agitação e aquecimento em agitador magnético modelo C-MAG HS 7 da marca IKA, a 60 °C e colocada um filme de PVC no béquer para evitar a transferência de massa de vapor do etanol, conforme representado no esquema da Figura 11. Após 30 minutos de agitação, a diluição de KOH é adicionada a primeira solução gota a gota. Finalizado a etapa anterior, a mistura é agitada por 135 minutos a uma temperatura de 60 °C. Após o processo de síntese, uma solução homogênea translúcida de PQZnO é formado.

Figura 11: Esquema de síntese de PQZnO

Fonte: Autor, 2020.

4.3. Pré-tratamento do substrato de PLA

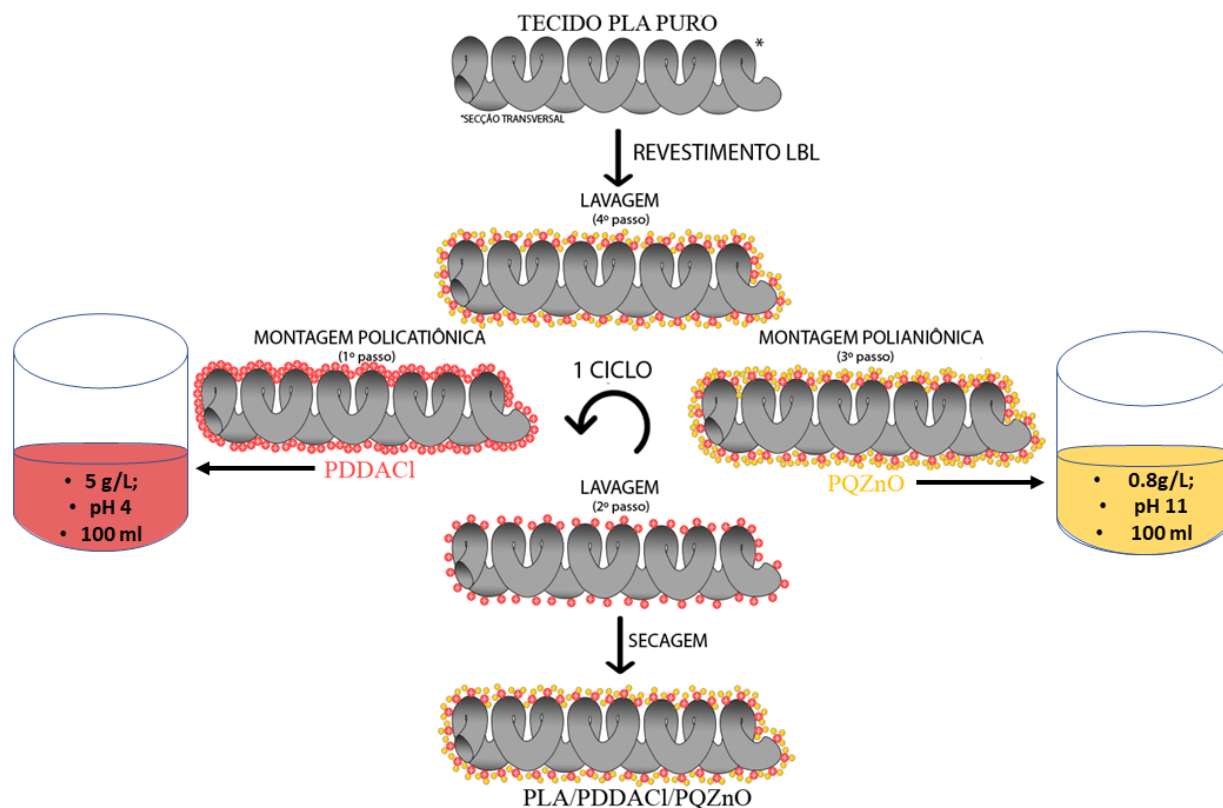
O tecido de estrutura em malha tipo Jersey de poliácido láctico (PLA) utilizado neste trabalho, apresentou espessura de 0,46 mm, densidade de 182 g.m^{-2} , diâmetro médio de fibra de $11,4 \text{ }\mu\text{m}$, fio 30 Ne e foi adquirido por meio de doação da Universidade do Minho, Portugal. Para que se evitar possíveis contaminações que pudessem comprometer as propriedades superficiais dos filamentos, o substrato foi lavado em solução aquosa com detergente não iônico 2 g.L^{-1} com razão de banho de 1:200, a temperatura de 50°C durante 40 minutos em banho maria. Em seguida, o tecido lavado foi seco ao ar em temperatura ambiente.

4.4. Revestimento de PQZnO em tecido PLA via LBL

O procedimento para fabricação do tecido revestido com PQZnO está representado no fluxograma da Figura 12 através de um equipamento de automontagem LBL. As amostras de PLA ($6 \times 6 \text{ cm}$) previamente lavadas foram ciclicamente imersas em uma solução aquosa de PDDACI a 5 g L^{-1} com pH 4 ajustado por solução de ácido acético (100 g L^{-1}) e dispersão aquosa de PQZnO a $0,8 \text{ g. L}^{-1}$ com pH 11 ajustado por solução de hidróxido de sódio (75 g. L^{-1}) durante 5 minutos cada passo. Depois de cada etapa de revestimento nos polieletrólitos, as amostras foram imersas em água deionizada por 2 minutos e secos em estufa a 70°C a 35 minutos. Neste trabalho, as amostras foram intituladas de acordo com o número de

ciclos de LBL, ou seja, as amostras em ZN1, ZN3, ZN5, ZN7 e ZN9 foram produzidas a partir de 1, 3, 5, 7 e 9 ciclos de revestimento LBL, respectivamente.

Figura 12: Fluxograma do processo de revestimento LBL



Fonte: Autor, 2020.

4.5. Atividade fotocatalítica

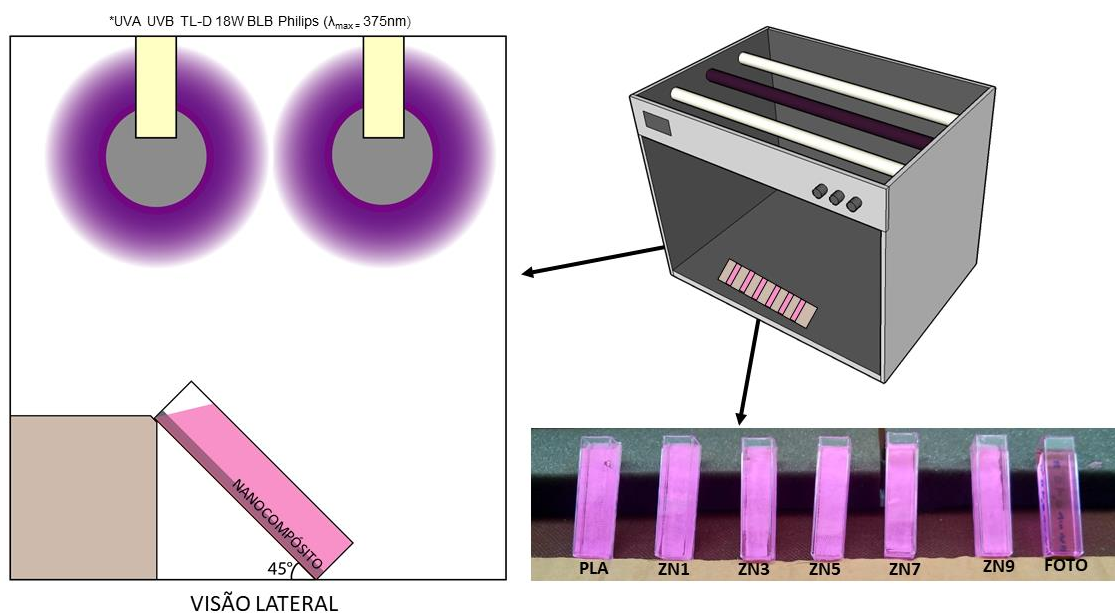
Para avaliação fotocatalítica, amostras de PLA/PDDACI/PQZnO foram cortadas em tamanhos de 45 x 10 mm e fixadas com fita dupla face em cubetas de acrílico, que foram preenchidas com 4 ml de solução de RB a 5 mg. L⁻¹ em pH 6,5. Em seguida, as amostras foram mantidas em contato com a solução de corante por 60 minutos no escuro para alcançar a estabilização da adsorção-dessorção no tecido. As cubetas foram mantidas numa caixa de luz postas em inclinação de 45° a uma distância de 13 cm de 2 lâmpadas de luz negra UVA UVB TL-D 18W BLB Philips, cada, com intensidade máxima de 375 nm (~3.3 eV), como demonstra o esquema da

Figura 13. A eficiência fotocatalítica das amostras ZN1, ZN3, ZN5, ZN7 e ZN9 foram monitoradas por meio de medição realizada a cada 30 minutos a partir do pico máximo de absorbância no comprimento de onda de maior intensidade da RB a 554 nm, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV- 310PC. A eficiência fotocatalítica é calculada seguindo a Equação (1) (KHAYYAT; AKHTAR; UMAR, 2012):

$$d\% = \frac{A_0 - A}{A} \times 100 \quad (1),$$

onde A_0 é a absorbância da solução do corante RB no tempo 0 min e A é absorbância da solução de RB a cada intervalo.

Figura 13: Representação ilustrativo do sistema de ensaio fotocatalítico do nanocompósito.



Fonte: Autor, 2020.

4.6. Caracterização microestrutural

4.6.1. Difração de raio X

A análise por difração de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização de materiais que permite obter informações sobre a estrutura, composição e tamanho de

crystalito de materiais sólidos através de padrões resultante da combinação do espalhamento coerente provocado pela interação de feixe de raios x nos planos de átomos que compõe a amostra acoplada em um detector móvel. Os raios difratados por átomos estando organizados em uma estrutura cristalina são identificadas pela lei de Bragg conforme a Equação (2):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2)$$

em que d é a distância entre os planos da estrutura cristalina, definido pelos índices de Müller (hkl), θ é o ângulo de Bragg correspondente ao ângulo entre o feixe de raios X difratado e o incidente e λ é o comprimento de onda da radiação raio X.

A DRX dos PQZnO foi realizada em difratômetro de raio x modelo Mine Flex II, marca Rigaku. Para análise de DRX, a solução sintetizada de PQZnO é centrifugada a 4000 rpm a temperatura ambiente em centrífuga modelo Q222TM da marca QUIMIS. Por seguinte, o sobrenadante foi descartado e o material branco decantado foi retirado e transferido para uma estufa MA033/1 da marca MARCONI, onde foi seco por 70°C por 10 minutos a temperatura ambiente e, posteriormente, macerado até formar um pó fino e branco. A análise do pó de PQZnO ocorreu na faixa de varredura angular de 25° a 80°, com passo angular de 2° e velocidade de varredura 15°/min com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), de 40kV e 30 mA.

Para as leituras de DRX em tecido de malha de PLA puro e tecido de malha de PLA revestido com PQZnO, amostras foram produzidas cortando-as em minúsculos grânulos para depois serem macerados. Assim, as leituras dos padrões de difração do pó macerado de tecido sem e com tratamento de ZnO ocorreu na faixa de varredura angular de 5° a 80°, com passo angular de 0,01° e velocidade de varredura de 1°/min com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

4.6.2. Espectroscopia fotoeletrônica de raios x (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X é uma técnica utilizada com o objetivo de fornecer informações sobre composição química, configuração eletrônica e estados químicos, principalmente, em relação a estruturas de filmes finos e análise de superfície. O princípio de funcionamento da técnica está no efeito fotoelétrico, o

qual em origem na detecção da energia cinética dos elétrons emitidos do cerne de átomos existentes na superfície do material após irradiação com raios-X ($h\nu$ entre 200 a 2000 eV). A energia cinética detectada é diretamente proporcional à energia de ligação do elétron, que é sensível à vizinhança química do átomo do qual foi emitido.

Medida a energia cinética do elétron emitido, a energia de ligação do elétron (BE) pode ser determinada pela Equação de Bragg:

$$BE = h\nu - E_c - \phi_{esp} \quad (3)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton de raios-X incidente (para Al-K α acromática, $h\nu = 1486,6$ eV), E_c é a energia cinética do elétron emitido, e ϕ_{esp} corresponde à função do espectrofotômetro, ou seja, a energia necessária para que os elétrons sejam analisados no espectrofotômetro.

A análise química da superfície do nanorevestimento PQZnO sobre PLA atrelado à funcionalização com PDDACI, após o processo de deposição, foi realizada por XPS num equipamento VG *Scientific*, com software de aquisição de dados ESCALAB 200A (UK). O espectrômetro foi calibrado com referência à risca Ag 3d $_{5/2}$ (368.27 eV), e foi operado em modo CAE com uma energia de passagem de 20eV.

Esta análise foi efetuada em ambiente de ultra-vácuo ($\sim 10^{-8}$ Torr) empregando como fonte de excitação a radiação K α acromática do anodo de Al operando a 15 kV (300 W). O espectro obtido foi modulado através do software XPSPEAK, usando como referência a posição da linha de carbono C1s, em 285 eV. A análise de dados foi realizada utilizando o ajuste de picos com uma forma Gaussiana-Lorentziana e a subtração do fundo tipo Shirley (ou linear tendo em conta os dados) e rotina de mínimos quadrados para o ajuste da posição das linhas do espectro.

4.6.3. Espectroscopia na região do UV-Visível

A análise por espectroscopia de absorvância na região do UV-Visível é uma técnica que permite identificar e quantificar substâncias químicas quando uma radiação eletromagnética (energia radiante), na faixa do ultravioleta e visível do espectro, é absorvida por uma amostra que deseja caracterizar. Utilizando os

fundamentos da lei de Lambert-Beer, o espectrofotômetro detecta a fração de luz que passou pela amostra, obtendo-se a fração de luz absorvida. As medidas foram realizadas em espectrofotômetro modelo UV-2600 da marca SHIMADZU na região de 200-800 nm a temperatura ambiente com os PQZnO suspensas em solução de álcool etílico (98,5 % v.v).

Os espectros de reflectância difusa dos tecidos impregnados foram obtidos por espectrofotômetro modelo UV-2600 da marca SHIMADZU utilizando um porta-amostra para pó com sistema de esfera integrado (P/N 206-89065-41). Os nanocompósitos foram cortados em pequenos quadrados de 1 cm x 1 cm e inseridos no porta-amostra para serem analisados na região de 200-800 nm do espectro eletromagnético. Os dados de refletância foram transformados em absorbância pela função de Kubelka Munk (1931), representada pela Equação (4)

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4)$$

onde K é coeficiente de absorção, S o coeficiente de espalhamento e R a reflectância difusa.

Através de medidas de absorção óptica, é possível estimar o valor da energia de gap e ter indicações a respeito do tipo de transição dos elétrons da camada valência para camada de condução do semicondutor.

4.6.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo permite obter imagens de materiais de alta resolução com ampliação de até 500.000x. Como resultado da interação da emissão de elétrons aplicados com um canhão de campo elétrico, surgem informações detalhadas da topografia da superfície que facilita a identificação da cristalinidade e mapeamento de composição química por espectros de EDS acoplado ao aparelho. Por tanto, propriedades morfológicas do PLA e do revestimento de PQZnO sobre o tecido foram demonstradas através de imagens obtidas da área por microscópio eletrônica de varredura por emissão de campo modelo Auriga da marca Carl Zeiss, que possibilita informações necessárias a respeito do acabamento de nanopartículas sobre substrato têxtil. Na etapa de

preparação, amostras foram cortadas em tamanhos de 0,5 x 0,5 cm, coladas em fita de carbono e recobertas por deposição de íons de ouro no metalizador modelo SCD 050 Sputter Coater da marca Bal-Tec.

4.6.5. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

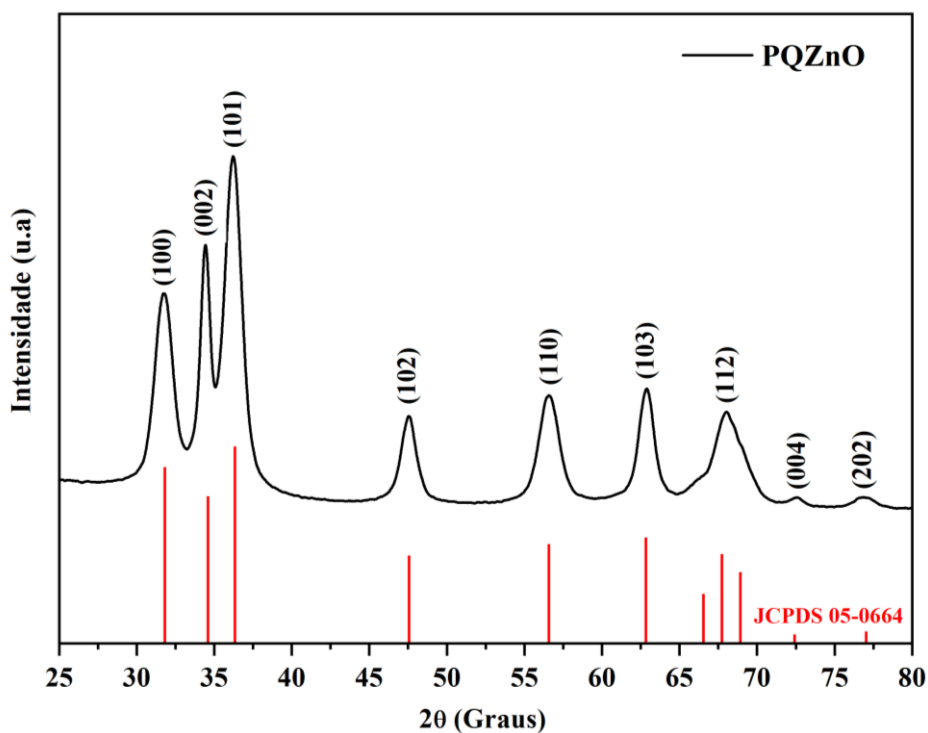
A caracterização nanoestrutural das nanopartículas de óxido de zinco por técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução permite analisar estruturas em escalas atômicas, orientação das fases cristalinas e tamanho de partículas < 20 nm, através de imagens bidimensionais de contraste de fase produzido por combinação de elétrons emergentes da amostra após eletro incidência de feixes a baixo ângulo. Além do mais, padrões SAED acoplado a HRTEM são adquiridos para determinação da organização cristalina das nanopartículas. Para a técnica de microscopia, uma gota de solução de PQZnO obtida de síntese de precipitação é depositada em grade de cobre revestida com filme de carbono, e seca a temperatura ambiente e armazenada em dessecador.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Difração de raios X

O padrão de difração de raios X do pó de PQZnO obtido via precipitação em meio etanólico é apresentado na Figura 14. Os picos nas posições $2\theta = 31,76^\circ$, $34,40^\circ$, $36,23^\circ$, relativo aos planos cristalinos (100), (002) e (101), apresentam maior intensidade enquanto que picos de menor intensidade nas posições $2\theta = 47,58^\circ$, $56,63^\circ$, $62,88^\circ$, $67,96^\circ$, $72,52^\circ$ e $77,05^\circ$, são relacionados aos planos cristalinos (102), (110), (103), (112), (004) e (202), os quais se ajustam bem aos valores atribuídos a carta cristalográfica JCPDS 05-0664, típica de estrutura hexagonal Wurtzita para nanopartículas de ZnO em acordo com os trabalhos na literatura (AHMAD et al., 2013; KOLEKAR et al., 2011). A alta intensidade e espessura estreita dos picos, principalmente em relação aos planos (100), (002) e (101) na DRX indicam uma característica estrutural policristalina do pó das nanopartículas de ZnO (GAUTAM et al., 2016). Através do difratograma, observa-se que não há presença de outros picos, isso demonstra que a síntese por precipitação formou nanopartículas de ZnO sem a presença de outras estruturas que diferem da estrutura Wurtzita do ZnO. Além do mais, o excesso de íons (OH^-) a pH entre 10-11 pode gerar a formação do ZnO em hidróxido de zinco $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010), no entanto, a medição do potencial de hidrogênio do coloide de PQZnO resultou em pH 9,4, o que corrobora a presença de uma única fase do DRX. Embora não houvesse a nucleação total do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em nanopartículas de ZnO, o processo de centrifugação possibilitou a remoção residual das unidades de crescimento $\text{Zn}(\text{OH})_2$ formado pela reação entre acetato de zinco e KOH, semelhante ao que ocorre no mecanismo de reação utilizando NaOH como agente redutor, como descreve Alias et al (ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010).

Figura 14: Padrão de DRX do PQZnO



Fonte: Autor, 2020.

A Tabela 1 mostra a comparação realizada entre os resultados cristalográficos do PQZnO e do banco de dados cristalográficos JCPDS 05-0664 para cristais de ZnO puro utilizando o software X'PERT HIGHSCORE, os quais foram obtidos por meio de cálculos a partir da análise da orientação dos planos cristalinos de DRX pelo índice de Müller (hkl) difratados na posição 2θ . Como mencionado, o ZnO possui célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede a e c , que podem ser determinados conforme as Equações (5), (6), (7) e (8) (RAMUTSHATSHA et al., 2018; RAOUFI, 2013):

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5)$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta_{100}} \quad (6)$$

$$c = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta_{002}} \quad (7)$$

$$V = \sqrt{3}a^2 \left(\frac{c}{2}\right) \quad (8)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar com as fases h, k e l , λ é o comprimento de onda da radiação incidente do raio x (1,54 Å), θ_{100} e θ_{002} são os ângulos dos picos de difração (100) e (002), respectivamente, e V é o volume da célula unitária para a estrutura hexagonal.

Tabela 1: Resultados paramétricos cristalográficos entre PQZnO E ZnO (JCSPD 05-0664).

hkl	ZnO (JCSPD 05-0664)		PQZnO (calculado)		Parâmetros ZnO (JCSPD 05-0664)	Parâmetro PQZnO (calculado)
	$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(\text{Å})$	$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(\text{Å})$		
100	31,75	2,816	31,70	2,805	a = 3,24 c = 5,20	a = 3,25 c = 5,24
002	34,44	2,602	34,41	2,625		
101	36,25	2,476	36,23	2,474	c/a = 1,604 V = 47,88 Å ³	c/a = 1,612 V = 47,93 Å ³
102	47,54	1,911	47,56	1,916		
110	56,55	1,626	56,61	1,62		
103	62,87	1,477	62,85	1,484		
200	66,38	1,407	-	-		
112	67,91	1,379	67,94	1,378		
201	69,05	1,359	-	-		
004	72,61	1,301	72,56	1,312		
202	76,95	1,238	76,97	1,237		

Fonte: Autor, 2020.

Os resultados apresentados na Tabela 1 revelam uma boa concordância, que permite esclarecer a formação do ZnO adequadas aos parâmetros das células unitárias e da estrutura cristalina relatado.

O tamanho de cristalito do PQZnO foi determinado através da Equação (11) com base no pico de maior intensidade perante análise DRX. Como relatado na literatura (DOM; KIM; BORSE, 2014), a intensidade é um demonstrativo do crescimento cristalográfico preferencial durante a formação das nanopartículas. Para avaliar esta orientação do cristalito, uma análise mais precisa da estrutura

crystalográfica foi determinada através do coeficiente de textura $TC(hkl)$ com bases nos valores de intensidades de cada plano (hkl) relacionado ao pico referente de maior intensidade (101) presente no DRX do ZnO e das intensidades da carta JCPDS 05-0664. Assim, $TC(hkl)$ foi calculado seguindo as Equações (9) e (10) (BERUBE; L'ESPÉRANCE, 1989).

$$R(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum_i^7 I(h_i k_i l_i)} \times 100 \quad (9)$$

onde $R(hkl)$ é a relação entre a intensidade relativa $I(hkl)$ medida da reflexão do plano (hkl) , em porcentagem, e $\sum_i^7 I(h_i k_i l_i)$ é a somatória das intensidades das reflexões (100), (002) e (101), (102), (110), (103) e (112) do DRX dos 7 picos mais aparentes.

A definição da Equação (10) para a realização do cálculo de coeficiente de textura $TC(hkl)$ é introduzida sob a seguinte forma:

$$TC(hkl) = \frac{R(hkl)}{R_s(hkl)} \quad (10)$$

onde $R(hkl)$ e $R_s(hkl)$ são as intensidades relativas correspondentes aos planos com índices de Müller padrão de DRX do ZnO e da carta cristalográfica JCPDS 05-0664, respectivamente. Os resultados de $TC(hkl)$ apresentados na Tabela 2, indicam uma orientação preferencial ao plano (002) com $TC(002) = 1,32$ pois $TC(hkl) > 1$ indica uma orientação preferida ao longo do plano (hkl) em comparação com a distribuição das nanopartículas de ZnO (BERUBE; L'ESPÉRANCE, 1989).

Tabela 2: Coeficiente de textura dos pontos quânticos de ZnO

hkl	Intensidade (u.a)		$R(hkl)$ (%)	$R_s(hkl)$ (%)	$TC(hkl)$
	PQZnO	#05-0664			
100	44930	51777	16,8	19,8	0,848
002	55157	40839	20,6	15,6	1,320
101	72926	72926	27,2	27,9	0,977
102	20856	21149	7,8	8,1	0,964
110	25742	29170	9,6	11,1	0,862
103	26693	25524	10,0	9,7	1,022
112	21616	20419	8,1	7,8	1,034

Fonte: Autor, 2020.

Segundo a literatura (BERUBE; L'ESPÉRANCE, 1989), $TC(hkl) > 1$ indica uma orientação preferida da reflexão (hkl) em comparação com a distribuição aleatória de grãos para pó de óxido de zinco, e com base nos resultados calculados de coeficiente de textura $TC(hkl)$ apresentados na Tabela 2 indicam que as nanopartículas possuem uma orientação preferida ao longo do plano (002), então utilizado como base para o estudo do tamanho de cristalito usando a expressão Debye-Scherrer (SALEEM et al., 2012):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

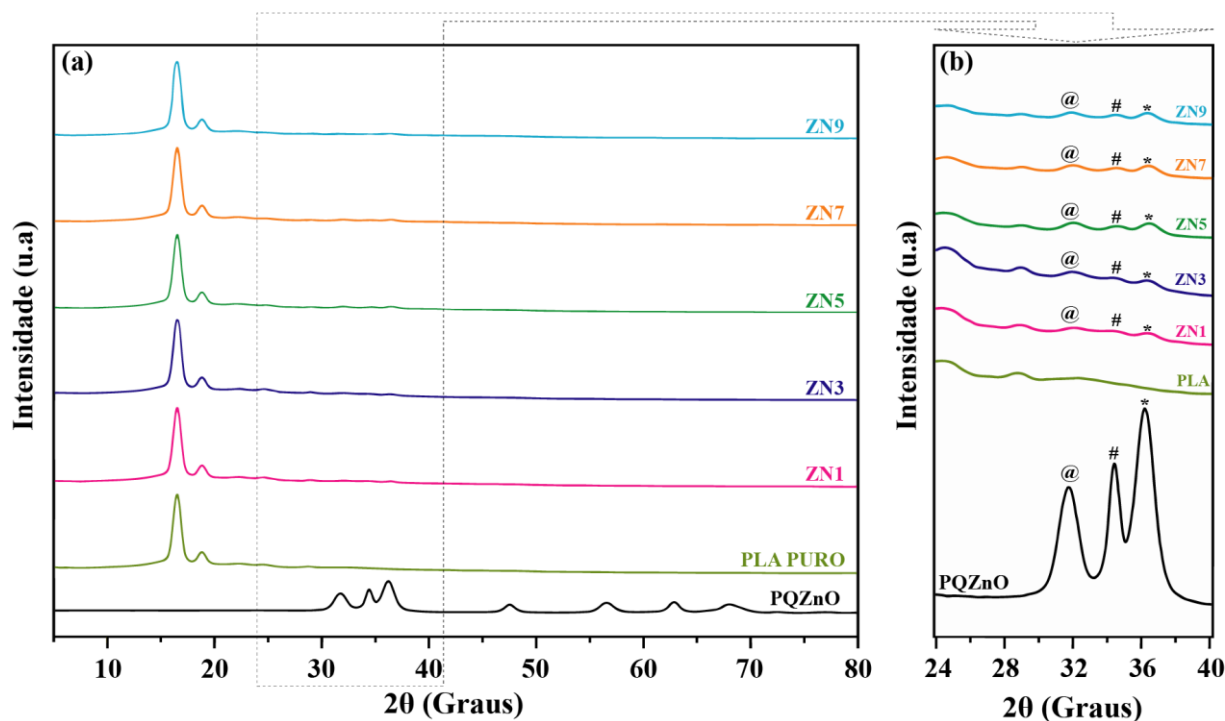
onde D é o tamanho do cristalito do plano cristalográfico 002, k é a constante Scherrer para nanopartículas esféricas com simetria cúbica (0,89), λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ incidente na amostra (0.159 nm), β é a largura do pico a meia altura (FWHM) e θ_{002} é o ângulo de difração correspondente ao plano em 002. O tamanho médio do cristalito calculado para as nanopartículas de ZnO obtida via precipitação foram de 9,14 nm.

A automontagem de nanopartículas de ZnO sobre o PLA via LBL foi investigada seguindo os padrões de DRX como mostra a Figura 15 (a). Observa-se a presença de dois picos, um de maior intensidade em $16,5^\circ$ correspondente ao plano (110/200) e outro de menor intensidade em $18,8^\circ$ correspondente ao plano (203), típico de um cristal ortorrômbico da região cristalina das fibras de PLA utilizadas neste trabalho (BILAL et al., 2011; REDDY; NAMA; YANG, 2008), em todas as amostras analisadas, o que demonstra que as propriedades morfológicas do polímero permaneceram inalteradas após o processo de revestimento. A princípio, existe uma conformidade nos padrões de difração entre tecido tratado e não tratado com PQZnO, que são constituídos principalmente pela estrutura polimérica amorfa intercaladas com regiões poliméricas cristalinas, no entanto, como mostra a ampliação entre 24° a 40° do DRX na Figura 15 (b), as amostras ZN1, ZN3, ZN5, ZN7 e ZN9 nanoacabadas apresentam picos de difração em $2\theta = 31,9^\circ$, $34,4^\circ$ e $36,2^\circ$ atribuídas aos planos (100), (002) e (101), respectivamente, da fase wurtzita do PQZnO representados pelos símbolos @, #, e *, respectivamente.

Os padrões cristalográficos das amostras de tecido apresentam perfis espectrais de DRX semelhantes, no entanto, embora o pico não seja

expressivamente perceptível ao longo da faixa de varredura angular entre 5° e 80°, quando ampliada para a faixa de 24° a 41° demonstrada na Figura 15 (b), há o aparecimento do pico em $2\theta = 33,3^\circ$ referente ao plano cristalino (002) da fase hexagonal do ZnO, o qual não é apresentado pela Figura 15 (b), mas que confirma a presença de nanopartículas de ZnO sobre a estrutura polimérica, identificada por meio do símbolo de losango. O não aparecimento de outros picos da estrutura hexagonal do ZnO pode ser atribuído a uma pequena quantidade de nanopartículas imobilizadas sobre a fibra do PLA.

Figura 15: Padrões de DRX das amostras PQZNO, PLA PURO, ZN1, ZN3, ZN5, ZN7 e ZN9 em (a) e em (b) sua ampliação de 2θ de 24° a 40° apresentando os planos (100), (002) e (101) representados por @, # e *, respectivamente.



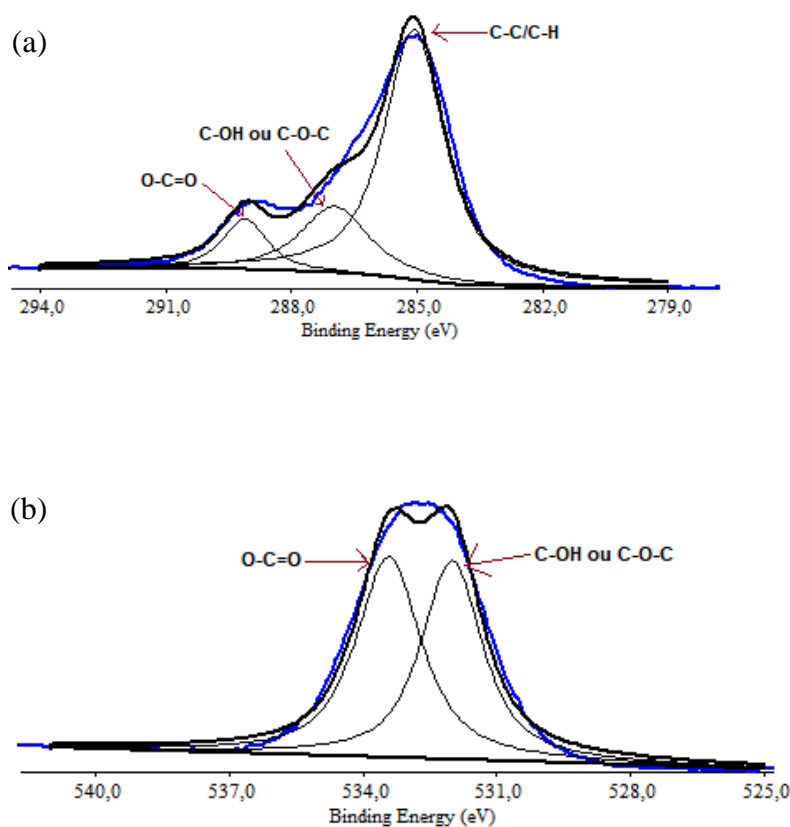
Fonte: Autor, 2020.

5.2. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

As composições químicas superficiais do tecido de PLA puro e do tecido funcionalizado com PDDACI nanorevestido com PQZnO foram analisados pela XPS a fim de demonstrar possíveis mudanças e os tipos de ligações químicas após o

processo de LBL. A princípio, tem-se o resultado do tecido de PLA puro como controle, ou seja, sem a presença de nenhum nanorevestimento em sua superfície. O gráfico da Figura 16 abaixo correspondem a curva C1s e O1s, respectivamente, do tecido de PLA puro.

Figura 16: Espectros de XPS deconvoluídos na região (a) C1s e (b) O1s do tecido de PLA puro sem tratamento.



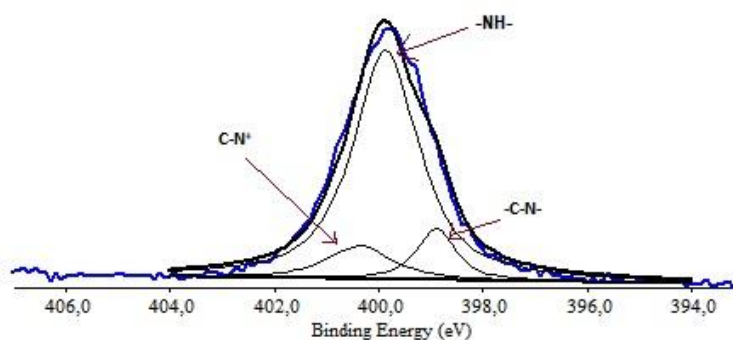
Fonte: Autor, 2020.

Observa-se que a curva C1s deconvoluída do tecido de PLA puro não revestido exibiu três picos que correspondem ao sinal de carbono nas ligações, conforme descrito no gráfico da Figura 16 (a). O primeiro pico de maior intensidade em 284,9 eV é atribuído ao C1s da ligação do carbono alifático *C-C* e/ou ao grupo metil *C-H*. O segundo pico (286,5 eV) é atribuído ao C1s da ligação *-C-O-* e o terceiro pico é atribuído ao C1s da ligação éster *COO-* (288,7 eV) presente na cadeia carbônica do ácido láctico, conforme relatado por (QUIRK et al., 2001). O espectro de O1s deconvoluído do tecido de PLA puro exibe dois picos característicos para a ligação -

O-C=O- (533,5 eV) atribuído ao O dos ésteres e para a ligação -C-OH- (531,9 eV) relacionado ao O do composto alifático (AMOR et al., 2009).

Nas análises cristalográficas via DRX das amostras revestidas com o polieletrólito, não foi possível detectar a presença do PDDACI conforme a seção 5.1., no entanto, a composição química de superfície foi obtida utilizando ensaio de XPS. O gráfico apresentado na Figura 17 corresponde a curva N1s do PLA/PDDACI.

Figura 17: Espectros de XPS deconvoluídos na região N1s em tecido de PLA funcionalizados com PDDACI



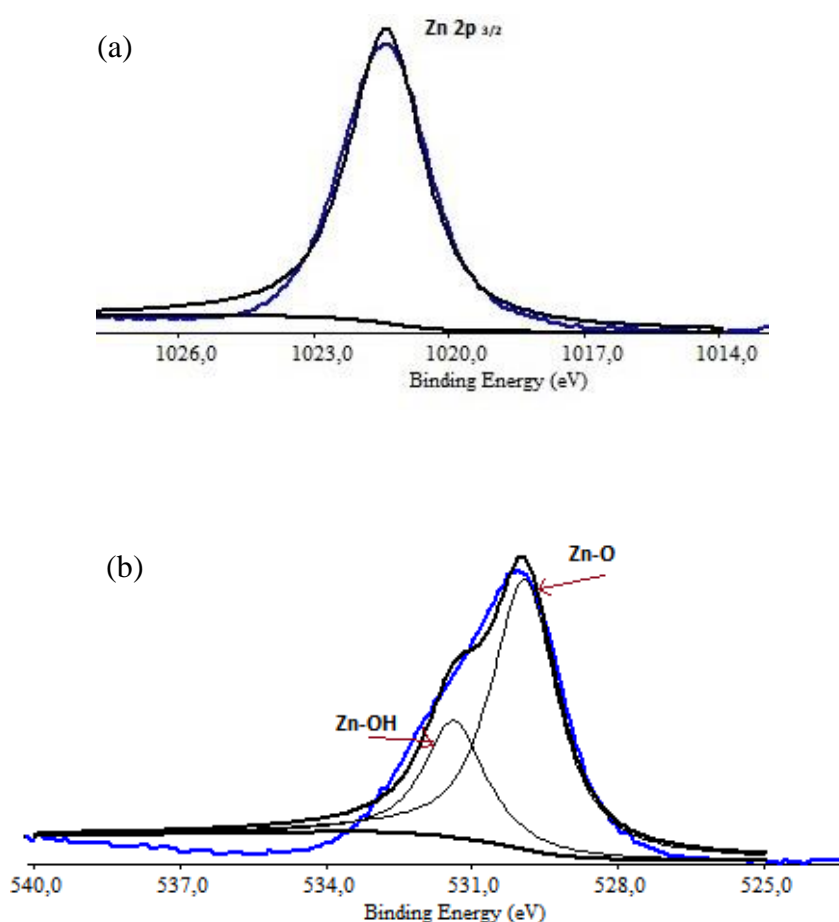
Fonte: Autor, 2020

Diferente do espectro C1s deconvoluído apresentado na Figura 16 (a), a varredura do XPS detectou a presença de N1s sobre a superfície do tecido de PLA funcionalizado com o PDDACI. Ao deconvoluir o pico amplo de N1s, nota-se a presença dos picos em 398,8 eV e 399,4 eV atribuídos ao nitrogênio sob forma de amina -C-N- e -NH-, respectivamente, e ao pico em 400,37 eV designado à espécie N⁺ no anel pirrolidinico do PDDA, o qual demonstra a presença do agente policatiónico sobre a superfície do tecido, como Ogawa e colaboradores (2008) constataram claramente a formação do revestimento LBL com o polieletrólito devido a existência dos grupos de amônio quartenário do PDDACI.

Na Figura 18 são apresentados graficamente a composição elementar e as configurações de ligação dos elementos químicos presentes nas amostras revestidas com PQZnO sobre o PLA via XPS. O espectro Zn2p deconvoluído apresentado na Figura 18 (a) exibe um pico centrado na energia de ligação em 1021,5 eV atribuída à energia de ligação dos elétrons Zn 2p_{3/2} do ZnO (CHASTAIN; KING JR, 1992), o que confirma a deposição via LBL do PQZnO sobre o substrato têxtil. Já no espectro O1s deconvoluído na Figura 18 (b), nota-se um pico em forma de ombro com uma energia

de ligação centrada em 531,5 eV correspondente a ligação Zn-OH para espécies de oxigênio em moléculas orgânicas (GONG et al., 2017), o que sugere uma interação iônica entre óxido metálico e a fibra. Além do mais, a presença do pico com maior energia de ligação em 530 eV, correspondente a ligação Zn-O, pode ser atribuído aos átomos presentes na estrutura policristalina wurtzita do ZnO (GONG et al., 2017) como também apresentado como -OH ou O₂ na superfície do catalisador (WANG et al., 2015).

Figura 18: Espectros de XPS deconvoluídos na região (a) Zn2p e (O1s) correspondentes as amostras de PLA/PDDAC/PQZnO

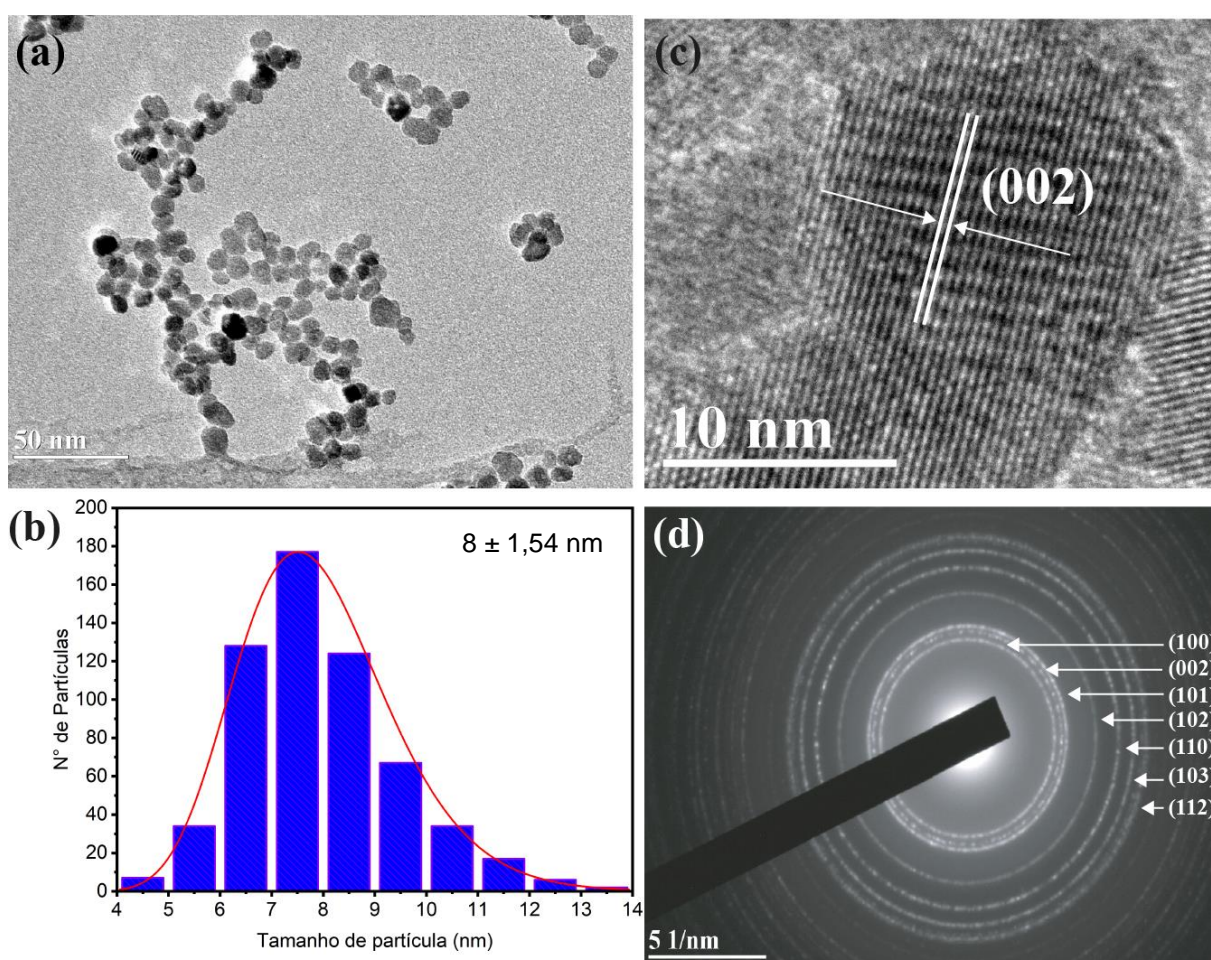


Fonte: Autor, 2010

5.3. Microscopia eletrônico de transmissão de alta resolução

A Figura 19 (a) mostra imagem de HRTEM juntamente com histograma do tamanho dos nanocristais. A micrografia revela nanopartículas significativamente uniformes em forma, quase esféricas e hexagonais com tamanhos que variam de 4 a 13 nm, no entanto, o histograma apresenta uma distribuição de tamanhos médios de partículas descrita por uma função gaussiana, com tamanho de 8 ± 1.5 nm.

Figura 19: (a) TEM, (b) distribuição dos tamanhos de partículas, (c) HRTEM e (d) SAED dos PQZnO

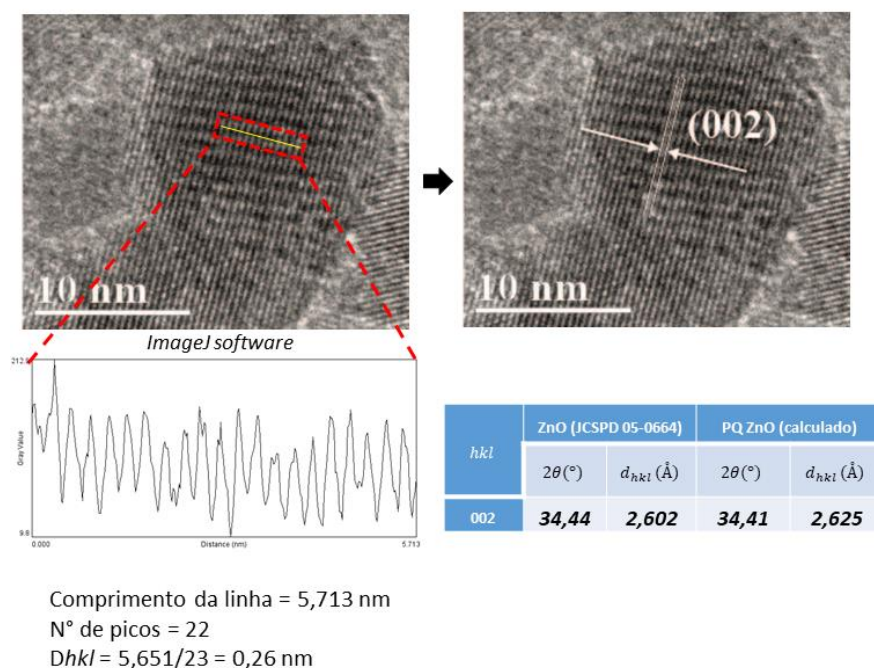


Fonte: Autor, 2020.

Para analisar a nanoestrutura dos pontos quânticos de ZnO, imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foram obtidas juntamente com difração de elétrons da área selecionada (SAED), conforme apresentados na Figura 19 (c). Através do software *Image J*, foi possível estimar o

espaçamento interplanar da fase wurtzita do ZnO traçando uma linha perpendicular à borda da rede, no o gráfico de valores de cinza vs distância (nm), conforme apresentado no gráfico da Figura 20.

Figura 20: Gráfico de valores de cinza vs distância gerados do software *ImageJ*.



Fonte: Autor, 2020.

Logo, o valor de espaçamento interplanar foi obtido pela relação entre a distância e o número de picos presentes no gráfico da Figura 20. Com base nas micrografias de HRTEM, as nanopartículas de ZnO apresenta um espaçamento de franja de 2,6 Å, o que indica a orientação do crescimento dos nanocristais na direção do plano (002). Além do mais, é visível o padrão SAED (Figura 19 (c)), que apresenta anéis concêntricos típicos de materiais de natureza policristalina e de alta cristalinidade (SINGH; SHARMA; CHAUHAN, 2011) correspondentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110) e (103) da fase wurtzita do PQZnO (MOUSSODIA et al., 2010). O padrão SAED (Figura 19 (c)) apresenta vários anéis brilhantes com um único centro resultante da reflexão dos planos cristalitos (EGERTON, 2005), o que corrobora o caráter policristalino dos PQZnO (IKRAM et al., 2015). Sendo os anéis mais intensos correspondentes aos planos (100), (002), (101), de acordo com o relatado na literatura (DAYAKAR et al., 2017)

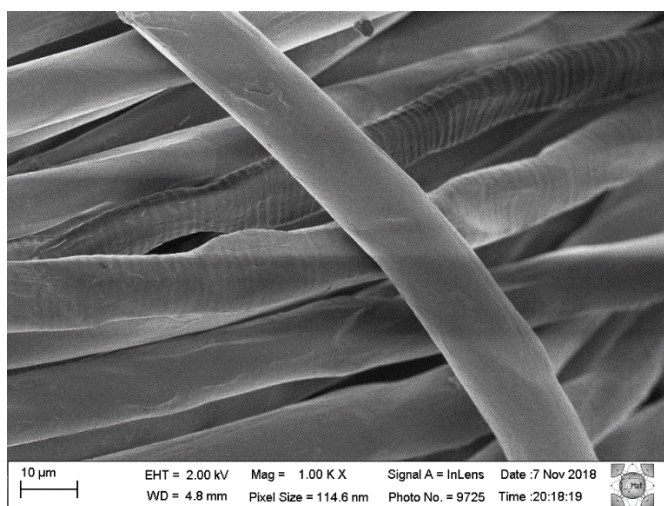
5.4. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

As microscopias de MEV-FEG acopladas com EDS do tecido de PLA puro e PLA/PDDACI/PQZnO automontados com número diferente de ciclos de deposição via LBL estão presentes na Figura 21 a 26. A amostra contendo tecido de PLA puro (Figura 21) exibe uma microestrutura limpa, de baixa rugosidade e de aspecto liso, típico encontrado em fibra regenerado deste tipo (MUJICA-GARCIA et al., 2016). As imagens de MEV-FEG das fibras de PLA tratadas com PQZnO em 1 ciclo (ZN1), 3 ciclos (ZN3), 5 ciclos (ZN5), 7 ciclos (ZN7) e 9 ciclos (ZN7) de LBL são mostradas na Figura 22 a 26, respectivamente. As micrografias apresentam camadas de PDDACI sobre a superfície longitudinal da fibra após o processo revestimento. Além do mais, fica claro que o processo de imobilização via LBL promoveu a deposição de nanopartículas de ZnO no substrato têxtil, fato este, corroborado pela identificação em azul para o Zn a partir de mapeamento elementar superficial por EDS, presentes nas Figura 22 a 26 que evidencia a mudança microestrutural do polímero. Contudo, também há presença de micropartículas nas amostras, possivelmente causadas por formação de *clusters*, o que influenciou na uniformização irregular do nanorevestimento sobre o PLA. Caso análogo é o trabalho de (BROASCA et al., 2013) relatou caso semelhante de revestimento não uniforme em tecido de poliéster em virtude da alta concentração de micropartículas de ZnO. A formação de micropartículas sobre a superfície do PLA também pode ser atribuído à alta energia superficial de partículas de tamanho nanométrico (LIN et al., 2016). Ademais, a formação de espécies metálicas hidroxiladas, como íons $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$ e $\text{Zn}(\text{OH})_3^-(\text{aq})$, geradas pela dissociação do $\text{ZnO}_{(s)}$ em meio aquoso contendo NaOH aumenta a quantidade de componentes dispersos a adsorver mais prótons na superfície do óxido metálico (FATEHAH; AZIZ; STOLL, 2014).

À medida que o número de ciclos de revestimento aumenta, o substrato contendo PDDACI adsorvido fica mais tempo em contato com a solução polianiônica de ZnO, reduzindo o pH 11 a níveis de pH mais próximos de instabilização da suspensão. Fatehah *et. al* em seu estudo verificou que $\text{pH} < 11$, próximos ao ponto isoelétrico, as cargas superficiais da nanopartículas se tornaram neutras aumentando o seu diâmetro hidrodinâmico médio, resultando na formação de agregados grandes (FATEHAH; AZIZ; STOLL, 2014). Assim, devido ao acúmulo de cátions dissolvidos, uma atração eletrostática é conservada induzindo a agregação das partículas de ZnO.

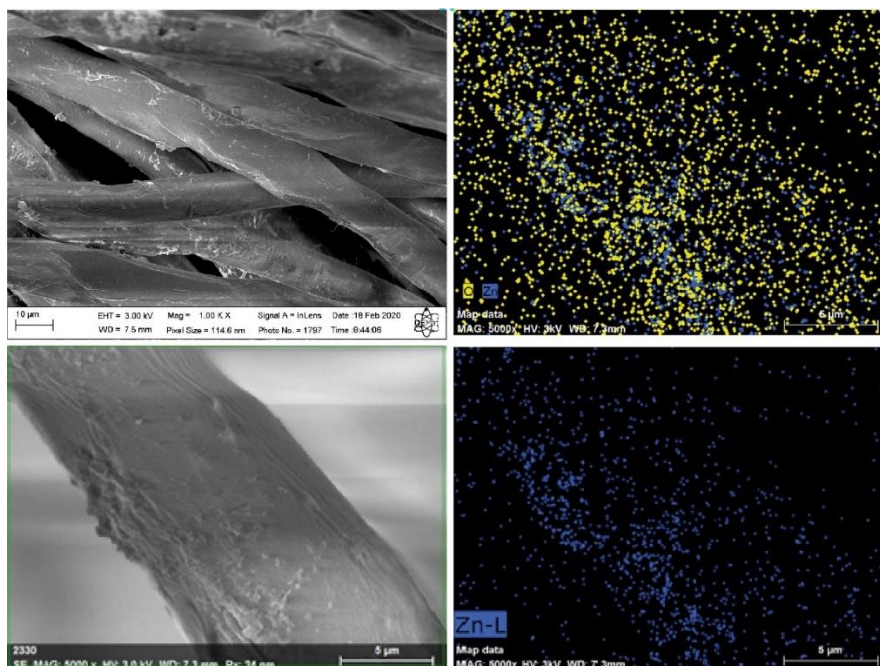
Além da deposição de nanopartículas nos tecidos revestidos, há também a presença de micropartículas de tamanho $> 1 \mu\text{m}$, principalmente nas amostras ZN3, ZN5 e ZN9, como demonstra os mapeamentos superficiais de EDS da Figura 22 a 26, respectivamente. O aumento do tamanho de partículas pode ser reflexo da sobreposição entres camadas de PDDACI/PQZnO, conforme aumenta a quantidade de vezes que o tecido mergulha nas soluções.

Figura 21: (a) MEV-FEG de tecido de PLA não tratado



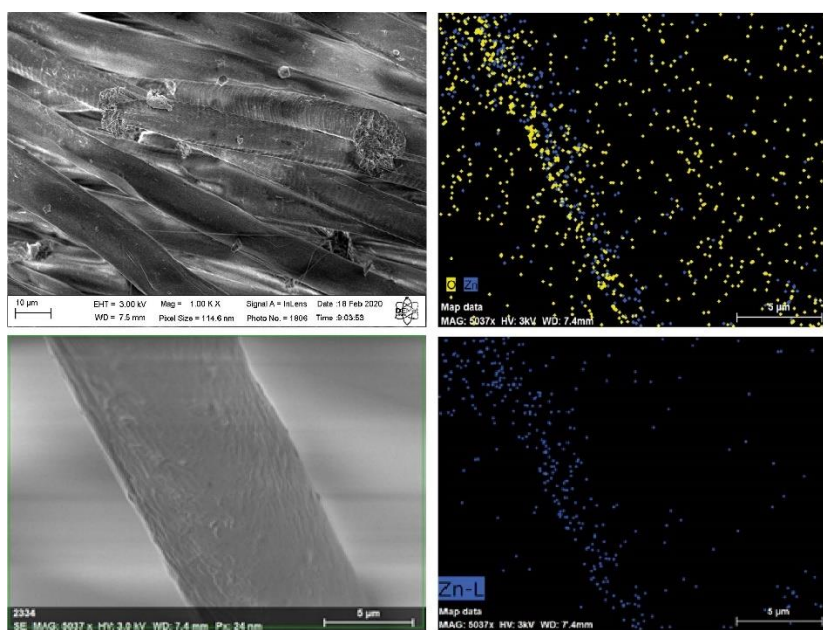
Fonte: Autor, 2020

Figura 22: MEV-FEG e mapeamento elemental de superfície por EDS da amostra ZN1



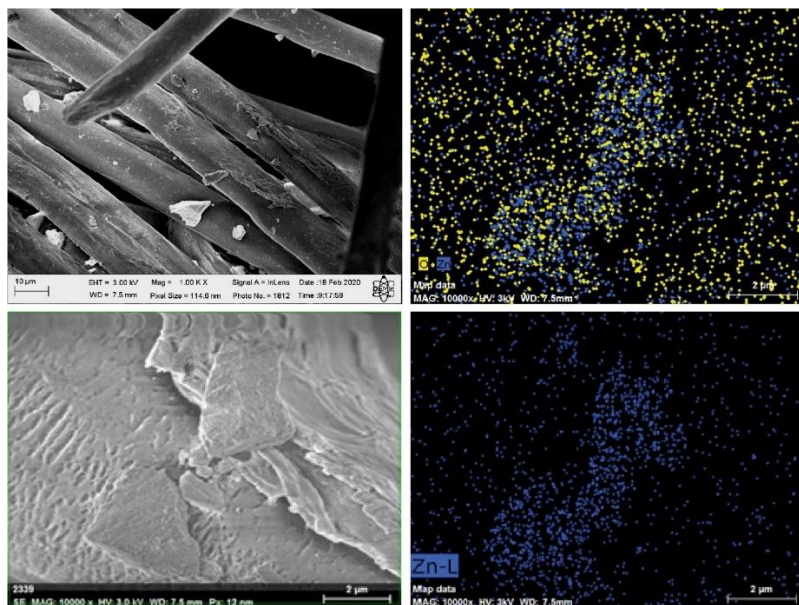
Fonte: Autor, 2020.

Figura 23: MEV-FEG e mapeamento elemental de superfície por EDS da amostra ZN3



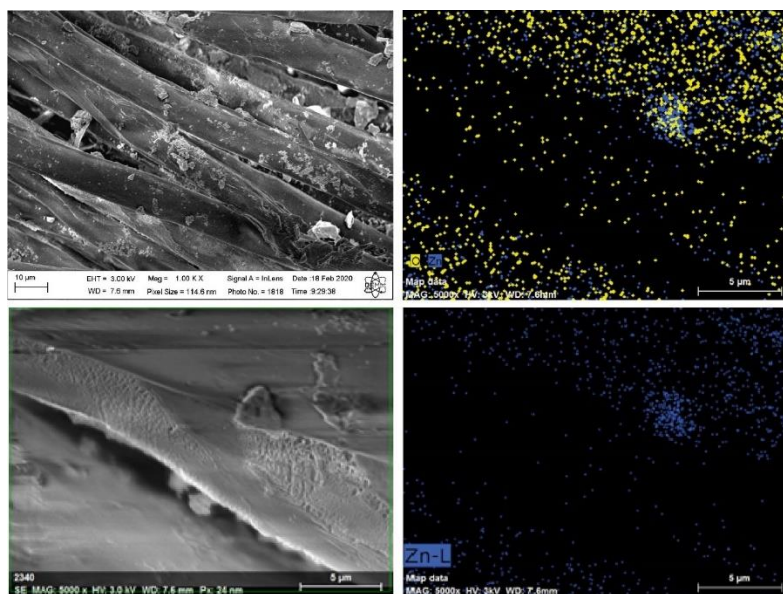
Fonte: Autor, 2020

Figura 24: MEV-FEG e mapeamento elemental de superfície por EDS da amostra ZN5



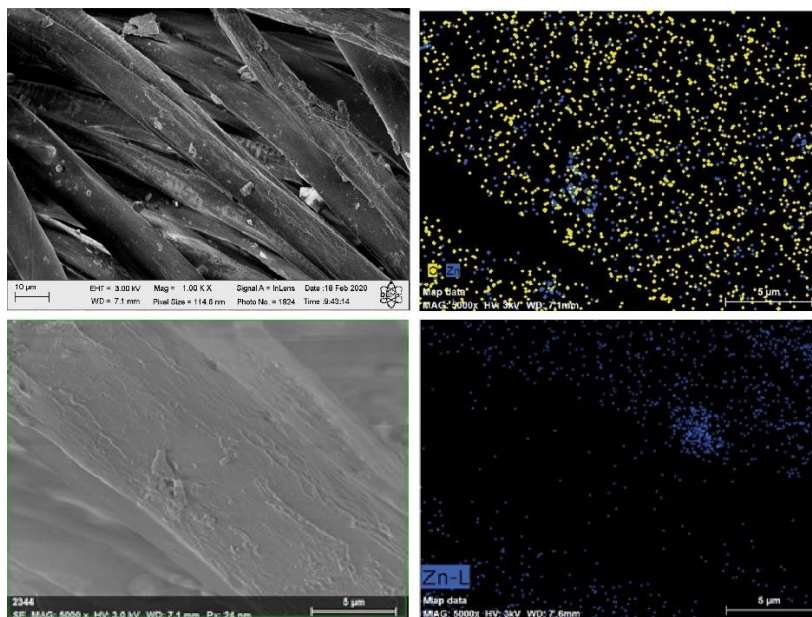
Fonte: Autor, 2020.

Figura 25: MEV-FEG e mapeamento elemental de superfície por EDS da amostra ZN7



Fonte: Autor, 2020.

Figura 26: MEV-FEG e mapeamento elemental de superfície por EDS da amostra ZN9



Fonte: Autor, 2020.

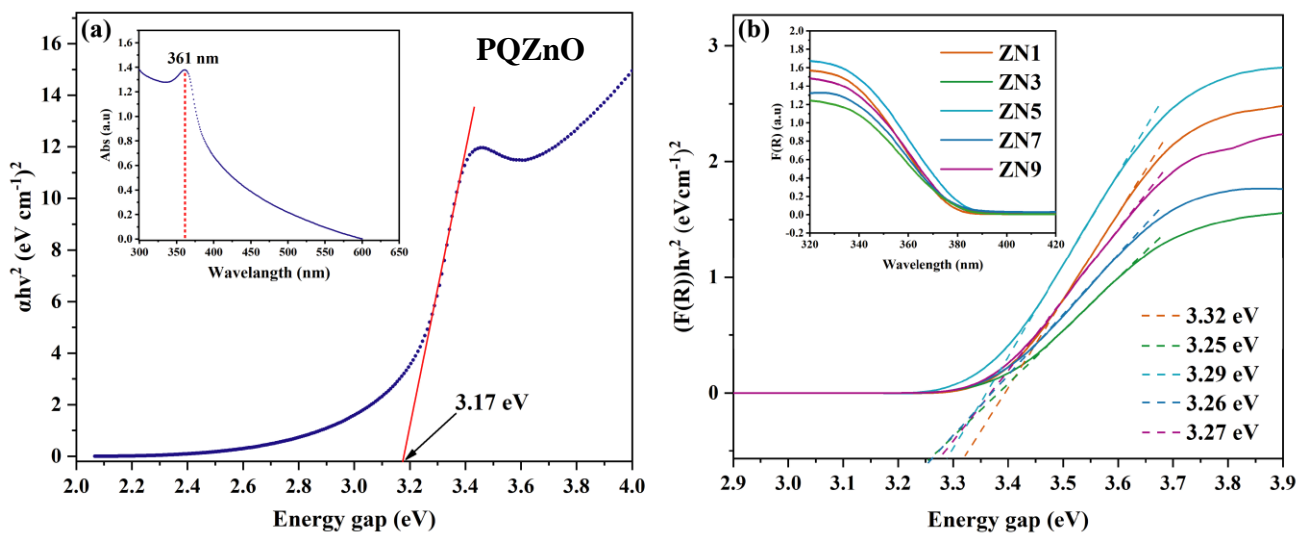
5.5. Espectroscopia na região do UV-Visível

As análises de espectroscopia na região do UV Visível da suspensão etanólica de PQZnO e de PLA nanorevestido com semicondutor foram realizadas para analisar as propriedades ópticas antes e após o processo de revestimento de automontagem LBL. A Figura 27 (a) mostra o gap de energia (E_g) do nanocristal de ZnO puro relacionado ao seu espectro de absorbância UV Vis. Observa-se que nenhum outro pico além do próprio ZnO presente no espectro de absorbância UV Vis, confirmando que sintetizamos um óxido metálico puro. Além do mais, existe um deslocamento do azul da banda de absorção forte na região em 360 nm correspondente ao efeito do confinamento quântico, como encontrado em outros trabalhos (LIU et al., 2015). Para as amostras sólidas, PLA impregnados com PQZnO também apresentam o mesmo desvio para o azul, como mostram os espectros de reflectância difusa da Figura 27 (b), evidenciando que sua propriedade óptica permaneceu inalteradas após o processo de automontagem via LBL. O E_g das nanopartículas foram estimadas pela extrapolação da porção linear da curva de absorção vs energia do fóton, aplicando a teoria de Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972) expresso pela Equação (12):

$$\alpha hv = (hv - E_g)^n \quad (12)$$

onde α é o coeficiente de absorção, hv é a energia do fóton e n é a constante de valor $\frac{1}{2}$, adotada para transições de natureza direta para PQZnO conforme relatado (LIU et al., 2015). Para os nanocompósitos, o E_g é derivado do espectro de reflectância difusa aplicando a função $F(R)$ de Kubelka-Munk (TOLVAJ; MITSUI; VARGA, 2011), apresentada na Equação (4). De acordo com a Figura 27 (a), a extrapolação da curva mostra valor de E_g 3,17 eV para os PQZnO, enquanto na Figura 27 (b) os valores de E_g das amostras ZN1, ZN3, ZN5 ZN7 e ZN foram estimados em 3,32 eV, 3,25 eV, 3,29 eV, 3,26 eV e 3,27 eV, respectivamente. Fica evidente que após o processo de imobilização, o E_g do nanorevestimento aumentou em relação ao PQZnO puro. Essa elevação do E_g é uma resposta direta da contribuição das nanopartículas e boa parte, pelas micropartículas de ZnO formadas no decorrer dos ciclos de automontagem de LBL, evidenciado nas micrografias de MEV-FEG (Figura 22 a 26), sendo consistentes a valores de obtidos para ZnO bulk conforme relatado (ZU et al., 1997). Embora houvesse a alteração do tamanho de partículas após o revestimento, valores de E_g que varie entre 3 - 3,34 eV à temperatura ambiente são um dos parâmetros mais importantes para aplicação de nanopartículas de ZnO (PEARTON et al., 2005).

Figura 27: Espectros estimados de E_g para (a) PQZnO puro e (b) PLA revestido de PQZnO automontados via LBL das amostras ZN1, ZN3, ZN5, ZN7 e ZN9. Inserção mostra em (a) o espectro de absorvância UV Vis ampliados do PQZnO na faixa de 300 a 650 nm e em (b) espectros de reflectância UV Vis convertidos em absorvância pela Equação (4) de Kubelka Munk (TOLVAJ; MITSUI; VARGA, 2011).



Fonte: Autor, 2020.

5.6. Atividade fotocatalítico PLA/PDDACI/PQZnO

A atividade fotocatalítica de tecido de PLA puro e das amostras de PLA/PDDACI/PQZnO com diferentes ciclos de automontagem de PQZnO via LBL foram estimadas com base razão da absorvância inicial e final em cada intervalo de exposição, como mostra o resultado a Figura 28 (a). Observa-se que as linhas de C/Co sofreram uma redução RB na ausência de luz em consequência do processo de adsorção do tecido, porém, a variação da degradação do corante após 360 min de exposição a irradiação UVB/UVA é maior para os tecidos tratados com PQZnO que a amostra de PLA não tratada, exceto para o experimento em branco que não apresentou alteração significativa de concentração na ausência de fotocatalisador, pois o corante é quimicamente estável e resistente a radiação UV (WANG et al., 2014).

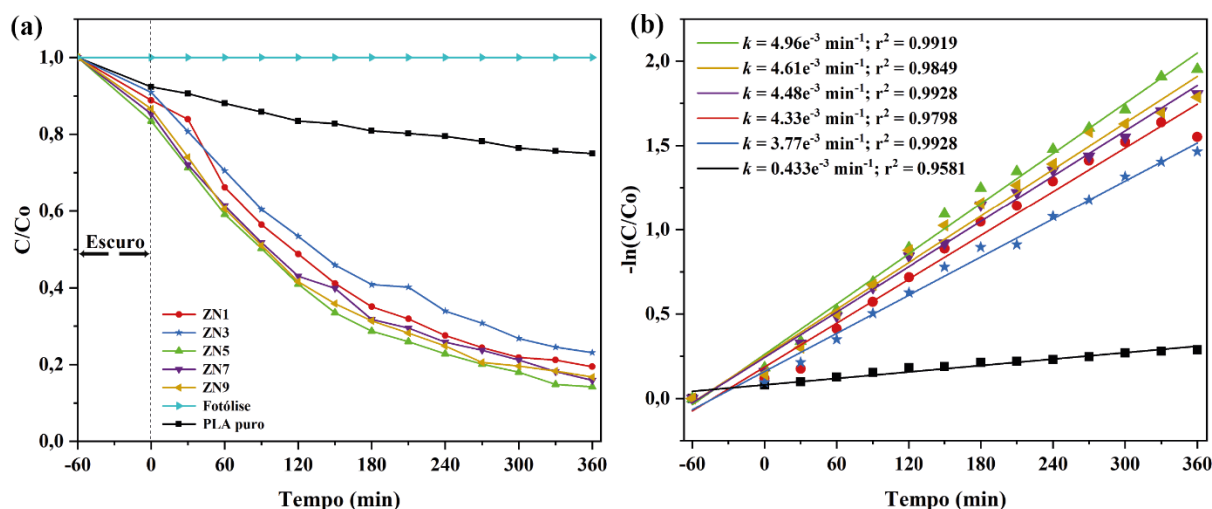
O Tecido de PLA removeu apenas 25% da concentração do corante porque materiais poliméricos não possui propriedades eletrônicas como os semicondutores, sendo então, ação própria de adsorção. Em paralelo, as amostras de tecido com semiconductor obtiveram resultados superiores de redução da concentração da RB,

especificamente para a amostra ZN5 degradando 85% do corante estudado. A cinética reacional da degradação do corante RB pode ser descrita através da versão modificada do modelo de Langmuir-Hinshelwood (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008), usando modelo cinético de pseudo-primeira ordem em relação a absorvância da RB segundo a Equação (13):

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (13)$$

onde C é a absorvância de RB no tempo t , C_0 é absorvância inicial, k é a constante cinética da reação. A Figura 28 (b) mostra os valores estimados das constantes cinéticas e o ajuste da curva quadrática (r^2). De acordo com os valores apresentados, a eficiência da degradação do corante foi 10 vezes superior para as amostras de PLA após a adição de PQZnO que a eficiência da degradação para o polímero puro, destacando as maiores constantes cinéticas das amostras ZN5 = $4,96e^{-3} \text{ min}^{-1}$, ZN9 = $4,46e^{-3} \text{ min}^{-1}$ e ZN7 = $4,48e^{-3} \text{ min}^{-1}$ após 360 min de exposição à radiação UV, sendo valores para PLA revestido com PQZnO superiores encontradas para processos fotocatalíticos de outros trabalhos (LEE et al., 2015; VIDHYA et al., 2015). Era de se esperar que a eficiência fotocatalítica

Figura 28: (a) variação de C/C_0 e (b) variação de $-\ln(C/C_0)$ da concentração do corante em função do tempo de irradiação de luz UV



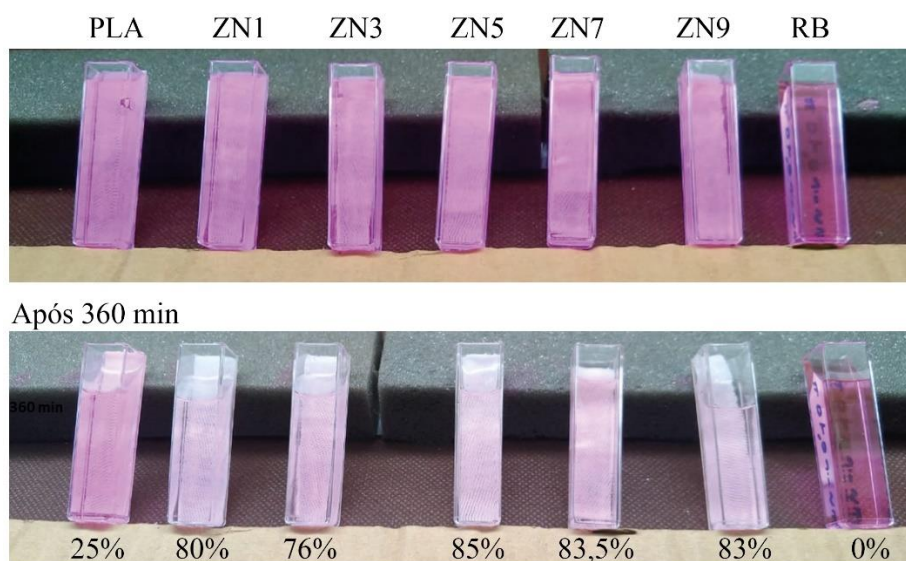
Fonte: Autor, 2020.

Existem vários fatores que podem determinar a eficiência fotocatalítica de um sistema, como concentração de fotocatalisador e de corante, tempo de exposição, cristalinidade, pH, efeito de dopante etc., segundo a literatura (YU; CAI; LIU, 2004). Conforme analisado, as amostras ZN1 e ZN3 possuem uma proporção de nano e de micropartículas menor que as amostras ZN5, ZN7 e ZN9 que possuem um número maior de micropartículas, como mostra as micrografias de MEV-FEG (Figura 22 a 26). evidente que após 360 minutos de ensaio fotocatalítico, as amostras impregnadas

Um aumento de ciclos de revestimento promove um aumento na quantidade de nano e micropartículas depositadas, elevando um número de sítios ativos a formarem um montante de espécies de oxigênio reativo na superfície do ZnO a reagir com o corante, obtendo uma maior atividade fotocatalítica. Estudos demonstraram que o maior percentual de degradação de corantes estava relacionado à maior concentração de ZnO (CHOWDHURY et al., 2018; JANG; SIMER; OHM, 2006).

No entanto, os resultados da eficiência fotocatalítica do nanocompósito revelaram que independem da concentração de ZnO sobre a fibra pois, conforme observado na Figura 29, a amostra ZN9 com mais ciclos de revestimento de nanopartículas degradou 83%, bem próximo dos 80% da amostra ZN1 com apenas 1 ciclo de revestimento LBL, ou seja, poucos ciclos de revestimento é o suficiente para obter resultados significativos de degradação de moléculas orgânicas poluentes, o que pode levar para uma vantagem econômica de usar pouca quantidade de material. Portanto, os valores obtidos de materiais híbridos à base de nanopartículas de ZnO são uma grande alternativa em processos oxidativos avançados na purificação da água com contaminantes orgânicos, como (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018) revisaram.

Figura 29: Fotocatálise de diferentes amostras de PLA revestido com PQZnO no corante rodamina B sob irradiação UV.



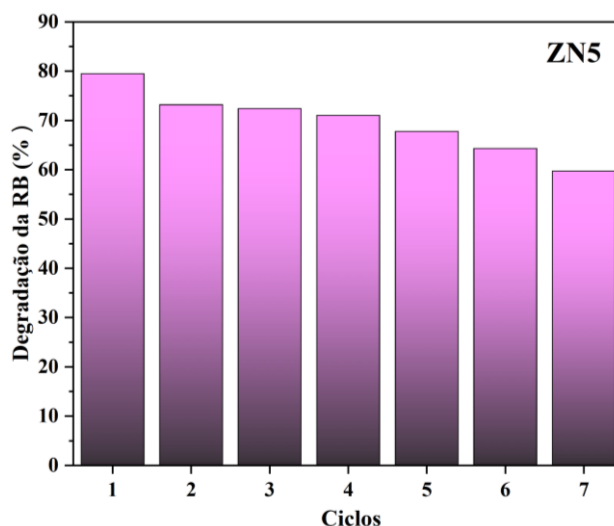
Fonte: Autor, 2020.

A maioria dos estudos de materiais aplicados em processos fotocatalíticos se dedicam a amostras na forma de pó, especialmente por nanopartículas possuírem uma alta reatividade em moléculas de corante sob radiação UV (AHMED; EL-KATORI; GHARNI, 2013; GIRALDI et al., 2011; MEKASUWANDUMRONG et al., 2010; ONG; NG; MOHAMMAD, 2018; TIEN et al., 2013). No entanto, nanopartículas de ZnO podem causar riscos significativos a espécies aquáticas e terrestres em um eventual utilização industrial (MA; WILLIAMS; DIAMOND, 2013), portanto, se faz necessário a retenção do catalisador nanoparticulado no sistema de tratamento, o que pode dificultar no processo de degradação de poluentes de forma sustentável. Baseado nisso, suportes como as fibras têxteis imobilizadas impregnadas com nanopartículas permitem não apenas uma grande alternativa para a retenção desses materiais como permite que sejam utilizadas em processos combinados de filtração e remediação de efluente por possuir propriedades de flexibilidade e boa estabilidade mecânica (BÖTTCHER et al., 2010), logo, a capacidade de reutilização foi estudada em 7 ciclos fotocatalíticos para amostra que apresentou a maior taxa de degradação.

A Figura 30 mostra a porcentagem de degradação após 7 ciclos de atividade fotocatalítica da amostra ZN5. Embora houvesse uma ligeira redução na degradação da

RB entre um ciclo e outro, em virtude da recombinação dos pares excitônicos do semicondutor, o nanocompósito consegue ser reutilizável para processos fotocatalíticos com mais de 1 ciclo de atividade.

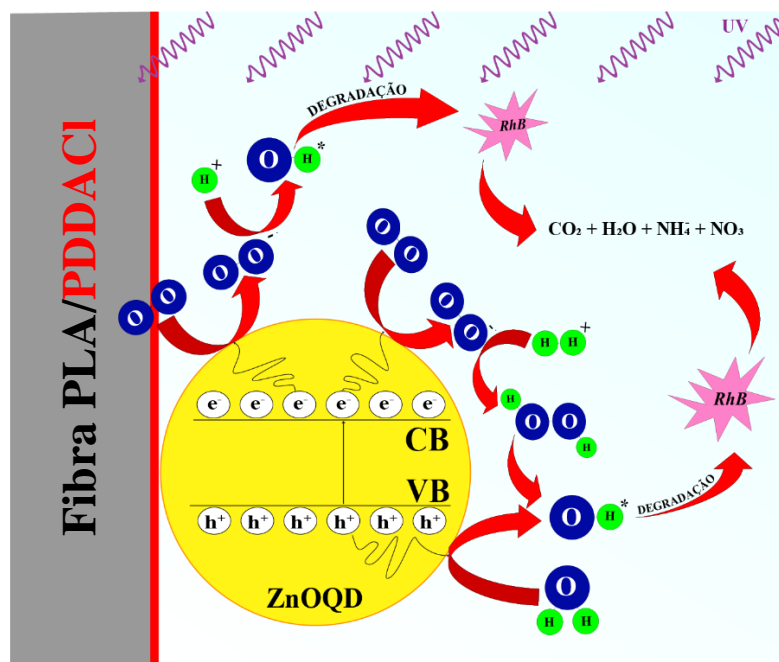
Figura 30: Ciclos de atividade fotocatalítica da amostra ZN5



Fonte: Autor, 2020

O mecanismo fotocatalítico proposto para o nanocompósito é apresentado na Figura 29. Conforme as micro e nanopartículas de ZnO impregnadas nas fibras do PLA são expostas a radiação UV, a partir de uma quantidade de energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência (BV) a superar o gap de energia óptico e move-los para a banda de condução (BC) gerando uma lacuna (h^+) no seu estado fundamental, formam-se pares excitônicos (e^-/h^+) na superfície do óxido metálico a reagir com moléculas de água que estão em contato com a superfície do substrato nanofuncionalizado, produzindo (ROS) como H_2O_2 , O_2^- ou OH^* . Essas espécies reagem fortemente com a molécula de RB, na qual é degradado por sucessivas reações N-de-etilação mineralizados em CO_2 , NO_3^- , NH_4^+ e H_2O , identificados por análises de HPLC em outros estudos (ZHANG et al., 2018; ZHU et al., 2016). Esse par pode recombinar ou migrar para a superfície do catalisador e, no caso de migrar para a superfície, este par acaba servindo como fonte redox que reage com a molécula do RB adsorvida, levando à sua degradação.

Figura 31: Ilustração do mecanismo sugerido do processo fotocatalítico do PQZnO impregnadas em tecido de PLA na degradação da rodamina B.



Fonte: Autor, 2020.

6. CONCLUSÕES

O método de síntese por precipitação empregado neste trabalho mostrou-se eficiente para obtenção de pontos quânticos de óxido de zinco. A partir dos resultados de Difração de Raios X, foi identificada a formação e uma única fase correspondente à wurtzita do ZnO com base na carta cristalográfica JCSPD 05-0664. Padrões de DRX das amostras identificaram não só regiões cristalinas do polímero como também o aparecimento do plano (002) da célula unitária hexagonal do ZnO, evidenciando a deposição de nanoestruturas cerâmicas em matrizes poliméricas têxteis.

Além disso, deconvoluções dos espectros de XPS confirmaram que o processo de revestimento multicamadas LBL promoveu a adsorção do PDDACI quanto do óxido metálico quântico adsorvido sobre a superfície polimérica.

Micrografias de HRTEM demonstraram uma distribuição gaussiana de tamanhos de partículas de ZnO em torno de 8 nm e padrões SAED o configuraram como nanoestruturas policristalinos.

Através da extrapolação linear das curvas de absorvância das leituras de espectroscopia UV Vis, permitiu estimar o a banda do gap direto dos PQZnO em 3,2 eV.

As imagens de MEV-FEG apresentam a morfologia da superfície das fibras de PLA revestidas com nanopartículas de ZnO, concluindo-se que, embora o método de impregnação via *layer by layer* tenha promovido a formação de nanocompósito com ausência de uniformidade em toda área da superfície do substrato para todas as amostras, o decaimento das curvas de absorvância demonstrou que o material acabado com PQZnO possibilitou a degradação de 85% do corante rodamina b com a capacidade de reutilização por mais 7 ciclos de processos fotocalíticos. Esse material torna-se um potencial caminho em processos oxidativos de baixo custo, eficiente e ambientalmente seguro.

7. REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. et al. Effect of fuel to oxidant molar ratio on the photocatalytic activity of ZnO nanopowders. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 3007–3015, 2013.
- AHMED, M. A.; EL-KATORI, E. E.; GHARNI, Z. H. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 19–29, 2013.
- ALIAS, S. S.; ISMAIL, A. B.; MOHAMAD, A. A. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 499, n. 2, p. 231–237, 2010.
- AMOR, S. BEN et al. XPS characterisation of plasma treated and zinc oxide coated PET. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 9, p. 5052–5061, 2009.
- ANTIPINA, M. N.; SUKHORUKOV, G. B. Remote control over guidance and release properties of composite polyelectrolyte based capsules. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 9, p. 716–729, 2011.
- AO, W. et al. Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline. **Powder Technology**, v. 168, n. 3, p. 148–151, 2006.
- ASHRAF, M. et al. Single-step antimicrobial and moisture management finishing of PC fabric using ZnO nanoparticles. **Autex Research Journal**, v. 17, n. 3, p. 259–262, 2017.
- AUSTING, D. G. et al. Quantum dot molecules. **Physica B: Condensed Matter**, v. 249, p. 206–209, 1998.
- AZIZIAN-KALANDARAGH, Y.; KHODAYARI, A.; BEHBOUDNIA, M. Ultrasound-assisted synthesis of ZnO semiconductor nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 12, n. 4–5, p. 142–145, 2009.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Photoelectrocatalysis on Semiconductors: From

The Fundamentals to its Conformation at the Nanoscale Level. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

BADAWY, M. E. I.; RABEA, E. I. Current Applications in Food Preservation Based on Marine Biopolymers. In: **Polymers for Food Applications**. [s.l.] Springer, 2018. p. 609–650.

BAE, G. Y. et al. Superhydrophobic PLA fabrics prepared by UV photo-grafting of hydrophobic silica particles possessing vinyl groups. **Journal of colloid and interface science**, v. 344, n. 2, p. 584–587, 2010.

BAI, X. et al. Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization. **Langmuir**, v. 29, n. 9, p. 3097–3105, 2013.

BALCHA, A.; YADAV, O. P.; DEY, T. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 24, p. 25485–25493, 2016.

BATAKLIEV, T. et al. Effects of graphene nanoplatelets and multiwall carbon nanotubes on the structure and mechanical properties of Poly (lactic acid) composites: A comparative study. **Applied Sciences**, v. 9, n. 3, p. 469, 2019.

BELDEN, J. et al. Acute toxicity of fungicide formulations to amphibians at environmentally relevant concentrations. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 2477–2480, 2010.

BELLANGER, X. et al. Stability and toxicity of ZnO quantum dots: Interplay between nanoparticles and bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 110–116, 2015.

BERUBE, L. P.; L'ESPÉRANCE, G. A quantitative method of determining the degree

of texture of zinc electrodeposits. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 136, n. 8, p. 2314–2315, 1989.

BILAL, M. B. et al. A study of the structural changes during the dyeing process of Ingeo™ fibers of poly (lactic acid). **Textile research journal**, v. 81, n. 8, p. 838–846, 2011.

BISWAS, A. et al. Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. **Advances in colloid and interface science**, v. 170, n. 1–2, p. 2–27, 2012.

BÖTTCHER, H. et al. Qualitative investigations of the photocatalytic dye destruction by TiO₂-coated polyester fabrics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 177–185, 2010.

BROASCA, G. et al. Characterization of ZnO coated polyester fabrics for UV protection. **Applied Surface Science**, v. 279, p. 272–278, 2013.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. [s.l.] John wiley & sons New York, 2007. v. 7

CHANG, J. H.; AN, Y. U.; SUR, G. S. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 1, p. 94–103, 2002.

CHANG, M.; CAO, X.; ZENG, H. Electrodeposition growth of vertical ZnO nanorod/polyaniline heterostructured films and their optical properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 35, p. 15544–15547, 2009.

CHASTAIN, J.; KING JR, R. C. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. **Perkin-Elmer Corporation**, v. 40, p. 221, 1992.

CHAVOSHAN, S.; KHODADADI, M.; NASSEH, N. Photocatalytic degradation of penicillin G from simulated wastewater using the UV/ZnO process: isotherm and kinetic

- study. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, p. 1–11, 2020.
- CHEN, C. et al. One-dimensional nanomaterials for energy storage. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 11, p. 113002, 2018.
- CHENG, Q.-Y. et al. Biobased super-hydrophobic coating on cotton fabric fabricated by spray-coating for efficient oil/water separation. **Polymer Testing**, v. 66, p. 41–47, 2018.
- CHOWDHURY, M. I. H. et al. Photocatalytic degradation of methyl orange under UV using ZnO as catalyst. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 9, n. 6, p. 1646–1649, 2018.
- CUI, X. et al. Polydimethylsiloxane-titania nanocomposite coating: fabrication and corrosion resistance. **Polymer**, v. 138, p. 203–210, 2018.
- DANESHVAR, N. et al. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. **Separation and purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 91–98, 2007.
- DASARI, T. P.; PATHAKOTI, K.; HWANG, H.-M. Determination of the mechanism of photoinduced toxicity of selected metal oxide nanoparticles (ZnO, CuO, Co₃O₄ and TiO₂) to E. coli bacteria. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 5, p. 882–888, 2013.
- DAYAKAR, T. et al. Novel synthesis and structural analysis of zinc oxide nanoparticles for the non enzymatic glucose biosensor. **Materials Science and Engineering: C**, v. 75, p. 1472–1479, 2017.
- DEV, A. et al. Preparation of poly(lactic acid)/chitosan nanoparticles for anti-HIV drug delivery applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 833–838, 2010.
- DI MAURO, A. et al. Novel synthesis of ZnO/PMMA nanocomposites for photocatalytic applications. **Scientific reports**, v. 7, p. 40895, 2017.

DJAHNIT, L. et al. Structural characterization and thermal degradation of poly (methylmethacrylate)/zinc oxide nanocomposites. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 56, n. 3, p. 189–196, 2019.

DOM, R.; KIM, H. G.; BORSE, P. H. Efficient hydrogen generation over (100)-oriented ZnO nanostructured photoanodes under solar light. **CrystEngComm**, v. 16, n. 12, p. 2432–2439, 2014.

EGERTON, R. F. **Physical principles of electron microscopy**. [s.l.] Springer, 2005.

EL GHISSASSI, F. et al. A review of human carcinogens—part D: radiation. **The lancet oncology**, v. 10, n. 8, p. 751–752, 2009.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. **Journal of hazardous materials**, v. 173, n. 1–3, p. 445–449, 2010.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 59, n. 1–2, p. 81–89, 2005a.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 175, n. 1, p. 29–38, 2005b.

FATEHAH, M. O.; AZIZ, H. A.; STOLL, S. Stability of ZnO nanoparticles in solution. Influence of pH, dissolution, aggregation and disaggregation effects. **Journal of Colloid Science and Biotechnology**, v. 3, n. 1, p. 75–84, 2014.

FEYNMAN, R. **There's Plenty of Room at the Bottom**. California Institute of Technology: 1959

FLORES-PACHECO, A.; MONTES-BOJÓRQUEZ, J. R.; AYÓN, A. A. **Evaluation of pH-tuned ZnO down-shifting photoluminescent quantum dots and their**

influence on single-crystal silicon solar cells. Proc.SPIE. **Anais...mar.**

2019Disponível em: <<https://doi.org/10.1117/12.2510970>>

FRUNZA, L. et al. Photocatalytic activity of wool fabrics deposited at low temperature with ZnO or TiO₂ nanoparticles: Methylene blue degradation as a test reaction.

Catalysis Today, v. 306, p. 251–259, 2018.

GANS, A. et al. Dip-coating of suspensions. **Soft matter**, v. 15, n. 2, p. 252–261, 2019.

GAUTAM, K. et al. The effect of growth temperature of seed layer on the structural and optical properties of ZnO nanorods. **Superlattices and Microstructures**, v. 93, p. 101–108, 2016.

GEORGE, A.; SHAH, P. A.; SHRIVASTAV, P. S. Natural biodegradable polymers based nano-formulations for drug delivery: A review. **International journal of pharmaceutics**, 2019.

GHAYEMPOUR, S.; MONTAZER, M. Ultrasound irradiation based in-situ synthesis of star-like Tragacanth gum/zinc oxide nanoparticles on cotton fabric. v. 34, p. 458–465, 2017.

GIRALDI, T. R. et al. Annealing effects on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 11, n. 4, p. 3635–3640, 2011.

GOLOVIN, K. et al. Designing self-healing superhydrophobic surfaces with exceptional mechanical durability. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 12, p. 11212–11223, 2017.

GONG, M. et al. All-printable ZnO quantum dots/graphene van der Waals heterostructures for ultrasensitive detection of ultraviolet light. **ACS nano**, v. 11, n. 4, p. 4114–4123, 2017.

GORGIEVA, S. et al. Textile-based biomaterials for surgical applications. In:

Fundamental Biomaterials: Polymers. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 179–215.

GU, C. H. et al. Biodegradable multilayer barrier films based on alginate/polyethyleneimine and biaxially oriented poly(lactic acid). **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1579–1585, 2013.

GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 4, p. 455–482, 2007.

GUPTA, D.; GULRAJANI, M. Self cleaning finishes for textiles. **Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection. 1st ed. Cambridge, UK: Woodhead Publishing**, p. 257, 2014.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1–25, 2015.

GUSAIN, R. et al. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. **Advances in colloid and interface science**, v. 272, p. 102009, 2019.

HAIDER, A. J.; HAIDER, M. J.; MEHDE, M. S. **A review on preparation of silver nano-particles.** AIP Conference Proceedings. **Anais...AIP Publishing**, 2018

HAMEDANI, N. F.; FARZANEH, F. Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (Wurtzite) structure in water using microwave irradiation. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, v. 17, n. 3, p. 231–234, 2006.

HARTMANN, M. H. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. **Biopolymers from Renewable Resources**, p. 367–411, 1998.

HASSLER, C.; BORETIUS, T.; STIEGLITZ, T. Polymers for neural implants. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 1, p. 18–33, 2011.

HEIDBREder, L. M. et al. Tackling the plastic problem: A review on perceptions, behaviors, and interventions. **Science of the total environment**, 2019.

HU, W.; HUANG, Z. M. Biocompatibility of braided poly(L-lactic acid) nanofiber wires applied as tissue sutures. **Polymer International**, v. 59, n. 1, p. 92–99, 2010.

IKRAM, A. et al. Enhanced photoelectrochemical conversion performance of ZnO quantum dots sensitized α -Fe₂O₃ thin films. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 16, p. 5583–5592, 2015.

IRIMPAN, L.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Spectral and nonlinear optical characteristics of nanocomposites of ZnO-CdS. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 9, 2008.

JAAFAR, N. F. et al. Strategies for the formation of oxygen vacancies in zinc oxide nanoparticles used for photocatalytic degradation of phenol under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112202, 2020.

JALAL, R. et al. ZnO nanofluids: green synthesis, characterization, and antibacterial activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, n. 1–2, p. 198–201, 2010.

JANG, Y. J.; SIMER, C.; OHM, T. Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nanocrystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 1, p. 67–77, 2006.

JI, Q. et al. Layer-by-layer films of graphene and ionic liquids for highly selective gas sensing. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 50, p. 9737–9739, 2010.

JIANG, C. et al. Robust multifunctional superhydrophobic fabric with UV induced reversible wettability, photocatalytic self-cleaning property, and oil-water separation via thiol-ene click chemistry. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 34–44, 2019.

JIN, S.-E. et al. Photocatalytic antibacterial application of zinc oxide nanoparticles and self-assembled networks under dual UV irradiation for enhanced disinfection.

International journal of nanomedicine, v. 14, p. 1737, 2019.

JOGAIAH, S. **Applications of biopolymers in agriculture with special reference to role of plant derived biopolymers in crop protection.** [s.l: s.n.].

JUSTER, H.; VAN DER AAR, B.; DE BROUWER, H. A review on microfabrication of thermoplastic polymer-based microneedle arrays. **Polymer Engineering & Science**, v. 59, n. 5, p. 877–890, 2019.

KARATUM, O. et al. Light-Emitting Devices Based on Type-II InP/ZnO Quantum Dots. **ACS Photonics**, v. 6, n. 4, p. 939–946, 17 abr. 2019.

KHAN, M. et al. Self-cleaning properties of electrospun PVA/TiO₂ and PVA/ZnO nanofibers composites. **Nanomaterials**, v. 8, n. 9, p. 644, 2018.

KHAN, R. et al. Low-temperature synthesis of ZnO quantum dots for photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation. **Ceramics international**, v. 40, n. 9, p. 14827–14831, 2014.

KHAYYAT, S. A.; AKHTAR, M. S.; UMAR, A. ZnO nanocapsules for photocatalytic degradation of thionine. **Materials Letters**, v. 81, p. 239–241, 2012.

KHODJA, A. A. et al. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, n. 2–3, p. 231–239, 2001.

KISS, E.; BERTÓTI, I.; VARGHA-BUTLER, E. I. XPS and wettability characterization of modified poly (lactic acid) and poly (lactic/glycolic acid) films. **Journal of colloid and interface science**, v. 245, n. 1, p. 91–98, 2002.

KOLEKAR, T. V et al. Synthesis by sol–gel method and characterization of ZnO nanoparticles. **Indian streams research journal**, v. 1, n. 1, 2011.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 1, p. 82–84, 2008.

KUMAR, S. et al. Bionanocomposite films of agar incorporated with ZnO nanoparticles as an active packaging material for shelf life extension of green grape. **Heliyon**, v. 5, n. 6, p. e01867, 2019.

KUMBAR, S. G. et al. Electrospun poly(lactic acid-co-glycolic acid) scaffolds for skin tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 30, p. 4100–4107, 2008.

LACKHOFF, M.; NIESSNER, R. Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 24, p. 5342–5347, 2002.

LEE, H. J. et al. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Cd 0.5 Zn 0.5 S/ZnO Photocatalysts under Visible Light Irradiation. **Applied Chemistry for Engineering**, v. 26, n. 3, p. 356–361, 2015.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. **Water research**, v. 88, p. 428–448, 2016.

LI, Y. et al. Novel infrared radiation properties of cotton fabric coated with nano Zn/ZnO particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 300, n. 1–2, p. 140–144, 2007.

LIANG, Z. et al. Nanotubes Prepared by Layer-by-Layer Coating of Porous Membrane Templates. **Advanced Materials**, v. 15, n. 21, p. 1849–1853, 2003.

LIN, D. et al. Synthesis and characterization of cubic mesoporous bridged polysilsesquioxane for removing organic pollutants from water. **Chemosphere**, v. 103, p. 188–196, 2014.

LIN, K.-F. et al. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol–gel method. **Chemical Physics Letters**, v. 409, n. 4–6, p. 208–211, 2005.

LIN, Z. et al. Corrosion resistance research of ZnO/polyelectrolyte composite film. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 11, p. 8512–8519, 2016.

LIU, X. et al. Controllable synthesis and change of emission color from green to orange of ZnO quantum dots using different solvents. **New J. Chem.**, v. 39, n. 4, p. 2881–2888, 2015.

LOEWENSTEIN, T. et al. Textile electrodes as substrates for the electrodeposition of porous ZnO. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 14, p. 1844–1847, 2008.

MA, H.; WILLIAMS, P. L.; DIAMOND, S. A. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles—a review. **Environmental Pollution**, v. 172, p. 76–85, 2013.

MADATHIL, A. N. P.; VANAJA, K. A.; JAYARAJ, M. K. **Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method**. Nanophotonic Materials IV. **Anais...International Society for Optics and Photonics**, 2007

MATSUMURA, Y.; ANANTHASWAMY, H. N. Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 195, n. 3, p. 298–308, 2004.

MEKASUWANDUMRONG, O. et al. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 77–84, 2010.

MOOSS, V. A. et al. Polyurethane films modified with polyaniline-zinc oxide nanocomposites for biofouling mitigation. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 1400–1410, 2019.

MORAIS, J. L. Estudo da potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, isolados e integrados com tratamentos biológicos convencionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. **Programa de Pós-Graduação em Química (doutorado), UFPR, Curitiba**, 2005.

MOUSAVI, S. S.; SAJAD, B.; MAJLESARA, M. H. Fast response ZnO/PVA nanocomposite-based photodiodes modified by graphene quantum dots. **Materials & Design**, v. 162, p. 249–255, 2019.

MOUSSODIA, R.-O. et al. Biocompatible and stable ZnO quantum dots generated by functionalization with siloxane-core PAMAM dendrons. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 1147–1155, 2010.

MUJICA-GARCIA, A. et al. Poly (lactic acid) melt-spun fibers reinforced with functionalized cellulose nanocrystals. **RSC Advances**, v. 6, n. 11, p. 9221–9231, 2016.

MULFINGER, L. et al. Synthesis and study of silver nanoparticles. **Journal of chemical education**, v. 84, n. 2, p. 322, 2007.

MWAURA, J. K. et al. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 2006.

NOGUEZ, C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 10, p. 3806–3819, 2007.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536–551, 2018.

OU, X.; CAKMAK, M. Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films. **Polymer**, v. 49, n. 24, p. 5344–5352, 2008.

PACHOLSKI, C.; KORNOWSKI, A.; WELLER, H. Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 41, n. 7, p. 1188–1191, 2002.

PADINJAKKARA, A. et al. **Biopolymers and Biomaterials**. [s.l.] CRC Press, 2018.

PAL, S.; MONDAL, S.; MAITY, J. Synthesis, characterization and photocatalytic

properties of ZnO nanoparticles and cotton fabric modified with ZnO nanoparticles via in-situ hydrothermal coating technique: Dual response. **Materials Technology**, v. 33, n. 14, p. 884–891, 2018.

PALOMINOS, R. A. et al. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1–2, p. 100–105, 2009.

PARK, H.-H. et al. Position-controlled hydrothermal growth of ZnO nanorods on arbitrary substrates with a patterned seed layer via ultraviolet-assisted nanoimprint lithography. **CrystEngComm**, v. 15, n. 17, p. 3463–3469, 2013.

PARK, Y. et al. Highly sensitive and selective isoprene sensing performance of ZnO quantum dots for a breath analyzer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 290, p. 258–266, 2019.

PARK, Y.; PARK, C. H.; KIM, J. A quantitative analysis on the surface roughness and the level of hydrophobicity for superhydrophobic ZnO nanorods grown textiles. **Textile Research Journal**, v. 84, n. 16, p. 1776–1788, 2014.

PATIL, G. D. et al. A new method to prepare superhydrophobic cotton fabrics by post-coating surface modification of ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 255, p. 126562, 2019.

PEARTON, S. J. et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in materials science**, v. 50, n. 3, p. 293–340, 2005.

PETKOVA, P. et al. Sonochemical coating of textiles with hybrid ZnO/chitosan antimicrobial nanoparticles. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 2, p. 1164–1172, 2014.

PRASAD, A.; KANDASUBRAMANIAN, B. Fused deposition processing polycaprolactone of composites for biomedical applications. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 13, p. 1365–1398, 2019.

PRASAD, V. et al. Durable multifunctional finishing of cotton fabrics by in situ synthesis of nano-ZnO. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 936–940, 2016.

QIN, L. et al. Enhanced ultraviolet sensitivity of zinc oxide nanoparticle photoconductors by surface passivation. **Optical Materials**, v. 33, n. 3, p. 359–362, 2011.

QIU, B. et al. Construction of chitosan/ZnO nanocomposite film by in situ precipitation. **International journal of biological macromolecules**, v. 122, p. 82–87, 2019.

QUIRK, R. A. et al. Controlling biological interactions with poly (lactic acid) by surface entrapment modification. **Langmuir**, v. 17, n. 9, p. 2817–2820, 2001.

RAGHUPATHI, K. R.; KOODALI, R. T.; MANNA, A. C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. **Langmuir**, v. 27, n. 7, p. 4020–4028, 2011.

RAJA, A. et al. Eco-friendly preparation of zinc oxide nanoparticles using *Tabernaemontana divaricata* and its photocatalytic and antimicrobial activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 181, p. 53–58, 2018.

RAMESH, M.; ANBUVANNAN, M.; VIRUTHAGIRI, G. Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Solanum nigrum* leaf extract and their antibacterial activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 864–870, 2015.

RAMOT, Y. et al. Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 153–162, 2016.

RAMUTSHATSHA, D. et al. Simultaneous removal of Na, Ca, K and Mg from synthetic brine and seawater using Fe₂O₃-SiO₂ mixed oxide nanostructures: Kinetics and isotherms studies. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 104, p. 206–216, 2018.

RANI, K. V.; SARMA, B.; SARMA, A. Plasma pretreatment on tasar silk fabrics coated with ZnO nanoparticles against antibacterial activity. **Surface Review and Letters**, v. 26, n. 05, p. 1850193, 2019.

RAOUFI, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. **Renewable Energy**, v. 50, p. 932–937, 2013.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 3, p. 338–356, 2010.

RATAN, S. et al. Fabrication and characterization of ZnO quantum dots based metal-semiconductor-metal sensor for hydrogen gas. **Nanotechnology**, 2019.

REDDY, N.; NAMA, D.; YANG, Y. Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 233–241, 2008.

REN, G. et al. A simple way to an ultra-robust superhydrophobic fabric with mechanical stability, UV durability, and UV shielding property. **Journal of colloid and interface science**, v. 522, p. 57–62, 2018.

REZAEI, F. et al. Plasma modification of poly lactic acid solutions to generate high quality electrospun PLA nanofibers. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 2241, 2018.

RICHARDSON, J. J. et al. Innovation in Layer-by-Layer Assembly. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 23, p. 14828–14867, 2016.

RISTIĆ, M. et al. Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 397, n. 1–2, p. L1–L4, 2005.

ROGERS, B.; ADAMS, J.; PENNATHUR, S. **Nanotechnology: The Whole Story**. [s.l.] CRC Press, 2013.

ROMÁN, L. E. et al. Blocking erythemally weighted UV radiation using cotton fabrics functionalized with ZnO nanoparticles in situ. **Applied Surface Science**, v. 469, p.

204–212, 2019.

SABRA, F. S.; MEHANA, E.-S. E.-D. Pesticides toxicity in fish with particular reference to insecticides. **Asian Journal of Agriculture and Food Sciences**, v. 3, n. 1, 2015.

SADEGHI, S. et al. Efficient White LEDs Using Liquid-state Magic-sized CdSe Quantum Dots. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 10061, 2019.

SAKTHIVEL, S. et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar energy materials and solar cells**, v. 77, n. 1, p. 65–82, 2003.

SALAT, M. et al. Durable antimicrobial cotton textiles coated sonochemically with ZnO nanoparticles embedded in an in-situ enzymatically generated bioadhesive. **Carbohydrate polymers**, v. 189, p. 198–203, 2018.

SALEEM, M. et al. Effect of zinc acetate concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by Sol-Gel method. **International Journal of Physical Sciences**, v. 7, n. 23, p. 2971–2979, 2012.

SAMANTA, A. K. et al. Statistical optimisation of nano-zinc oxide-based fire-protective finish on jute fabric. In: **Functional Textiles and Clothing**. [s.l.] Springer, 2019. p. 167–191.

SANDERS, W. C. **Basic Principles of Nanotechnology**. [s.l.] CRC Press, 2019.

SANGEETHA, G.; RAJESHWARI, S.; VENCKATESH, R. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2560–2566, 2011.

SEIL, J. T.; WEBSTER, T. J. Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. **International journal of nanomedicine**, v. 7, p. 2767, 2012.

SHABAN, M.; ABDALLAH, S.; KHALEK, A. A. Characterization and photocatalytic properties of cotton fibers modified with ZnO nanoparticles using sol–gel spin coating

technique. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 5, n. 3, p. 277–283, 2016.

SHARMA, M. et al. Microbial Degradation of Plastic—A Brief Review. **CIB Tech Journal of Microbiology**, v. 4, p. 85–89, 2015.

SHARMA, S.; PANDE, S. S.; SWAMINATHAN, P. Top-down synthesis of zinc oxide based inks for inkjet printing. **RSC Advances**, v. 7, n. 63, p. 39411–39419, 2017.

SINGH, V.; SHARMA, P. K.; CHAUHAN, P. Synthesis of CdS nanoparticles with enhanced optical properties. **Materials Characterization**, v. 62, n. 1, p. 43–52, 2011.

SKRABALAK, S. E. et al. Gold nanocages: synthesis, properties, and applications. **Accounts of chemical research**, v. 41, n. 12, p. 1587–1595, 2008.

SMITH, K. H. et al. Integrating top-down and self-assembly in the fabrication of peptide and protein-based biomedical materials. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 9, p. 4563–4577, 2011.

SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. **Separation and Purification Technology**, v. 56, n. 1, p. 101–107, 2007.

SU, Y. H. et al. Surface plasmon resonance of layer-by-layer gold nanoparticles induced photoelectric current in environmentally-friendly plasmon-sensitized solar cell. **Light: Science and Applications**, v. 1, n. JUNE, p. 2–6, 2012.

SUDRAJAT, H. Superior photocatalytic activity of polyester fabrics coated with zinc oxide from waste hot dipping zinc. **Journal of cleaner production**, v. 172, p. 1722–1729, 2018.

SULTAN, S. M. et al. Electrical characteristics of top-down ZnO nanowire transistors using remote plasma ALD. **IEEE Electron Device Letters**, v. 33, n. 2, p. 203–205, 2011.

- TALEBIAN, N.; AMININEZHAD, S. M.; DOUDI, M. Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 120, p. 66–73, 2013.
- TANG, Z. et al. Biomedical applications of layer-by-layer assembly: From biomimetics to tissue engineering. **Advanced Materials**, v. 18, n. 24, p. 3203–3224, 2006.
- TANIGUCHI, N.; ARAKAWA, C.; KOBAYASHI, T. **On the basic concept of 'nanotechnology'**. Proceedings of the International Conference on Production Engineering, 1974-8. **Anais...**一般社団法人日本機械学会, 1974
- TEIXEIRA, S. et al. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly (vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497–504, 2016.
- TIAN, J.; CAO, G. Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells. **Nano reviews**, v. 4, n. 1, p. 22578, 2013.
- TIEN, H. N. et al. One-pot synthesis of a reduced graphene oxide-zinc oxide sphere composite and its use as a visible light photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 126–133, 2013.
- TOLVAJ, L.; MITSUI, K.; VARGA, D. Validity limits of Kubelka–Munk theory for DRIFT spectra of photodegraded solid wood. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 135–146, 2011.
- UĞUR, Ş. S. et al. Modifying of cotton fabric surface with Nano-ZnO multilayer films by Layer-by-Layer deposition method. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 7, p. 1204–1210, 2010.
- VENGATESAN, M. R.; VARGHESE, A. M.; MITTAL, V. Thermal properties of thermoset polymers. In: **Thermosets**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 69–114.
- VERBIČ, A.; GORJANC, M.; SIMONČIČ, B. Zinc Oxide for Functional Textile Coatings:

Recent Advances. **Coatings**, v. 9, n. 9, p. 550, 2019.

VIDHYA, K. et al. Structural and optical characterization of pure and starch-capped ZnO quantum dots and their photocatalytic activity. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 2, p. 235–243, 2015.

VINK, E. T. H. et al. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 403–419, 2003.

VISWANATH, V. et al. Zinc oxide encapsulated poly (vinyl alcohol) nanocomposite films as an efficient third-order nonlinear optical material: Structure, microstructure, emission and intense low threshold optical limiting properties. **Materials Research Bulletin**, v. 112, p. 281–291, 2019.

WANG, L. et al. Superhydrophobic and ultraviolet-blocking cotton textiles. **ACS applied materials & interfaces**, v. 3, n. 4, p. 1277–1281, 2011.

WANG, M. et al. N doping to ZnO nanorods for photoelectrochemical water splitting under visible light: engineered impurity distribution and terraced band structure. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 1–13, 2015.

WANG, M. et al. Fabrication of highly durable polysiloxane-zinc oxide (ZnO) coated polyethylene terephthalate (PET) fabric with improved ultraviolet resistance, hydrophobicity, and thermal resistance. **Journal of colloid and interface science**, v. 537, p. 91–100, 2019.

WANG, Q. et al. Photodegradation of rhodamine B with MoS₂/Bi₂O₂CO₃ composites under UV light irradiation. **Applied surface science**, v. 313, p. 537–544, 2014.

WANG, S.; CUI, W.; BEI, J. Bulk and surface modifications of polylactide. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 3, p. 547–556, 2005.

WANG, Z. L. et al. Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 14, n. 10, p. 943–956, 2004.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.

WRÓBLEWSKA-KREPSZTUL, J. et al. Biopolymers for biomedical and pharmaceutical applications: recent advances and overview of alginate electrospinning. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 404, 2019.

XU, B. et al. Preparation of superhydrophobic cotton fabrics based on SiO₂ nanoparticles and ZnO nanorod arrays with subsequent hydrophobic modification. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 9–10, p. 1556–1561, 2010.

YANG, C.; TARTAGLINO, U.; PERSSON, B. N. J. Influence of surface roughness on superhydrophobicity. **Physical review letters**, v. 97, n. 11, p. 116103, 2006.

YANG, J. et al. Enhancing the cell affinity of macroporous poly (L-lactide) cell scaffold by a convenient surface modification method. **Polymer international**, v. 52, n. 12, p. 1892–1899, 2003.

YANG, M. et al. Facile fabrication of robust fluorine-free superhydrophobic cellulosic fabric for self-cleaning, photocatalysis and UV shielding. **Cellulose**, v. 26, n. 13–14, p. 8153–8164, 2019.

YIN, H. et al. Facile Single-Step Fabrication of Robust Superhydrophobic Carbon Nanotube Films on Different Porous Supports. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 8, p. 2976–2982, 2019.

YU, D.; CAI, R.; LIU, Z. Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 7, p. 1617–1624, 2004.

ZAK, A. K. et al. Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 395–400, 2013.

ZHAI, W.; ZHOU, K. Nanomaterials in Superlubricity. **Advanced Functional**

Materials, p. 1806395, 2019.

ZHANG, H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials. **ACS nano**, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 2015.

ZHANG, Y. **ZnO Nanostructures: Fabrication and Applications**. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2017. v. 43

ZHANG, Y. et al. Photodegradation pathway of rhodamine B with novel Au nanorods@ ZnO microspheres driven by visible light irradiation. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 5, p. 3149–3162, 2018.

ZHANG, Z.; CHEN, Y.; GUO, J. ZnO nanorods patterned-textile using a novel hydrothermal method for sandwich structured-piezoelectric nanogenerator for human energy harvesting. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 105, p. 212–218, 2019.

ZHU, Y. et al. Layer-by-layer assembly to modify poly(L-lactic acid) surface toward improving its cytocompatibility to human endothelial cells. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 2, p. 446–452, 2003.

ZHU, Z. et al. Catalytic degradation of recalcitrant pollutants by Fenton-like process using polyacrylonitrile-supported iron (II) phthalocyanine nanofibers: intermediates and pathway. **Water research**, v. 93, p. 296–305, 2016.

ZU, P. et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. **Solid State Communications**, v. 103, n. 8, p. 459–463, 1997.