

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

André Luís Simões Andrade

**USO DE BIONANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/ARGILA NA MODIFICAÇÃO
SUPERFICIAL DE TECIDOS DE ALGODÃO E SEU EFEITO ANTIMICROBIANO E
BLOQUEADOR UV**

Campina Grande – PB

2019

André Luís Simões Andrade

**USO DE BIONANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/ARGILA NA MODIFICAÇÃO
SUPERFICIAL DE TECIDOS DE ALGODÃO E SEU EFEITO ANTIMICROBIANO E
BLOQUEADOR UV**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Suédina Maria de Lima Silva

Campina Grande – PB

2019

A553u

Andrade, André Luís Simões.

Uso de bionanocompósitos quitosana/argila na modificação superficial de tecidos de algodão e seu efeito antimicrobiano e bloqueador UV / André Luís Simões Andrade. – Campina Grande, 2019.

100 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof.^a Dr.^a Suédina Maria de Lima e Silva".

Referências.

1. Quitosana. 2. Recobrimento de Tecidos. 3. Bionanocompósitos. 4. Propriedade Antimicrobiana. 5. Fator de Proteção UV. I. Silva, Suédina Maria de Lima e. II. Título.

CDU 677.473(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Profissional Meteorologista, Operador de Estação Aeronáutica, Técnico em Informação Aeronáutica e Segurança Operacional junto a INFRAERO (1996 -)
- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2009)
- Licenciatura em Matemática pela UFPB (2011)
- Especialização em Gestão Ambiental na Indústria pela UEPB/SENAI (2012)
- Especialização em Segurança do Trabalho pela Faculdades Anglo Americano (2013)
- Curso Técnico Profissionalizante em Meteorologia pela UNIVAP (2013)
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2013)
- Professor e Pesquisador em Ciências Aeronáutica pela Uninassau/SerEducativa (2018 -)
- MBA em Gestão Empreendedora e Inovação pela UFCG (2019)

ANDRÉ LUIS SIMÕES ANDRADE

USO DE BIONANOCOMPOSITOS QUITOSANA/ARGILA NA MODIFICAÇÃO
SUPERFICIAL DE TECIDOS DE ALGODÃO E SEU EFEITO ANTIMICROBIANO E
BLOQUEADOR UV

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 22/05/2019

Suédina M^a de L^a Silva

Dr.^a Suédina Maria de Lima Silva
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Laura Hecker de Carvalho

Dr.^a Laura Hecker de Carvalho
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Hélio de Lucena Lira

Dr. Hélio de Lucena Lira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Alecsandra Ferreira Tomaz

Dr.^a Alecsandra Ferreira Tomaz
Examinadora Externa
UEPB/DF

Nadja Maria da Silva Oliveira

Dr.^a Nadja Maria da Silva Oliveira
Examinadora Externa
DO-UEPB

*À Deus, por ser meu amigo e pai,
me apoiando, orientando, protegendo e
amando em todos os momentos da minha
vida. À Ele toda honra e louvor.*

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, à Deus, pela Sua paciência, misericórdia, amor e proteção, colocando anjos nos meus caminhos, como os que listo abaixo:

À minha amada esposa Daniela e aos meus filhos Júlia e Lucas, pois, sem amor, nada seria.

Yeda, Rapha, Ruth, Sofia, Alice, Cristiane, Camila, Antônio, Maria, Juliana, Beatriz, Allana, Vivien e Allegra, pois abaixo de Deus nossa fortaleza é a nossa família.

Aos amigos do Aeroporto e do grupo Nanopol, suporte essencial nos momentos dos aperreios, seja com conselhos ou ajuda direta, nunca me deixaram esmorecer: Paulo Afonso, Gildete (*in memoriam*), Marcos, José Carlos, Francinaldo, Eltonio, Wellington, Marcos, Débora, Izarelli, Bárbara, Pedro, Matheus, Rafaella, Cristiano, um grande e caloroso abraço à todos, pois amigos são para se guardar dentro do peito para toda a vida.

Aos membros da banca examinadora por terem aceitado o convite e pelas valiosas contribuições.

A Márcia e André, secretários do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção, orientações e dedicação em todos os detalhes deste caminhar universitário e para a vida.

Às minhas orientadoras, Profa. Suédina Maria de Lima Silva e no começo da luta, Laura Hecker de Cavalho, um agradecimento todo especial por tudo e tantas coisa que minha memória não consegue nem listar, pois sem seus apoios e dedicações meus sonhos teriam ficado somente no idílico.

Ao Prof. Marcus Vinicius Lia Fook, por viabilizar a realização de diversos ensaios, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, por ter me estendido as mãos diversas vezes, tanto nos ensaios como nas disciplinas.

Ao Laboratório de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA), pela realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat) da UFCG e aos coordenadores Prof. Romualdo Rodrigues Menezes e Prof. Gelmires Araújo Neves, minha gratidão.

A todos aqueles que minha pobre memória não consegue recobrar, que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um acabamento têxtil baseado em bionanocompósitos quitosana/argila em tecidos de algodão na tentativa de lhes conferir propriedades antimicrobianas e bloqueador UV. Primeiramente foram testadas duas quitosanas comerciais, codificadas de Q86 e Q92, pois, segundo suas fichas técnicas possuíam graus de desacetilação de (GD) de 86,7% e 92,0%. Foram preparadas soluções a 1% e 2% (m/v) de quitosana em ácido acético 1% (v/v), onde foram imersas amostras de tecido 100% algodão (com 150 (T150F) e 200 (T200F) fios), para promover a modificação superficial. As quitosanas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para a determinação do Grau de Desacetilação (GD) e por viscosimetria capilar para determinação da Massa Molar (Mv). As amostras de tecido foram impregnadas em soluções de quitosana e bionanocompósitos quitosana/argila, em concentrações de 5, 10 e 50% em massa de argila Cloisite C20A em relação à quitosana. Sob as mesmas condições de preparação, foram obtidas soluções de quitosana com o acréscimo do plastificante Polietilenoglicol (PEG), para promover a melhor impregnação dos filmes e/ou agente reticulante Irgacure®, com posterior exposição a uma fonte UV para promover reticulação. Os tecidos recobertos foram caracterizados por FTIR, Microscopia Ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), grau de intumescimento (GI), medida de Ângulo de contato e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS). Além destas caracterizações, a atividade antimicrobiana e fator de proteção solar também foram avaliadas. Os valores dos GD das duas quitosanas utilizadas diferiam dos reportados pelos fabricantes, sendo para ambas quitosanas de aproximadamente 76%. Quanto a massa molar, observou-se que a Q86 possuía massa molar de aproximadamente 35 kDa e a Q92 de 90 kDa e que a imersão dos tecidos em soluções de quitosana, em qualquer concentração, alterou a cor das amostras. Selecionou-se a Q86 para a etapa de avaliação da atividade antimicrobiana, por esta apresentar menor massa molar que a Q92, potencializando a atividade contra cepas Gram negativas e o tecido T200F também foi selecionado, por prover maior superfície útil à cobertura por filmes de quitosana. Os ensaios de GI, Ângulo de contato, MO e MEV demonstraram que não houve contribuição das variáveis de processamento ou do uso do PEG à cobertura das amostras. A MEV demonstrou alteração superficial das amostras de tecido e a Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS) confirmou a alteração da composição química da mesma. Os dados de FTIR das amostras de tecido ratificam os resultados de EDS. Os resultados de atividade antimicrobiana demonstraram apenas atividade tênue contra *E. Coli*. Os resultados de Fator de Proteção Ultravioleta (FPU) demonstram estatisticamente que as coberturas dos bionanocompósitos elevaram os FPU das amostras reticuladas. De acordo com estes resultados fica evidenciado que os tecidos de algodão recobertos com bionanocompósitos quitosana/argila podem ser promissores como tecidos ativos – com características antimicrobianas e com proteção UV.

Palavras-chave: Quitosana. Recobrimento de Tecidos. Bionanocompósito. Propriedade Antimicrobiana, Fator de Proteção UV.

ABSTRACT

The objective of this work was to develop a textile finishing based on chitosan/clay bionanocomposites in cotton fabrics in an attempt to confer antimicrobial and UV blocking properties. First, two commercial chitosans, coded as Q86 and Q92, were tested, according to their datasheets they had degrees of deacetylation (GD) of 86.7% and 92.0%. 1% and 2% (w/v) solutions of chitosan in 1% (v/v) acetic acid were prepared, where 100% cotton tissue samples were immersed (with 150 (T150F) and 200 (T200F) yarns), to promote surface modification. Chitosan was characterized by spectroscopy in the infrared region (FTIR) for determination of GD and by capillary viscosimetry for determination of Molecular Weight (Mv). The tissue samples were impregnated with chitosan and bionanocomposite chitosan/clay solutions at concentrations of 5, 10 and 50% of Cloisite C20A clay in relation to chitosan mass. Under the same conditions of preparation, chitosan solutions were obtained with the addition of the plasticizer Polyethyleneglycol (PEG), to promote better impregnation of the films and/or Irgacure® crosslinking agent, with subsequent exposure to a UV source to promote crosslinking. The coated tissues were characterized by FTIR, Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Swelling Degree, Contact Angle measurement, and Dispersive Energy Spectrometry (EDS). In addition to these characterizations, the antimicrobial activity and sun protection factor were also evaluated. The GD values of the two chitosans used were differed from those reported by the manufacturers, with both chitosans being approximately 76%. For molecular weight, it was observed that Q86 had a value near 35 kDa and Q92 of 90 kDa and that immersion of the tissues in chitosan solutions at any concentration altered the color of the samples. The Q86 was selected for the evaluation of the antimicrobial activity, since it presented lower molar mass than Q92, potentiating the activity against Gram negative strains. The T200F tissue was also selected, as it provided a greater useful surface for the coverage by chitosan films. The Swelling Degree, Contact Angle, MO and MEV tests showed that there was no contribution of the processing variables or the use of the PEG to the sample coverage. The SEM showed a superficial alteration of the tissue samples and the Dispersive Energy Spectrometry (EDS) confirmed the change in the chemical composition of the same. The FTIR data from the tissue samples confirm the results of EDS. The results of antimicrobial activity demonstrated only tenuous activity against *E. coli*. The Ultraviolet Protection Factor (FPU) results statistically show that the bionanocomposite coatings elevated the FPU of the crosslinked samples. According to these results it is evidenced that cotton fabrics coated with chitosan/clay bionanocomposites can be promising as active tissues - with antimicrobial characteristics and with UV protection.

Keywords: Chitosan, Fabric Covering, Bionanocomposite, Antimicrobial Property, Ultraviolet Protection Factor.

PUBLICAÇÕES

SANTOS, E. P. , NICÁCIO, P. H. M., BARBOSA, F. C., SILVA, H. N., **ANDRADE, A. L. S.**, FOOK, M. V. L., SILVA, S. M. L, LEITE, I. F. Chitosan/essential oils formulations for potential use as wound dressing: physical and antimicrobial properties. In. Materials. 2019 - Aceito para publicação

BÁRBARA S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; SIBELI, P.; **ANDRADE, A. L. S.**; HENRIQUE, P.. Preparação e caracterização de biofilmes quitosana/argila Brasgel para dispositivos de liberação controlada de fármacos. In: XVIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFRPE, 2018, Cabo de Santo Agostinho. Anais do XVIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFRPE, 2018.

ANDRADE, D. L. A. C. S. ; SIBELI, P.; STEFANY, B.; HENRIQUE, P.; **ANDRADE, A. L. S.** Preparação e caracterização de biofilmes quitosana/argila Argel para dispositivos de liberação controlada de fármacos. In: XVIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFRPE, 2018, Cabo de Santo Agostinho. Anais do XVIII, 2018.

ANDRADE, D. L. A. C. S. ; FERNANDES, I. M. M. ; STEFANY, B.; SIBELI . P.; **ANDRADE, A. L. S.** . Desenvolvimento de biofilmes quitosana/argila para liberação controlada de Dexametasona. In: II Congresso de Engenharias e III Semana das Engenharias da Unidade Acadêmica de Cabo de Santo Agostinho, 2017, Cabo de Santo Agostinho. Anais do II Congresso de Engenharias e III Semana das Engenharias da Unidade Acadêmica de Cabo de Santo Agostinho, 2017.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Semente do algodoeiro e estrutura química da celulose.	24
Figura 2 - Estrutura química da quitina.....	30
Figura 3 - Estrutura química da quitosana.....	31
Figura 4 – Processo de desacetilação parcial da Quitina em Quitosana. Fonte: (Berezina, 2016)	31
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura da montmorilonita.....	40
Figura 6 - Intercalação da quitosana em montmorilonita.	41
Figura 7 – Estrutura core-shell de nanopartícula Ag0-CTS-O-MPEG	46
Figura 8 – Fluxograma das etapas da pesquisa.....	54
Figura 9 – Primeira Etapa da Metodologia	56
Figura 10 – Segunda Etapa da Metodologia	58
Figura 11 – Espectros na região do infravermelho das quitosanas Q86 e Q92. ...	66
Figura 12 - Espectros na região do infravermelho dos tecidos puros e recobertos.	68
Figura 13 – Comparativo entre as amostras T150F e T200F: sem recobrimento (a); e recobertas com soluções das quitosana: sem neutralização - (b) e (c); com neutralização por imersão - (d) e (e); e com neutralização por borrifamento - (f) e (g).	71
Figura 14 – Imagens das MEV das amostras de T200F puro e com tratamentos superficiais de cobertura por soluções de quitosana.	74
Figura 15 – Imagens MEV de amostra T200F, T200FQ86 e pós ensaio de atividade antimicrobiana.....	75
Figura 16 – Rugosidade RMS obtidas através do Software Gwyddion 2.5, das imagens MEV das amostras T200F, T200FQ86 e pós T200FQ86 AM.....	76
Figura 17 – Imagens 3D das MO das amostras	77
Figura 18 – Rugosidade (nm) das superfícies das amostras caracterizadas por MO / Software Gwyddion 2.5	78
Figura 19 – Grau de Intumescimento dos T200F após recobrimento de quitosanas e quitosanas + argila (1%, 10% e 50% m/m).....	79

Figura 20 – Grau de Intumescimento das amostras de T200F após recobrimento de quitosanas e quitosanas+argila (1%, 10% e 50% m/m), com ou sem etapas posteriores de neutralização e/ou lavagem	80
Figura 21 – Grau de Intumescimento dos T200F após recobrimento de quitosanas e quitosanas + argila (1%, 10% e 50% m/m).....	80
Figura 22 – GI das amostras de algodão puro, algodão/quitosana, algodão/quitosana/reticulante, algodão/quitosana/argila e algodão/quitosana/argila/fotoiniciador	81
Figura 23 - valores do ângulo de contato das amostras	83
Figura 24 - Atividade antimicrobiana amostras autoclavadas frente à cepa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27 853.	85
Figura 25 - Atividade antimicrobiana de amostras autoclavadas frente à cepa de <i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC 12 228.	85
Figura 26 - Atividade antimicrobiana de amostras de algodão não autoclavadas frente à cepa de <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25 923.	86
Figura 27 - Atividade antimicrobiana de amostras de algodão autoclavadas frente à cepa de <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25 923.	86
Figura 28 - Atividade antimicrobiana de amostras de algodão autoclavadas frente à cepa de <i>Escherichia coli</i> ATCC 25 922.	87
Figura 29 - Atividade antimicrobiana de amostras de algodão não autoclavadas frente à cepa de <i>Escherichia coli</i> ATCC 25 922.	87
Figura 30 – Formação de halo frente à cepa de <i>Escherichia coli</i> ATCC 25 922...88	88
Figura 31 - Fator de proteção UV das amostras de tecidos de algodão puro e tratados.....	90
Figura 32 –Amostras T200F antes de serem submetidos a ensaio de atividade antimicrobiana contra cepas de <i>Staphylococcus aureus</i> a) e b) após ensaio.....	92
Figura 33 - Imagens MEV/EDS de amostras de tecidos de algodão sem e com recobrimento	94
Figura 34 – EDS da amostra T200F.....	95
Figura 35 – EDS da amostra T200FQ86M1.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média da fibra de algodão branca seca	23
Tabela 2 - Espectro de ação eritemal da CIE	38
Tabela 3 - Classificação de FPU e categorias de proteção dos tecidos segundo Norma AS/NZS 4399:1996.....	39
Tabela 4 – Codificação das amostras da seleção de Trama e tipo de Quitosana.	55
Tabela 5 – Codificação das amostras da etapa da seleção das variáveis de processamento.	55
Tabela 6 – Codificação das amostras recobertas com bionanocompósito / PEG / Irgacure.....	58
Tabela 7 – Codificação das amostras para FPU.	59
Tabela 8 – Valores do grau de desacetilação das quitosanas determinados experimentalmente.....	67
Tabela 9 - Análise estatística do Grau de Intumescimento.....	81
Tabela 10 – Análise estatística ANOVA Teste Tukey dos valores do ângulo de contato	83
Tabela 11 - Análise estatística dos dados de FPU	91
Tabela 12 - Identificação e composição química do tecido de algodão realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).	95
Tabela 13 - Identificação e composição química do tecido de algodão realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).	96
Tabela 14 – Grau de intumescimento das amostras de T200F impregnadas com Quitosanas e Quitosanas + Argila, onde M1 corresponde a concentração de 1 molar de quitosana e M2, 2 molar e A1, A10 e A50 as porcentagens de 1%, 10% e 50% de Argila C20A em massa de quitosana	114
Tabela 15 – Grau de intumescimento, onde IM corresponde as amostras apenas imersas na soluções de quitosanas Q86M1, Q92M1 e Q92M2, IM+NIÑLAV, amostras imersas e depois neutralizadas por imersão e não lavadas, IM+NILAV, amostras imersas e depois neutralizadas por imersão e lavadas, IM+NBÑLAV, amostras imersas e depois neutralizadas por borrifamento não lavadas e IM+NBLAV, amostras imersas e depois neutralizadas por borrifamento e lavadas	114

Tabela 16 – Grau de intumescimento, onde IM corresponde as amostras apenas imersas nas soluções de quitosanas, sob diferentes concentrações e condições de deposição	115
Tabela 17 – Grau de intumescimento, onde IM corresponde as amostras apenas imersas nas soluções de quitosanas de GD 92, sob diferentes concentrações e condições de deposição.....	116
Tabela 18 – Dados estatísticos das amostras de MO T150F através do software Gwyddion 2.51	117
Tabela 19 – Dados estatísticos das amostras de MO T200F através do software Gwyddion 2.51	118
Tabela 20 – Dados estatísticos das amostras de MEV T200F, T200FQ86 E T200FQ86 AM, através do software Gwyddion 2.51	119

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1.	Contaminações de tecidos	20
2.2.	Tecidos, fios e fibras têxteis	22
2.2.1.	Modificação superficial de materias têxteis	24
2.2.2.	Modificação superficial de materiais têxteis para fins antimicrobianos 27	
2.3.	Modificação superficial de materiais têxteis para fins de bloqueio UV .	29
2.4.	Quitosana.....	29
2.5.	Atividade antimicrobiana da quitosana	35
2.6.	Fator de Proteção UV em tecidos.....	37
2.7.	Argila Montmorilonita.....	39
2.8.	Estudos sobre modificação superficial de tecidos.....	42
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1.	Materiais.....	53
3.2.	Metodologia.....	53
3.2.1.	Preparação das amostras.....	53
3.2.2.	Recobrimento dos tecidos por imersão.....	59
3.2.3.	Cura dos tecidos recobertos	60
3.2.4.	Caracterização das amostras	60
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1.	Otimização do processo de obtenção das amostras	65
4.2.	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 65	
4.3.	Determinação da Massa Molar das Quitosanas	68
4.4.	Microscopia Ótica.....	69
4.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura	72
4.6.	Rugosidade	76
4.7.	Grau de Intumescimento	78
4.8.	Ângulo de Contato.....	82
4.9.	Atividade Antimicrobiana	84
4.10.	Fator de Proteção UV <i>in vitro</i>	89

4.11.	Microscopia Eletrônica de Varredura após Atividade Antimicrobiana ..	91
4.12.	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	93
5.	CONCLUSÕES	97
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
	APÊNDICE	114

1. INTRODUÇÃO

O controle do crescimento de microrganismos, como fungos e bactérias, é necessário para que não haja prejuízos aos indivíduos e bens, como os tecidos - e em especial os de origem natural, que são constituídos em sua maioria de celulose ou proteína (algodão, seda, etc.) - que podem se tornar ambientes propícios à proliferação dos microrganismos (Kong *et al.*, 2010; Shahid e Mohammad, 2013). Isto pode resultar em imperfeições estéticas, perda de propriedades e, principalmente, em impedimentos funcionais que podem trazer riscos à saúde (Periolatto *et al.*, 2012). Essa situação se torna mais crítica quando os tecidos são utilizados em ambientes de elevado risco de contaminações e que requerem alto índice de controle biológico tais como em hospitais e clínicas (Sardenberg *et al.*, 2003).

Usualmente o controle dos riscos biológicos é feito por meio do uso de agentes sanitários químicos. Uma das técnicas de controle bastante importante é o emprego de agentes antimicrobianos, onde tecidos diversos são submetidos a tratamentos superficiais antibactericidas (Emam *et al.*, 2013; Raza *et al.*, 2015). Diferentes produtos químicos, tais como compostos orgânicos (aminas ou compostos quaternários de amônia, álcoois, fenóis e aldeídos), compostos minerais (íons metálicos, óxidos e fotocatalisadores), compostos organometálicos e compostos naturais têm sido utilizados com essa finalidade. Entretanto, muitos desses agentes antimicrobianos podem trazer riscos à saúde por se tratar de produtos tóxicos ou carcinogênicos (Kang *et al.*, 2012). Por isso, o desenvolvimento e uso de produtos têxteis com funcionalidades, ditos tecidos tecnológicos, ou inteligentes, com propriedades como: impermeabilização ao ar, à umidade, ao calor, ao vento e à evaporação da água; isolamento e condutividade térmica; melhorias na flexibilidade, asperezas e à resistência a propagação de chamas; proteção solar e atividades antimicrobianas, que atendam as demandas socioambientais mundiais, têm despertado o interesse tanto da indústria quanto da academia.

A funcionalização de têxteis para proteção solar, comumente é realizada através da modificação das superfícies dos tecidos, buscando reduzir a transmissão de radiação UV para o usuário. Esta aplicação vem ganhando

destaque na academia e na indústria têxtil (Butola e Al., 2018; Yusuf, 2018.; Bashari *et al.*, 2019).

Dentre os produtos ecologicamente corretos que vêm sendo estudados para fins de modificação superficial de têxteis, visando promover atividade antimicrobianas, destacam-se os produtos naturais: aloe vera, óleo de eucalipto, feijão azuki e quitosana (Moura *et al.*, 2006; Laranjeira e Fávere, 2009). A quitosana, um poliamino sacarídeo natural, composto de 2-amino-2-desoxi- β -D-glucano combinado com ligações glicosídicas (ou copolímero de N-acetil-D-glucosamina e D-glucosamina), obtida a partir da desacetilação da quitina. É um dos recursos renováveis orgânicos mais abundantes do mundo (um dos principais constituintes das conchas de crustáceos, exoesqueleto de insetos e das paredes celulares de fungos) e pode ser considerada como uma alternativa adequada a outros agentes antimicrobianos (Nasr *et al.*, 2009; Fu *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013; El-Shafei *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2015). O interesse nesse polímero natural, para modificação de têxteis, se deve ao fato do mesmo ser biodegradável, biocompatível, não tóxico, apresentar atividade antimicrobiana e propriedades químicas e físicas versáteis (Peter, 1995; Agboh e Qin, 1997; Chang *et al.*, 2003; Rabea *et al.*, 2003; Krajewska, 2004; Prashanth e Tharanathan, 2007; Dutta *et al.*, 2009; Pillai *et al.*, 2009). Além disso, a quitosana é obtida a um custo relativamente baixo e é ecologicamente correta e segura para os seres humanos e para o ambiente (Suh e Matthew, 2000; Agnihotri *et al.*, 2004; Krajewska, 2004; Bagheri-Khoulenjani *et al.*, 2009; Dash *et al.*, 2011).

Buscando potencializar a atividade antimicrobiana da quitosana, diversos estudos foram realizados visando compatibilização desta com outros agentes antimicrobianos, a exemplo das nanopartículas metálicas de prata, cobre e zinco (Kong *et al.*, 2008; Feitor, 2010; Kong *et al.*, 2010; Khan *et al.*, 2013). Simultaneamente, observando as demandas ambientais, estudos buscaram a compatibilização com extratos vegetais (Chung *et al.*, 1998; Dastjerdi e Montazer, 2010; Nayak e Padhye, 2015), enquanto que outros pesquisadores buscaram a compatibilização com argilominerais (Darder *et al.*, 2003; Teixeira, 2011). Observou-se que poucos estudos foram realizados buscando a compatibilização de quitosana com argilominerais modificados com sais quaternários de amônio (Zhang *et al.*, 2017), mesmo estes sendo apresentados como bons agente antimicrobiano (Huang *et al.*, 2012; Tischer *et al.*, 2012).

Uma das principais limitações apresentadas pelo uso da quitosana no tratamento de tecidos para fins antimicrobianos, é a perda dessa atividade sob condições alcalinas. Isto se deve à fraca ligação entre o tecido e a quitosana, o que resulta na lixiviação gradual da mesma, da superfície das fibras durante a lavagem. O uso de agentes de reticulação tem sido proposto como forma de garantir a fixação da quitosana na superfície dos tecidos por um tempo mais prolongado, permitindo lavagens sucessivas e ainda assim manter uma adequada atividade antimicrobiana (Periolatto *et al.*, 2012; Periolatto *et al.*, 2013). Contudo, muitas vezes a reticulação é conduzida por meio de cura térmica, em temperaturas relativamente elevadas, fator esse que além de causar possível degradação do tecido, aumenta os custos de produção do produto acabado, inviabilizando sua aplicação (Nayak e Padhye, 2015). Uma alternativa é a reticulação da quitosana por radiação UV sobre o tecido/fibra para conferir atividade antimicrobiana em substituição a processos de cura térmica ou reticulação química (Ferrero *et al.*, 2008; Ferrero e Periolatto, 2011; 2012; Periolatto *et al.*, 2012; Periolatto *et al.*, 2013; Ferrero *et al.*, 2015).

São raros os estudos de modificações superficiais de produtos têxteis de algodão com quitosana para funcionalização de atividade antimicrobiana e proteção UV (Mondal e Saha, 2019). Sendo assim, pretendede-se com este estudo, contribuir com o aumento de pesquisas nesta área. Portanto, visando desenvolver uma abordagem ainda pouco explorada na literatura que venha atender a uma das inovações mais almejadas pela indústria têxtil, ou seja, a funcionalização de tecidos com atividade antimicrobiana, neste trabalho investigou-se o efeito do recobrimento de tecidos ecologicamente corretos com bionanocompósitos quitosana/argila organofílica. Para tanto, foi avaliada a modificação superficial de tecidos de algodão com bionanocompósitos quitosana/argila organofílica, fixada por reticulação UV, em substituição aos processos de cura térmica ou reticulação química. Os efeitos do tipo de quitosana, da trama do tecido, do procedimento de deposição, do teor de argila e das condições de secagem na fixação da quitosana na superfície dos tecidos foram investigados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contaminações de tecidos

Um exemplo de ambiente em que há propensão à contaminações de tecidos por patógenos que possam gerar prejuízos à saúde dos indivíduos, são os ambientes hospitalares, clínicas e ambulatorios, pois estes locais são destinados ao atendimento de pessoas doentes ou portadoras de enfermidades. Entretanto, além dos pacientes, circulam diariamente nestes estabelecimentos, acompanhantes, profissionais da saúde e outros funcionários que, em maior ou menor grau, estão sujeitos à diversos tipos de riscos¹ físicos, químicos e especialmente biológicos. Independentemente do tipo de risco, a prevenção e o controle ainda são as melhores medidas a serem tomadas pelos profissionais de saúde, administradores e autoridades públicas, para garantir a qualidade de vida e bem-estar de pacientes e familiares, bem como o melhor desempenho das atividades por parte dos profissionais envolvidos direta e indiretamente nestes ambientes (médicos, enfermeiros, etc.). Além disso, a prevenção evita implicações à saúde pública e prejuízos humanos e econômicos (Gould e Van Der Meer, 2005).

De acordo com a Norma Regulamentadora 32 (NR 32 - Segurança e saúde no trabalho em serviços de saúde) é considerado risco biológico a presença e exposição a microrganismos que representam algum tipo de ameaça à saúde e bem-estar das pessoas, seja por contato direto ou indireto com bactérias, vírus, protozoários, fungos e parasitas podendo causar doenças leves, médias ou graves, contagiosas ou não (Vilela, 2008; Coelho e Candido, 2012).

Profissionais da saúde e o público em geral têm consciência da necessidade da prevenção e o tema tem ganho destaque, tanto na mídia quanto na literatura especializada e leiga, que relatam com maior frequência as implicações da falta do controle dos riscos biológicos seja pelo maior número de casos de infecções hospitalares² registradas (Anvisa, 2016) ou pelo surgimento das superbactérias (microorganismos resistentes a todos ou à maior parte dos

¹ **Risco** é definido como uma ou mais condições de uma variável com potencial necessário para causar danos (lesões a pessoas, danos a equipamentos e instalações, danos ao meio ambiente, perda de material em processo, ou redução da capacidade de produção). Segundo Murahovschi *et al* risco pode ser definido como a probabilidade de ocorrência de um evento adverso que, no caso dos serviços de saúde, afeta a integridade do paciente, da equipe de saúde ou da comunidade em que o serviço está inserido.

² **Infecção hospitalar (institucional ou nosocomial)**: qualquer infecção adquirida após a internação do paciente e que se manifesta durante sua estadia no hospital ou mesmo após sua alta, quando puder ser relacionada com a hospitalização.

antibióticos) originadas pelo uso inadequado de antibióticos e que podem levar à morte (Fuchs *et al.*, 2004).

Deve-se ter muito critério na escolha dos métodos de combate aos microrganismos. Um exemplo é o de tratamentos das superfícies com agentes antibacterianos, que quando feitos inadvertidamente em ambientes hospitalares, podem, tanto afetar a eficácia dos produtos empregados para tal finalidade como aumentar a resistência dos microrganismos a estes produtos e aos medicamentos posteriormente utilizados para combate e controle. Estima-se que, no mundo, os custos gerados por estas infecções são da ordem de bilhões de dólares norte-americanos. Quando comparados aos recursos financeiros destinados a efetuar pesquisas e gerar mudanças nos ambientes para controlar os riscos biológicos, verifica-se uma lacuna.

A infecção propriamente dita, é resultante da interação entre: os microrganismos, sua fonte de transmissão e o hospedeiro. Em outras palavras, a infecção depende da quantidade de microrganismos que atinge o indivíduo, da capacidade deste organismo em causar infecção, do seu modo de transmissão e da resistência imunológica do indivíduo (como ele responderá a esta agressão).

Existe no mercado uma grande variedade de produtos químicos destinados à limpeza e desinfecção de utensílios entretanto, a escolha do mais adequado é uma tarefa difícil, visto que várias características devem ser consideradas nesta seleção tais como: amplo aspecto de ação antimicrobiana; inativar rapidamente os microrganismos; não ser corrosivo para metais; não danificar artigos ou acessórios de borracha; plásticos ou equipamento ótico; sofrer pouca interferência, na sua atividade, de matéria orgânica; não ser irritante para a pele e mucosas; possuir baixa toxicidade; tolerar pequenas variações de temperatura e de pH; ter ação residual sobre superfícies quando aplicado no ambiente; manter sua atividade mesmo sofrendo pequenas diluições; ser um bom agente umectante; ser de fácil uso; ser inodoro, ou ter odor agradável; ter baixo custo; ser compatível com sabões e detergentes; ser estável quando concentrado ou diluído (Anvisa, 2000).

Segundo Luo *et al.* (2017), dentre as propriedades que os tecidos devem apresentar, que implicam em sua aplicabilidade, tanto quanto a conforto, na capacidade de impedir o contato com microrganismos, é a rugosidade, em nano ou microescala, pois sua importância reside no fato de que esta irregularidade superficial pode influenciar na interação da superfície dos tecidos com as bactérias,

bem como na atividade antibacteriana de agentes de controle normalmente utilizados nos tecidos.

2.2. Tecidos, fios e fibras têxteis

Os tecidos planos são compostos de materiais naturais ou sintéticos de diversos tipos. Suas aplicações estão pautadas nas estruturas superficiais dos materiais que os formam, composições químicas e morfologias. São produzidos a partir da tecitura de fios (elementos delgados) formados por fibras têxteis³, materiais de elevada flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima.

As fibras têxteis podem ser classificadas de acordo com o comprimento em contínuas (apresentam grandes comprimentos) e descontínuas (com comprimento limitado a poucos centímetros). Quanto à origem podem ser naturais - oriundas de fonte animal, mineral ou vegetal sendo necessário apenas passar por processos físicos para serem transformadas - e não naturais ou químicas formadas por macromoléculas e obtidas através de artifícios ou sínteses químicas (Kuasne, 2008). A viscose, o acetato, a poliamida e o poliéster são exemplos de fibras não-naturais. Exemplos das fibras naturais são a seda, lã, algodão, linho, sisal, fibra de coco e o amianto (Vieira, 2006; Albuquerque, 2013).

Os tecidos naturais a exemplo da seda e do algodão, por serem de fonte renováveis e terem as suas estruturas biocompatíveis tem vasta aceitação para o uso sobre a pele, porém dentre suas limitações está a biodegradabilidade e a possibilidade de se tornarem substratos para formação de colônias de microrganismos. As suas estruturas porosas hidrofílicas e características de transporte de umidade (Kong *et al.*, 2010) são ambientes propícios, em termos de temperatura, oxigênio e nutrientes necessários, para a proliferação dos microrganismos e seu crescimento (Shahid *et al.*, 2013).

O algodão é proveniente da semente de algodoeiro, nome vulgar dado a várias espécies do gênero botânico *Gossypium L.*, da família Malvaceae. Existem cerca de 40 espécies, arbustivas, nativas das regiões subtropicais e tropicais, algumas das quais são utilizadas para a produção do algodão.

³ De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM D123-93) **fibra têxtil** é um termo genérico usado para designar todos os materiais que formam um elemento básico têxtil. São caracterizados por apresentarem comprimento de pelo menos 100 vezes superior ao diâmetro ou espessura (Albuquerque, 2013)

Segundo Horrocks e Anand (2000), o principal componente da fibra de algodão, principal componente das roupas hospitalares, é a celulose, que representa a maior parte da sua composição química (de 88 a 96%). A cadeia de celulose é constituída por moléculas de glicose. A disposição destas moléculas na cadeia é denominada de celulose amorfa e cristalina, e tem importante papel nas características das fibras. Depois da celulose, a cera⁴ se constitui de grande importância na fibra de algodão, presente na superfície, é ela responsável pelo controle de absorção de água além de funcionar como lubrificante natural entre as mesmas durante a estiragem no processo de fiação. Por outro lado, a hidrofobicidade conferida pela cera pode agir de forma negativa interferindo na modificação e no tratamento superficial do tecido que utilizem água como veículo (tingimento, estampagem, amaciamento e alguns tratamentos antimicrobianos). A fibra de algodão contém ainda pequenas porções de proteínas, pectina, cinzas e ácidos orgânicos. A Tabela 1 apresenta a composição química aproximada da fibra de algodão branca.

Tabela 1 - Composição média da fibra de algodão branca seca

Componente	Percentual
Celulose	88-96%
Proteínas	1,1 -1,9
Cinzas	0,7-1,2
Substâncias pécticas	0,7-1,2
Ácidos orgânicos (málico, cítrico, etc.).	0,5-1,0
Cera	0,4-1,0
Açúcares totais	0,1-1,0

Fonte: Extraído de Piccoli (2014).

A celulose presente nas fibras de algodão aparece em longas cadeias de moléculas unidas por um elevado número de grupos OH, os quais conferem a essa fibra a propriedade de alta higroscopicidade, absorvendo cerca de 50% do seu peso em água. Outras propriedades do algodão advindas desses grupos são: a facilidade de tingimento e a lavagem em meio aquoso.

⁴ Segundo Piccoli (2014) a **cera** é uma mistura de ácidos graxos e álcoois de alta massa molecular e cadeia primária longa saturada, resinas, hidrocarbonetos saturados e insaturados, esteróis, glucósidos de esteróis. Seu teor na fibra aumenta com a área superficial da mesma.

Segundo Moraes (2010), propriedades específicas das fibras têxteis, como a de tingimento, está associada a composição química da fibra, podendo ser quantificada através do Grau de Intumescimento (GI), que avalia o percentual de ganho de peso da amostra após imersão desta em água. Esta propriedade está relacionada as estruturas e interações entre solvente e polímero, as características químicas do solvente e do polímero, como cristalinidade do polímero e o tamanho da cadeia. O grau deste intumescimento depende da interação polímero-solvente e do grau de reticulação do polímero.

A facilidade de penetração de corantes nas fibras depende da interação fibras/água. As fibras hidrofílicas contem grupos polares, que ionizam em água, e tem uma proporção relativamente alta de regiões amorfas, o que aumenta a sua acessibilidade aos corantes.

Portanto segundo Moraes (2010), o tipo de grupo funcional existente nas fibras e o grau de inchamento obtido em uma solução aquosa, permitem uma classificação de sistemas de tingimento em não iônico e iônico. A falta de capacidade de algumas fibras incharem em água em porcentagens significativas vem da ausência total ou da presença relativa de poucos grupos polares.

Na Figura 1 estão apresentadas as imagens da semente do algodoeiro e da estrutura química da fibra de algodão, respectivamente.

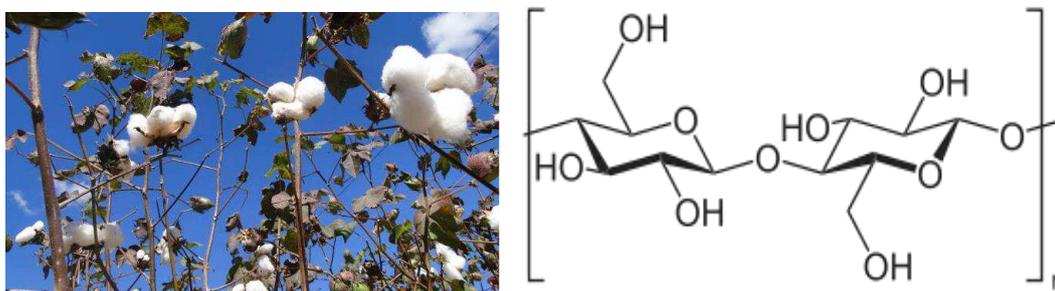


Figura 1 – Semente do algodoeiro e estrutura química da celulose.
Fontes: Embrapa (2012) e Rangel (2012)

2.2.1. Modificação superficial de materiais têxteis

Segundo Wei (2009), a modificação superficial de materiais têxteis, por implementar

características e propriedades únicas a estes, têm sido amplamente utilizados em diversas áreas:

- Na construção civil, depois do aço, cimento e madeira, os materiais têxteis comuns e com modificação superficial são de extrema importância, em aplicações para reforço, drenagem, filtragem, isolamento (incluindo funções anti-infiltração) e proteção dos solos, prolongando a vida útil dos materiais, encurtar o tempo de construção, reduzindo o consumo de matérias-primas e custos e simplificando a manutenção.
- Nas indústrias, na engenharia civil, pesca marinha, materiais de tratamento médico, materiais de filtração, agricultura e aplicações florestais, em veículos, entre outras aplicações.
- Na agricultura são utilizados na conservação do solo, produção vegetal, hidroponia⁵ e drenagem. Além do uso comum em embalagens para armazenamento.
- Na área médica, novos produtos usando tecidos modificados superficialmente estão surgindo continuamente. De suturas médicas, gazes e outros para reparar tecidos, até próteses artificiais e novas tecnologias para a construção de dispositivos integrados.
- Na pesca oceânica, aquicultura, extração de recursos minerais e para o desenvolvimento e utilização de energia, os materiais têxteis, em especial fibras como Nylon, poli (tereftalato de etileno) (PET) e outras fibras sintéticas, por possuírem elevado desempenho mecânico, boa resistência às intempéries, boa resistência à corrosão e outras características, são amplamente utilizados. Além disso, também são utilizados na fabricação de recifes artificiais e extração de algas marinhas, entre outras aplicações.
- Em vários tipos de veículos, como automóveis, veículos aeroespaciais, trens e navios, desde itens de decoração simples, até materiais compósitos funcionais que possuem características

⁵ **Hidroponia** é a arte e a ciência de crescer plantas numa solução de água e nutrientes em que as raízes são suportadas por um meio que não o solo. Esta técnica pode ser utilizada desde pequenos cultivos domésticos até a grandes explorações comerciais (<http://www.ecocenter.pt/hidroponia.html>)

superiores de dureza, resistência à degradação à luz ultravioleta, ao desgaste e ao rasgo. Além de aumentar o índice de segurança, o uso destes materiais reduz os custos dos veículos.

Além de todas as aplicações acima descritas, os materiais têxteis comuns e com superfícies modificadas são também amplamente utilizados nas indústrias bélicas, nos esportes e indústrias de lazer, e muitas outras áreas (Carretero, 2013; Dong *et al.*, 2015; İşmal e Paul, 2017).

Siqueira *et al.* (2015) afirmam que, fibras como as de algodão, que são constituídas de polissacarídeos, normalmente apresentam hidrofiliidade; o que limita sua aplicabilidade, sendo necessário ter suas propriedades físicas modificadas. Jana *et al.* (2016) propuseram que uma forma de promover melhorias nas propriedades seria promovendo reticulações, isto é, a formação de reações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

Os agentes de reticulação são produtos de baixa massa molar, contendo pelo menos um grupo funcional reativo que tem a função de promover reações inter cadeias poliméricas. Essas ligações podem ser covalentes ou iônicas, conforme o agente de reticulação selecionado (BERGER *et al.*, 2004).

Existem diversas técnicas para modificação de superfícies de tecidos para atender as especificidades dos materiais têxteis e suas aplicações. Exemplos são a deposição camada por camada ou por vapor (via física ou química), graftização ou enxertia, deposição eletrolítica, ataque enzimático, utilização de nanopartículas, sol-gel, compósitos, soluções aquosas, plasma, e outras inovadoras como: polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP), impressão molecular, líquidos iônicos e abordagens biomiméticas (Wei, 2009). Além dessas, outras pesquisas (Perelshtein *et al.*, 2015) buscam inovações nos processos, como o uso de sonoquímica⁶, para obter o recobrimento de superfícies de tecidos hospitalares de forma eficiente e com baixos custos e bons resultados no controle dos patógenos.

As demandas atuais relacionadas à responsabilidade socioambiental impõem as indústrias e pesquisadores a buscarem soluções ambientalmente corretas, de modo que as pesquisas que procuram redução de custos energéticos,

⁶ **Sonoquímica** é um método de síntese que permite preparar uma grande variedade de materiais, inclusive nanoestruturados, a partir da radiação do ultrassom.

reutilização, reciclagem e reaproveitamento de materiais e principalmente a não toxicidade dos processos e produtos vêm ganhando destaque (Simoncic e Tomsic, 2010). O uso de matérias primas como a quitosana para o recobrimento de superfícies têxteis vem ao encontro destas demandas, podendo ser uma alternativa tecnológica e economicamente viável.

2.2.2. Modificação superficial de materiais têxteis para fins antimicrobianos

A busca da melhoria das características e propriedades dos produtos têxteis tem sido objeto de diversas investigações ao longo dos anos, especialmente como resposta à demanda do mercado consumidor. Uma das propriedades de interesse que vem ganhando destaque no meio acadêmico é a característica antimicrobiana que, nos produtos têxteis, pode ser adquirida através da incorporação de nanopartículas capazes de reduzir/impedir o crescimento de microorganismos (Zhao e Sun, 2007; Dastjerdi e Montazer, 2010; Montazer e Pakdel, 2011; El-Nahhal *et al.*, 2013).

Os microorganismos estão em toda parte. Quando sua presença se dá em consonância com umidade, temperatura e nutrientes, o crescimento descontrolado é favorecido gerando diversos problemas, a exemplo da situação do desenvolvimento de alguns tipos de microorganismos nas superfícies dos tecidos, que podem causar problemas como: mudança na coloração, produção de odores desagradáveis e aumento no risco à saúde dos que os utilizam. Portanto, são necessários métodos de identificação e controle desses microorganismos, bem como de seleção de substâncias que os impeçam de se desenvolverem.

A capacidade do material de interagir com o organismo apropriadamente, isto é, com o mínimo de reação adversa, é chamada de biocompatibilidade. Para que isso ocorra, a interface deve possuir propriedades adequadas à aplicação desejada, como morfologia e composição. As características superficiais do material, em contato com o ambiente, influenciam o seu desempenho e o risco a eles associado, o que incentiva o aprimoramento dos materiais através do estudo e modificações das propriedades de superfície. Essas propriedades afetam a imobilização de biomoléculas, inibição/melhoria da adesão e proliferação celular,

resistência à proteínas, propriedades antibacterianas e compatibilidade com o fluxo sanguíneo. (Chang et al., 2015; Ratner & Costner, 1997).

Para tecidos, usualmente avalia-se a atividade antimicrobiana de determinadas substâncias através de testes contra bactérias *Escherichia coli* (gram-negativa) e *Staphylococcus aureus* (gram-positiva), por serem comuns e causarem muitas doenças. A *E. coli* está associada a infecção no trato urinário e outras infecções e *S. aureus* é a maior causa de infecção hospitalar.

Dentro dos compostos que usualmente são utilizados como agentes antimicrobianos, os sais quaternário de amônio se destacam. Quando utilizados sobre as superfícies do tecido, atuam como limitadores do desenvolvimento de microrganismos, através da interação iônica com a membrana citoplasmática, resultando em vazamento dos componentes intracelulares e conseqüentemente a sua morte (Huang et al., 2012; Tischer et al., 2012; Liu et al., 2014).

Segundo Wu e Baghdachi (2015), o revestimento de superfícies com filmes poliméricos com atividades antibacterianas vem ao encontro das necessidade de reduzir custos, tempo, materiais e pessoas com a manutenção de níveis eficientes de sanitização para o controle da disseminação de agentes infecciosos nos ambientes. Para os autores, mesmo havendo limitações quanto à eficiência do revestimento antimicrobiano (no que diz respeito a seus mecanismos de ação frente aos inúmeros tipos de agentes infecciosos) bem como às situações de inativação devido ao recobrimento das superfícies tratadas por pós, óleos, proteínas e/ou remoção por agentes de limpeza, o recobrimento de superfícies com agentes antimicrobianos se faz necessário pela redução dos custos e tempos, porém não dispensa os processos de limpeza e desinfecção dos ambientes. Além disso, citam que deve haver a compreensão de que a atividade antimicrobiana dos revestimentos em ambientes com contínua contaminação não deve causar resistência bacteriana.

Um outro desafio à atividade, eficácia, e longevidade de revestimentos poliméricos antimicrobianos refere-se à multiplicidade dos materiais utilizados para este fim. Materiais, tais como sais quaternários de amônio contém contra-íons que podem se ligar de forma eficaz com o agente antimicrobiano, neutralizando-os e tornando-os ineficazes.

2.3. Modificação superficial de materiais têxteis para fins de bloqueio UV

A dose diária recomendada de radiação UV solar em um dia de verão é de 20-30 minutos doses, acima desta pode produzir vermelhidão na pele (Parsons *et al.*, 1998). Além do uso de protetores solares, o uso de roupas com um FPU de no mínimo 20 a 30 é recomendado para reduzir a exposição aos efeitos nocivos do UV solar.

O Fator de Proteção UV (FPU) é a quantificação do grau de proteção de um material contra os efeitos das radiações eletromagnéticas emitidas pela luz solar, mais especificamente a UVA e UVB. O FPU quantifica a proteção em fator do tempo de exposição, mitigando queimaduras solares de forma comparativa a uma exposição direta (De Oliveira *et al.*, 2016). Uma queimadura de primeiro grau na epiderme humana (eritema) ocorre com a exposição à radiação UV solar em um tempo de 10 min, comparado com o uso de um produto com fator de proteção de 50 FPU, o tempo para produzir o mesmo dano seria de mais 500 minutos (Schalka e Dos Reis, 2011).

Os tecidos com funcionalização anti UV são classificados quanto ao Fator de Proteção UV (FPU), que é a medida quantitativa efetiva de proteção contra a radiação UV provida por um tecido à pele humana. FPU (UPF - Ultraviolet Protection Factor em inglês), é comumente utilizado na indústria têxtil e vestuário, definindo a capacidade de proteção mensurada por instrumental definido na norma Australiana/Nova Zelandesa (AS/NZS 4399:1996) (De Oliveira *et al.*, 2015).

2.4. Quitosana

Descoberta no ano de 1859 por Rouget, a quitosana é um biopolímero hidrofílico obtido a partir da quitina, termo derivado da palavra grega *Khitón* - que significa carapaça, casca ou caixa de revestimento. A presença de quitina em cogumelos foi descoberta em 1811, pelo professor francês Henri Braconnot, recebendo o nome de fungina. Apenas no ano de 1823, quando esta foi isolada de insetos é que recebeu a denominação de "quitina". Em 1843 foi descoberto por Payen que o nitrogênio fazia parte da sua estrutura (Almeida *et al.*, 2002; Ribeiro, 2013). Conforme reportado por Assis e Brito (2008), a produção industrial da

quitina, proveniente de resíduos da indústria pesqueira (material que ainda constitui a maior fonte fornecedora de matéria-prima), se deu a partir de 1970, no Japão.

Amplamente encontrada na natureza, a quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, perdendo apenas para a celulose. A quitina encontra-se na matriz da estrutura esquelética de invertebrados, como artrópodes, anelídeos, moluscos e celenterados, em algas diatomáceas, e também está presente nas paredes celulares de alguns fungos, como ascomicetos, zigomicetos, basidiomicetos e deuteromicetos (Azevedo *et al.*, 2007; Campana-Filho *et al.*, 2007; Phillips e Williams, 2009). A maior fonte de obtenção da quitina é baseada na utilização do exoesqueleto de crustáceos, como caranguejos e camarões (Moura *et al.*, 2006; Raafat *et al.*, 2008).

A Figura 2 apresenta a estrutura química da quitina.

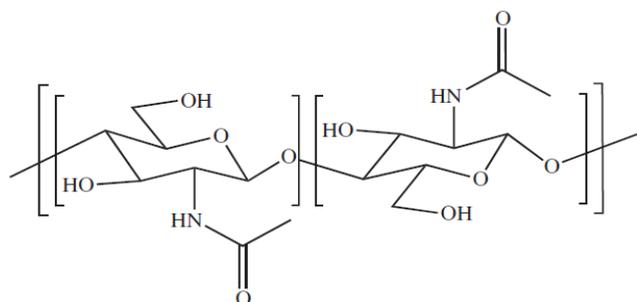


Figura 2 - Estrutura química da quitina.

Fonte: Croisier e Jérôme (2013).

De acordo com Azevedo e colaboradores (2007), a quitina tem sua separação de outros componentes dos exoesqueleto de crustáceos, através da desmineralização e desproteíntização com soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), seguida de despigmentação (descoloração). A quitina obtida é posteriormente desacetilada com solução concentrada de NaOH.

Neste contexto, a quitosana é um polímero da família de polissacarídeos caracterizada por um monômero de D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina distribuídos aleatoriamente (1 → 4) Figura 4, de ampla gama de pesos moleculares (MW) e graus de desacetilação (GD). São obtidas do exoesqueleto de organismos marinhos tais como conchas de crustáceos e lula (Younes e Rinaudo, 2015), bem como de fungos e insetos (Ghormade *et al.*, 2017). O biopolímero quitosana vem sendo utilizado nas mais distintas áreas. Em especial na nanotecnologia, pois suas

características permitem que sejam desenvolvidos vários nanossistemas híbridos (nanopartículas, nanocompósitos) em sinergia com partículas metálicas, ou como sistemas carreadores de compostos naturais ou sintéticos com atividade antimicrobiana intrínseca (Perinelli *et al.*, 2018). É um material muito versátil, o que impulsionou sua comercialização nas mais distintas áreas (Khor, 2014).

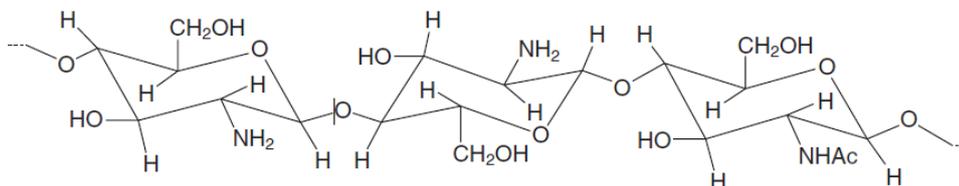


Figura 3 - Estrutura química da quitosana.
Fonte: Nayak e Padhye (2015).

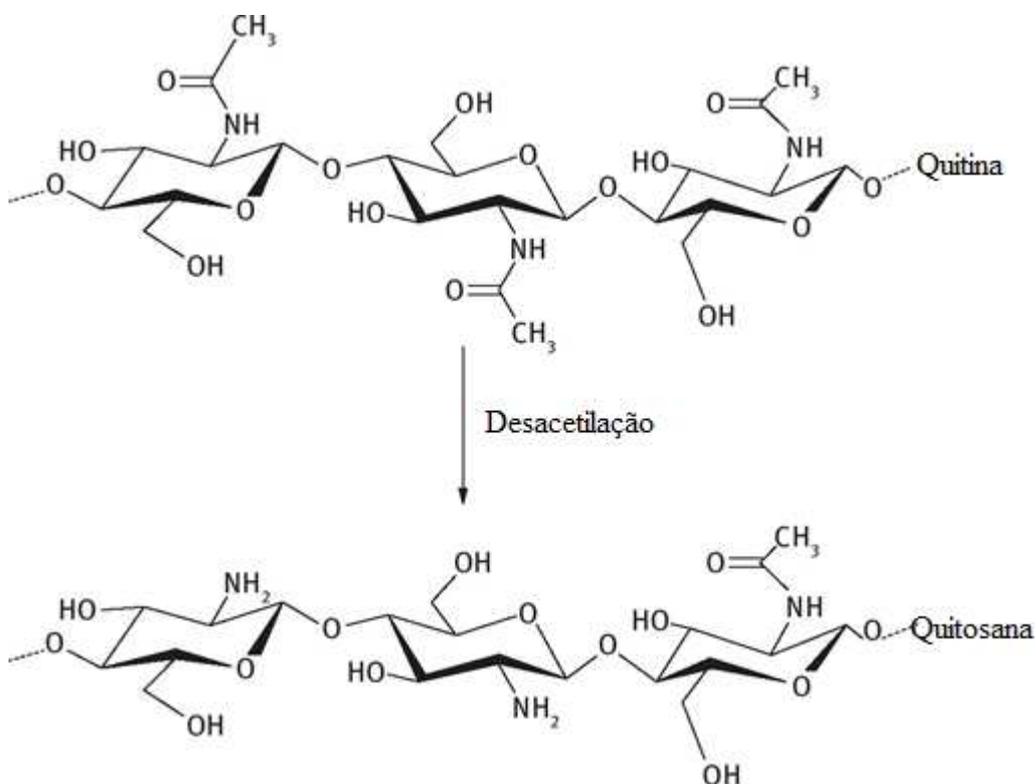


Figura 4 – Processo de desacetilação parcial da Quitina em Quitosana. Fonte: (Berezina, 2016)

A quitosana pode ser facilmente dissolvida em soluções de ácidos fracos, devido à protonação de seus grupos amina, sendo o ácido acético o solvente mais empregado. Por apresentar alta hidrofiliabilidade, em função do grande número de grupos hidroxila e grupos amina presentes na sua cadeia polimérica, apresenta

propriedades específicas (antimicrobianas e mucoadesivas) que possibilitam sua utilização como biomaterial na forma de micropartículas, gel, microfibras e membranas (Silva *et al.*, 2012). Exemplos de aplicações são: veículo de liberação de fármacos, bandagens, géis injetáveis e membranas ativas (Almeida *et al.*, 2002; Moura *et al.*, 2006; Tavarina *et al.*, 2013).

A quitosana apresenta propriedades biológicas que incluem biocompatibilidade, biodegradabilidade em substâncias não tóxicas, é fisiologicamente inerte, possui afinidade notável com proteínas bem como propriedade hemostática, fungistática, antitumoral e anticolesterol (De Souza Costa Jr e Mansur, 2008). Apresenta valores de módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura variando de 600 MPa a 2900 Mpa, 6 MPa a 75 Mpa e de 3% a 90%, respectivamente. Todas estas propriedades são influenciadas pelo seu grau de desacetilação - GD (Moura *et al.*, 2006; Spin-Neto, 2008) e pela sua massa molar - MM (De Souza Costa Jr e Mansur, 2008). As propriedades da quitosana tais como: pureza, viscosidade, grau de desacetilação e estrutura polimorfa podem variar amplamente devido às diversas variáveis de processo (temperatura, tempo de reação e composição dos reagentes, etc.) e influenciam as características do produto final.

O grau de desacetilação é uma das características mais importantes da quitosana pois determina o conteúdo de grupos amínicos livres no polissacarídeo diferenciando-o da quitina e influenciando não só a sua solubilidade mas também pode causar agregação ou qualquer outra mudança conformacional na quitosana (Ottey *et al.*, 1996). Já a distribuição de grupos acetila ao longo da cadeia do biopolímero pode influenciar a solubilidade do polímero e as interações entre as cadeias, devido às ligações de hidrogênio e ao caráter hidrofóbico do grupo acetila (Rinaudo, 2006). Para a produção de quitosana, a quitina bruta é desacetilada com solução de hidróxido de sódio a 40-50 % na temperatura de 110 -115°C, por um tempo que varia de 90 a 240 min (Peter, 1995). Dependendo da metodologia empregada, o grau de desacetilação pode variar entre 70 e 95% (Kumar, 2000).

Em geral, as quitosanas disponíveis comercialmente apresentam grau de desacetilação variando de 60 a 90 % e massa molar de 1 a 5×10^5 kDa⁷.

No estado sólido, a quitosana é um polímero semicristalino. Cristais são obtidos por meio da desacetilação completa da quitina de baixa massa molar. Conforme determinado por difratometria de raios X, este biopolímero apresenta uma célula unitária ortorrômbica com valores de parâmetros de rede a, b e c de 0,807nm, 0,844 nm e 1,034 nm, respectivamente (Valdevite, 2011; Ribeiro, 2013).

Os grupos amino presentes na estrutura da quitosana tornam a mesma um dos únicos polieletrólitos catiônicos encontrados na natureza. Esta condição confere propriedades singulares a este biopolímero. A quitosana é solúvel em meios ácidos aquosos e, quando dissolvida, apresenta carga positiva nos grupos – NH₃⁺. Adere à superfícies carregadas negativamente, agrega-se com compostos polianiônicos e a íons de metal pesado. Sua solubilidade depende da origem biológica, massa molar e grau de desacetilação, o que afeta de forma direta suas aplicações (Tavaria *et al.*, 2013). A quitosana apresenta caráter higroscópico e capacidade de formar gel, podendo absorver uma proporção de até 400% da sua massa inicial em meio aquoso, o que se deve tanto à protonação em meio ácido dos grupos amino presentes em sua cadeia carbônica como às hidroxilas provenientes dos grupos álcool. A viscosidade do gel obtido e as propriedades do biomaterial final dependem de fatores como pH do solvente utilizado, concentração e massa molar da quitosana (Spin-Neto, 2008; Ribeiro, 2013).

O GD da quitosana e a distribuição dos grupos amino (protonados e não protonados) e grupos acetila ao longo da cadeia polimérica da quitosana influenciam sua mobilidade em solução, o que é tido como indicativo que há uma correlação entre a solubilidade e a conformação da cadeia polimérica, onde a mobilidade e orientação de moléculas de água são responsáveis pela solubilidade e a estabilidade da ligação de hidrogênio intramolecular HO₃(n)···O₅(n+1). Segundo simulações realizadas por Franca (2009), esta interação reduz a flexibilidade da cadeia polissacarídica, favorecendo determinadas conformações. Neste estudo, foi confirmado que a rigidez ou a flexibilidade da cadeia da quitosana também é capaz

⁷ kDa - unidade de massa atômica, ou dalton é uma unidade de medida de massa utilizada para expressar a massa de partículas atômicas (massas atômicas de elementos ou compostos). Ela é definida como 1/12 da massa de um átomo de carbono-12 em seu estado fundamental.

de influenciar a mobilidade e orientação de moléculas de água. Por esse motivo, a rigidez e a solubilidade da quitosana é inversamente proporcional à sua habilidade de formar ligações de hidrogênio intramolecular do tipo $\text{HO}_3(n)\cdots\text{O}_5(n+1)$. (Franca, 2009).

As áreas de aplicação da quitina/quitosana e seus derivados são ilimitados, uma vez que estes podem ser obtidos na forma de fibras, microesferas e nanopartículas. Exemplos de áreas de aplicações são: alimentos e nutrição, ciência dos materiais, ciências médicas e farmacêuticas, microbiologia, imunologia e embalagens, dentre outras (Goosen, 1996; Kumar, 2000; Prashanth e Tharanathan, 2007; Lima, 2017).

A quitosana é aplicada principalmente na agricultura (mecanismos defensivos e adubo para plantas), tratamento de água (floculante para clarificação, remoção de íons metálicos, polímero ecológico e redução de odores), indústria alimentícia (fibras dietéticas, redutor de colesterol, conservante para molhos, fungicida e bactericida, recobrimento de frutas) (Kumaraswamy *et al.*, 2018), indústria de cosméticos (esfoliante para a pele, tratamento de acne, hidratante capilar, creme dental) e biofarmacêutica (imunogênico, antitumoral, hemostático, anticoagulante e adjuvante vacinal) (Esmaeili *et al.*, 2010; Prego *et al.*, 2010; Silva, 2012; Yoshida, 2012; Pereira, 2017). As aplicações imunogênica e adjuvante vacinal da quitosana se devem às suas propriedades mucoadesivas onde as cargas positivas interagem de forma eletrostática com os resíduos de ácido siálico presente na superfície da mucosa (Mouez *et al.*, 2014; Pereira, 2017). Porém, a maior aplicação da quitosana é na área biomédica (suturas cirúrgicas, implantes dentários, reconstituição óssea, lentes de contato, liberação controlada de drogas em animais e humanos, encapsulamento de materiais) (Rinaudo, 2006). Há aplicações latentes da quitosana, demonstrando seu potencial em tecnologia sustentável, como as nanomagnetitas revestidas com quitosana que apresentam potencial para aplicação em técnicas de separação magnética sólido-líquido, devido às propriedades superparamagnéticas desses compósitos, além de seu baixo custo, podendo ser usados como adsorventes magnéticos e aplicados em situações de derramamento de petróleo e tratamento de água residuais, entre outros (Rangel, 2012).

A quitosana oferece um potencial extraordinário em relação às suas aplicações tanto em seres humanos quanto no meio-ambiente. Estudos reportados

na literatura relatam a utilização deste biopolímero no recobrimento superficial de produtos têxteis (lã, celulose, algodão, poliéster, etc.) para adição de funcionalidade antimicrobiana (Shahid *et al.*, 2013).

As limitações de uso da quitosana são relacionadas à sua degradação por hidrólise enzimática e cinética de degradação, relacionada ao seu grau de cristalinidade, que é controlado principalmente pelo grau de desacetilação (GD) (MUZZARELLI, 1997; SUH, 2000)

2.5. Atividade antimicrobiana da quitosana

Uma das características de interesse da quitosana por pesquisadores é a atividade antimicrobiana e antifúngica. A atividade antimicrobiana da quitosana é dependente de diversos fatores tais como: massa molar, grau de desacetilação, grau de substituição, forma física. E quanto ao meio em que está sendo aplicada, como: o pH, a temperatura, o tempo de exposição e presença de matéria orgânica. Quanto aos microrganismos: as propriedades estruturais das paredes da célula dos microrganismos alvos, se são *gram* positivos ou *gram* negativos. Assim a seleção da quitosana é feita tomando por base o mecanismo de destruição microbiana empregado pois esta age como inibidora do desenvolvimento do ciclo de vida do microrganismo, inativando ou destruindo substâncias presentes no citoplasma, ou matando os microrganismos pela destruição de alguma estrutura, como a parede celular ou a membrana citoplasmática.

Os primeiros estudos explorando a atividade antimicrobiana da quitosana datam de aproximadamente três décadas atrás e, desde então, vários produtos contendo quitosana foram desenvolvidos na forma de grânulos, filmes, fibras, membranas, hidrogéis para as mais diversas aplicações (Kendra e Hadwiger, 1984).

O mecanismo exato de ação antimicrobiana da quitosana ainda é desconhecido, mas alguns estudos têm sido propostos (Rabea *et al.*, 2003; Kong *et al.*, 2010).

De acordo com Shahid *et al.* (2013), dentre os mecanismos de ação antimicrobiana da quitosana propostos, o mais aceito é o da interação eletrostática dos grupos amino ($-NH_3^+$) carregados positivamente em posições C-2 do monômero glucosamina, desde que em pH mais baixo do que o da quitosana pKa

(~6.3), com os resíduos carregados negativamente na superfície de células de muitos fungos e bactérias. Estas interações resultam na alteração da sua superfície e permeabilidade celular conduzindo à fuga de substâncias intracelulares, tais como eletrólitos, proteínas, aminoácidos, glicose e desidrogenase do lactato, que podem interromper as funções essenciais dos microrganismos e levar a morte das células. Por se tratar de um mecanismo baseado na interação eletrostática, é fortemente afetado pela densidade de carga positiva da quitosana, ou seja, uma densidade mais elevada resulta em maior atração e conseqüentemente maior atividade antimicrobiana (Kong *et al.*, 2010).

Estudos confirmaram que o grau de desacetilação (GD) e o pH afetam a densidade de carga da quitosana e, conseqüentemente, seu nível de atividade antimicrobiana (Kong *et al.*, 2008; Takahashi *et al.*, 2008). De acordo com Omura *et al.* (2003) o aumento no GD gera um maior número de grupos amina na quitosana. Este biopolímero apresenta efeito inibidor antimicrobiano para valores de pHs inferiores (Kong *et al.*, 2008) em função da presença de uma maior proporção de grupos amina carregados positivamente bem como uma fraca solubilidade da quitosana em solução de pH acima de 6,5 (Kong *et al.*, 2010). (Lim e Hudson, 2003) atribuem esse efeito ao fato da quitosana ser solúvel unicamente em um meio ácido, e a molécula se tornar policatiônica com pH abaixo do pKa da molécula (6,3 - 6,5).

De acordo com Kong *et al.* (2010) a estrutura policatiônica da quitosana é um pré-requisito para sua atividade antibacteriana. Como o pH do meio está abaixo do pKa da quitosana, a interação eletrostática entre a estrutura policatiônica e os componentes predominantemente aniônicos da superfície dos microrganismos (tais como as proteínas de superfície celular e Gram-negativos) desempenha um papel principal na atividade antibacteriana. Por outro lado, se o caráter policatiônico é revertido, a capacidade antibacteriana correspondente será enfraquecida ou perdida.

A massa molar também pode afetar significativamente a eficiência antimicrobiana da quitosana, o que tem gerado vários estudos. Entretanto, de acordo com Shahid *et al.* (2013) os resultados obtidos e relatados nestes estudos sobre o efeito da massa molar da quitosana na atividade antimicrobiana contra diferentes espécies de bactérias ainda são contraditórios (Takahashi *et al.*, 2008; Kong *et al.*, 2010).

Vale salientar que o uso da quitosana pura pode não ser suficiente para produzir um efeito antimicrobiano adequado, sendo necessário em geral a incorporação de substâncias ativas tais como metais, compostos naturais em nanosistemas que atuarão em sinergia com a quitosana para potencializar o efeito antimicrobiano (Perinelli *et al.*, 2018).

2.6. Fator de Proteção UV em tecidos

A proteção à radiação UV se dá por parâmetros físicos e químicos. Os tecidos, pela sua natureza, já oferecem certo grau de proteção. As variáveis que influenciam a proteção UV de tecidos são diversas e incluem: tipo de fibra, trama, cor, gramatura, entre outros.

Para determinar a eficácia dos tecidos em oferecer proteção solar, foi-se desenvolvido o método denominado Fator de Proteção UV (FPU). O método baseia-se em medidas realizadas por equipamento de espectrofotometria, produzindo resultados confiáveis.

Para avaliar o Fator de Proteção UV (FPU) dos tecidos, o método laboratorial usual é o método *in vitro*, que consiste na irradiação da amostra com radiação UV, e posterior medição da quantidade de radiação que foi absorvida pelo tecido. O FPU pode ser calculado através da equação 1 (Pan e Sun, 2011):

$$FPU = \frac{\sum_{280}^{400} E_{\lambda} x S_{\lambda} x \Delta\lambda}{\sum_{280}^{400} E_{\lambda} x S_{\lambda} x T_{\lambda} x \Delta\lambda} \quad (1)$$

Sendo: E_{λ} , efetividade espectral eritematosa, conforme Tabela 2 apresentam-se os valores de eritema conforme AATCC 183:2004.; S_{λ} , irradiância solar espectral, que é um fator de correção da luz emitida pela lâmpada que simula condições reais da exposição à radiação solar; T_{λ} , transmitância espectral da amostra, podendo ser direta, se passar diretamente pelos poros do tecido, ou difusa; $\Delta\lambda$, faixa de comprimento de onda em nm; λ , comprimento de onda em nm.

Tabela 2 - Espectro de ação eritemal da CIE

nm	E λ	nm	E λ	nm	E λ	nm	E λ	nm	E λ	nm	E λ
280	1.00E+00	302	4.21E-01	322	5.55E-03	344	8.41E-04	366	3.94E-04	388	1.84E-04
282	1.00E+00	304	2.73E-01	324	3.60E-03	346	7.85E-04	368	3.67E-04	390	1.72E-04
284	1.00E+00	306	1.77E-01	326	2.33E-03	348	7.33E-04	370	3.43E-04	392	1.60E-04
286	1.00E+00	308	1.15E-01	328	1.51E-03	350	6.84E-04	372	3.20E-04	394	1.50E-04
288	1.00E+00	310	7.45E-02	330	1.36E-03	352	6.38E-04	374	2.99E-04	396	1.40E-04
290	1.00E+00	310	7.45E-02	332	1.27E-03	354	5.96E-04	376	2.79E-04	398	1.30E-04
292	1.00E+00	312	4.83E-02	334	1.19E-03	356	5.56E-04	378	2.60E-04	400	1.22E-04
294	1.00E+00	314	3.13E-02	336	1.11E-03	358	5.19E-04	380	2.43E-04		
296	1.00E+00	316	2.03E-02	338	1.04E-03	360	4.84E-04	382	2.26E-04		
298	1.00E+00	318	1.32E-02	340	9.66E-04	362	4.52E-04	384	2.11E-04		
300	6.49E-01	320	8.55E-03	342	9.02E-04	364	4.22E-04	386	1.97E-04		

Fonte: CIE Publication 106/4 available from CIE National Committee of USA

Segundo a equação 1, além da medida da transmissão da radiação UV através das amostras têxteis, existem outros fatores como a irradiância solar espectral e a efetividade espectral eritematosa que interferem na determinação do FPU.

Diversos são os fatores que influenciam o parâmetro de proteção UV dos tecidos, como o tipo de fibra, já que cada fibra de composição distinta absorve determinado comprimento de onda. Em específico, as fibras de algodão não tratadas absorvem pequenas quantidades da radiação UV (Roshan, 2014). Já a estrutura do tecido, está relacionada à porosidade, determinada pelo título, ligamento, densidade, urdume e trama dos fios dos tecidos planos, ou quando são tecidos de malha, densidade de laçadas. A transmitância é diretamente proporcional à porosidade dos fios, independente se com tratamento UV, ou não (Kozlowski, 2012). Um fator que deprecia a proteção UV é a presença de umidade, pois a presença da água reduz os efeitos de dispersão da luz, aumentando a transmissão da radiação através do tecido (Kursun e Ozcan, 2010). De forma inversa, a cor dos tecidos e a presença de branqueadores óticos beneficiam o FPU, já que alguns absorvem a radiação no intervalo UV (Roshan, 2014). Segundo esse mesmo autor, alguns tecidos recebem tratamentos pós fabricação que aumenta a capacidade bloqueadora UV, como com produtos amaciantes, hidrofóbicos, óleo repelentes ou com outro tipo de resinas. Os processo de lavagem, usualmente geram compactação das fibras, melhorando a proteção UV (Algaba, 2005)

A classificação de tecidos em função do FPU, segundo a norma AS/NZS 4399:1996 Sun protective clothing – Evaluation and classification (Australia, 1996), se dá em três categorias de proteção UV dos tecidos (Algaba, 2005).

Tabela 3 - Classificação de FPU e categorias de proteção dos tecidos segundo Norma AS/NZS 4399:1996

Classificação FPU	Categoria de proteção	% RUV bloqueado
15 – 24	Proteção boa	93,3 – 95,9
25 – 39	Proteção muito boa	96,0 – 97,4
40 – 50, 50+	Proteção excelente	Mais do que 97,5

Fonte: (Hoffmann *et al.*, 2001)

2.7. Argila Montmorilonita

A montmorilonita é um argilomineral da família das esmectitas. Trata-se de um filossilicato do tipo 2:1, com estrutura na forma de sanduíche onde duas folhas tetraédricas (T) envolvem uma folha central octaédrica (O) unidas entre si por oxigênios comuns às folhas formando uma camada (Figura 5). A célula unitária da estrutura deste silicato tem uma composição ideal $[Al_2(OH)_2(Si_2O_5)_2]_2$ com massa molar de 720 g/mol. Substituições isomórficas de Al^{3+} nas folhas octaédricas por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ou Li^+ ou, menos frequentemente, de Si^{4+} por Al^{3+} nas folhas tetraédricas, geram cargas negativas, e as camadas ficam eletricamente desequilibradas com uma deficiência de aproximadamente 0,66 cargas positivas por célula unitária. Esta deficiência é balanceada por cátions hidratados, cátions alcalinos e alcalinos terrosos denominados cátions trocáveis (sódio, cálcio e magnésio). Estes cátions não pertencem à estrutura do cristal e estão fracamente ligados à superfície do mesmo, sendo facilmente permutados por outras espécies catiônicas. A capacidade de troca de cátions (CTC) dessas argilas varia de 80–120 meq por 100 g de argila, resultando em 0,6 a 0,9 cátions trocáveis por célula unitária (Utracki, 2004). Suas camadas se organizam formando pilhas com um espaço (gap) entre elas (Figura 5Figura 6), denominado espaço interlamelar. As forças eletrostáticas e de Van der Waals que mantêm as camadas unidas são relativamente fracas e a distância interlamelar (d_{001}) varia dependendo do raio do cátion presente e do seu grau de hidratação. Uma montmorilonita típica tem uma distância interlamelar em torno de 1,1 nm (na sua forma anidra), uma espessura de camada em torno de 0,96 nm e uma dimensão lateral da ordem de centenas de nanômetros (área superficial de $\sim 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Kaufhold, 2006).

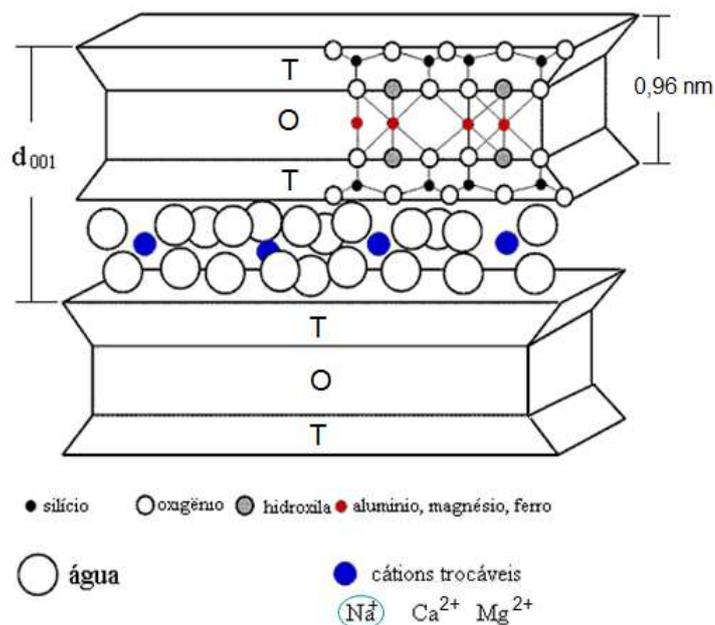


Figura 5 - Representação esquemática da estrutura da montmorilonita.
 Fonte: Adaptado de Coelho (2010)

Devido à natureza hidrofílica e policatônica do biopolímero quitosana, em meio ácido, este apresenta boa miscibilidade com os silicatos em camadas, montmorilonita sódica e bentonita sódica, podendo ser intercalado entre as lamelas do argilomineral montmorilonita, por meio de troca catiônica. Por outro lado, grupos funcionais amino protonados (-NH_3^+) e hidroxila (-OH), presentes na quitosana, podem formar pontes de hidrogênio com os grupos hidroxila terminais presentes na montmorilonita, acarretando fortes interações entre a quitosana e a montmorilonita e gerando uma estrutura com ligações cruzadas que afetam fortemente as propriedades macroscópicas do sistema (Figura 6) (Darder *et al.*, 2003; 2005).

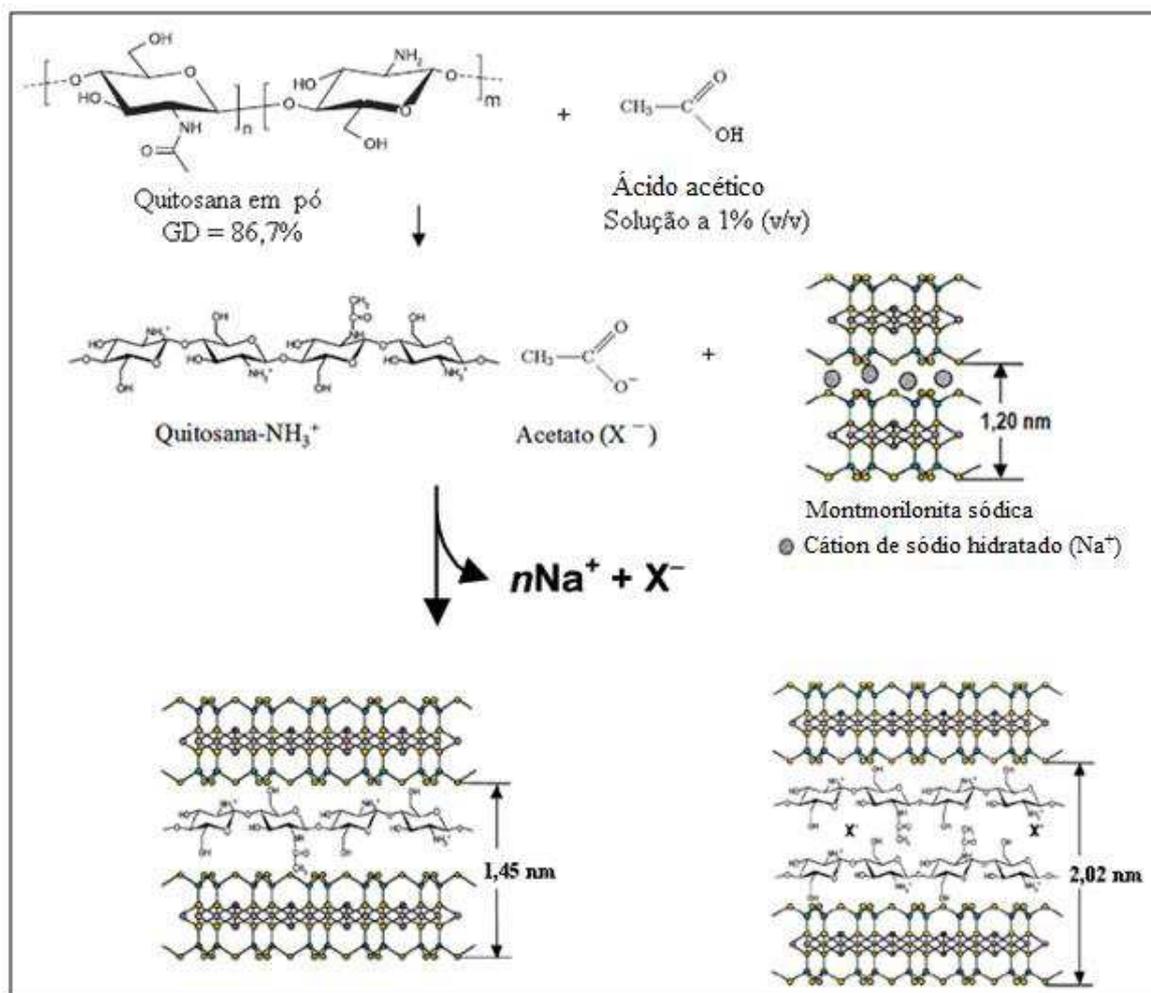


Figura 6 - Intercalação da quitosana em montmorilonita.
 Fonte: Darder et al., 2003.

Rhim *et al.* (2006) realizaram estudos sobre a atividade antimicrobiana das argilas Cloisite Na⁺, Cloisite 20A e Cloisite 30B, contra bactérias gram-positivas (*Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*) e gram-negativas (*Salmonella typhimurium* e *Escherichia coli*), tanto pelo método qualitativo (zona de inibição) e quanto pelo método quantitativo (contagem de células viáveis). Os resultados qualitativos apontaram que, a Cloisite Na⁺ e 20A não apresentaram zona de inibição enquanto a Cloisite 30B apresentou inibição contra todas as bactérias avaliadas. Contudo, pelo método quantitativo, foi constatado que as argilas Cloisite 20A e 30B apresentaram efeito bacteriostático sobre as bactérias gram-positivas. Quando o teste foi realizado com as bactérias gram-negativas somente a argila Cloisite 30B apresentou esse efeito.

Costa (2015) avaliou a capacidade de proteção UV de argilas montmorilonitas em composições de protetores solares, como substitutivo ao TiO₂ usualmente utilizado. Seus resultados evidenciam o sucesso do emprego das

bentonitas nessa aplicação. A Bentonita Argel apresentou um FPU excelente, entre 45 e 49 enquanto a Cloisite 20A gerou resultados de FPU entre 37 e 39.

2.8. Estudos sobre modificação superficial de tecidos

El-tahlawy e colaboradores (2005) avaliaram a atividade antimicrobiana de tecido de algodão tratado por dupla imersão em soluções com dois agentes de reticulação (ácido butano tetracarboxílico (BTCA) e Arcofix NEC) na presença de hipofosfito de sódio (SHP) e cloridrato de quitosana como catalisador, respectivamente. Os tecidos assim tratados foram secos e curados e, em seguida, impregnados em soluções contendo Zn_2C , Cu_2C e AgC e caracterizados quanto às suas propriedades: rugosidade, resistência à tração, índice de brancura e rigidez; e propriedades químicas: teor de nitrogênio e a acidez. O teste de durabilidade da atividade antimicrobiana do tecido de algodão tratado foi feito submetendo-se o tecido a até 20 ciclos de lavagens consecutivas com detergente não-iônico. A atividade antimicrobiana para diferentes cepas sendo estas: *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* e *Candida albicans*, foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão. De acordo com os autores os tecidos de algodão tratados exibiram um largo espectro de atividade antimicrobiana contra as bactérias e fungos gram-positivos testados. As micrografias mostraram que a exposição à bactérias e levedura aos tecidos tratados com quitosana resultaram em encolhimento e deformação das membranas celulares e morte das células. Os tecidos recobertos com quitosana e reticulados com o BTCA exibiram melhores resultados do que os reticulados com Arcofix NEC. Os autores também verificaram que a atividade antimicrobiana foi afetada por variáveis como: a concentração de quitosana e sua massa molar, tempo e temperatura de cura. De uma forma geral, todas as amostras analisadas se mostraram resistentes aos ciclos de lavagem empregados. Eles também observaram que, tanto o tipo de agente de reticulação quanto a concentração empregada afetaram o desempenho e atividade antimicrobiana dos tecidos tratados.

Nasr e colaboradores (2009) estudaram a utilização de emulsão e reticulação do terpolímero acrílico (estireno/ butil acrilato/ metacrilato de glicidila) com quitosana como agente de acabamento em tecidos de algodão. Os tecidos

foram imersos em um banho contendo a emulsão, a quitosana e polietileno glicol (PEG), com a finalidade de conferir-lhes propriedades antibacterianas e de proteção UV. A atividade antimicrobiana dos tecidos foi avaliada para a bactéria *Escherichia coli*. Os tecidos tratados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura, resistência à abrasão) e permeabilidade ao ar. De acordo com os resultados a emulsão reticulada foi eficiente em promover a ligação da quitosana com a superfície do tecido. Os autores atribuíram o aumento nas propriedades mecânicas, de permeabilidade e flexibilidade do tecido, à presença do PEG no banho. Por FTIR os autores confirmaram a interação dos componentes presentes no banho (emulsão de terpolímero, quitosana e PEG) com a superfície do tecido. Os padrões de DRX mostraram a presença da estrutura cristalina na superfície das amostras. A presença do PEG favoreceu a uniformidade da morfologia e boa cobertura das amostras como observado por MEV. Os autores observaram que os tecidos tratados apresentaram elevadas propriedades antibacterianas e de proteção UV que aumentavam com a elevação da concentração de quitosana nas amostras.

Fu e colaboradores (2011) sintetizaram três compostos derivados de quitosana solúveis em água e, em seguida, investigaram as aplicações destes como acabamento antimicrobiano durável para tecido de algodão. Ácido cítrico foi empregado como agente de reticulação. As amostras foram avaliadas quanto à atividade antimicrobiana e durabilidade de lavagem. O efeito do método de imersão (se um ou dois banhos de imersão), da concentração de agente de reticulação, do tipo e teor do derivado de quitosana nas propriedades também foram avaliados. Os resultados evidenciam que a condição de processamento mais favorável foi o uso de dois banhos, que favoreceu a fixação dos produtos na superfície dos tecidos, especialmente com o aumento da concentração de agente de reticulação, que, segundo os autores, se deve ao maior número de moléculas ligantes disponíveis para a reticulação. Outros fatores que também influenciaram as propriedades de fixação, foram o teor e tipo de quitosana modificada, bem como o tempo e temperatura de cura. As amostras após tratadas apresentaram superfície texturizada em comparação às não tratadas que exibiram superfície lisa e plana como observado por MEV. Os tecidos tratados exibiram forte atividade

antimicrobiana e boa durabilidade. A eficácia antibacteriana contra as bactérias *S. aureus* e *E. coli* atingiu valores de 99% e 96% respectivamente, quando dois banhos foram empregados.

Hebeish e colaboradores (2011) estudaram o efeito do recobrimento de tecidos de algodão por quitosanas de diferentes massas molar em presença de um agente de reticulação e avaliaram suas propriedades antimicrobianas. O agente 1,2,3,4- ácido tetracarboxílico butano (BTCA) foi empregado como agente de reticulação em diferentes concentrações. Quitosanas com diferentes massas molares foram obtidas por síntese enzimática. Os tecidos de algodão foram recobertos por imersão seguida de secagem e cura convencional. Parâmetros como: concentração do agente reticulante em relação à quitosana bem como o tempo e temperatura de cura no desempenho e atividade antimicrobiana dos tecidos foram avaliados. As amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura), rugosidade superficial, rigidez, permeação à ar e água, atividade antimicrobiana empregando diferentes espécies de fungos, bactérias e leveduras e durabilidade à lavagem. Nesse estudo os autores verificaram que, na ausência do BTCA, a quantidade de quitosana fixada foi muito inferior do que na presença do agente de reticulação, ou seja, maiores concentrações de agente de reticulação resultaram em maior fixação da quitosana na superfície dos tecidos. Os autores atribuem esse comportamento à possíveis reações de esterificação entre os componentes. Por outro lado, um aumento na concentração de BTCA levou à redução da resistência à tração e alongamento na ruptura do tecido tratado bem como dos valores de permeação (tanto ao ar quanto à água). A camada superficial de quitosana depositada sobre o tecido atua como uma barreira reduzindo o tamanho dos poros e impermeabilizando-o, o que pôde ser comprovado por MEV. O aumento da concentração do BTCA levou ao aumento na rigidez e da rugosidade superficial do tecido, sem comprometer as propriedades de conforto dos tecidos tratados. Os autores concluíram que um balanço entre os parâmetros de tempo e temperatura podem resultar em um maior grau de reticulação e conseqüentemente melhor fixação da quitosana na superfície do tecido. De forma geral, o aumento da massa molar da quitosana resultou em melhores propriedades mecânicas e de rigidez e em leve aumento da aspereza, sem comprometimento do conforto. Vale salientar que maiores valores de massa molar para a quitosana resultaram em menor

eficiência de reticulação e, conseqüentemente, em menor fixação desta na superfície do tecido como resultado da dificuldade de penetração. Devido a tal fato, como era de se esperar, menor atividade antimicrobiana para todas as espécies de bactérias e fungos estudadas foram observadas para maiores valores de massa molar da quitosana. O aumento no teor de quitosana fixado resultou em melhores propriedades de atividade antimicrobiana. O aumento no número de ciclos de lavagem levou à redução na atividade antimicrobiana do tecido.

Periolatto, Ferrero e Vineis (2012) fizeram uma tentativa de desenvolver um acabamento têxtil antimicrobiano reticulando a quitosana em algodão ou seda por UV. Os tecidos foram impregnados com uma solução aquosa de quitosana (2% v/v) e 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (Benzoyl isopropanol) como fotoiniciador e curados à temperatura ambiente por exposição de luz UV (ultravioleta) durante um período de 60 s em ambos os lados do tecido. Os tecidos foram avaliados quanto à sua atividade antimicrobiana segundo a norma ASTM E2149-01 realizada com cepas de *Escherichia coli*; quanto a durabilidade de lavagem com detergentes iônicos e não iônicos (após 5 ciclos) bem como por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos indicam que foi obtido um acabamento têxtil à base de quitosana curada, com atividades antimicrobianas satisfatórias nos dois tecidos (algodão e seda). Os autores também verificaram que variáveis como tempo e temperatura de impregnação podem afetar a estabilidade do tratamento, conforme verificado pela topografia da superfície das amostras obtidas por MEV. Verificaram também que a durabilidade do tratamento antimicrobiano após lavagem é fortemente dependente do tipo de fibra bem como do detergente empregado, se iônico ou não iônico.

Abdel-Mohsen e colaboradores (2012) produziram nanopartículas antibacterianas do tipo *core-shell*, consistindo de um núcleo de prata (AgO) revestido por camadas de quitosana-O-metoxi polietileno glicol (CTS-O-MPEG), para recobrimento de tecidos de algodão. Conforme a estrutura apresentada na

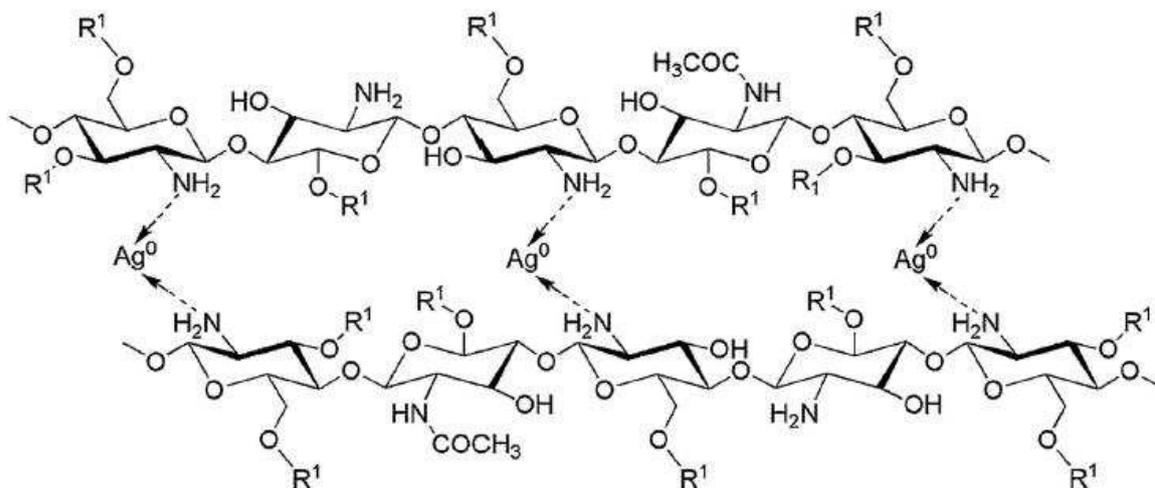


Figura 7 – Estrutura core-shell de nanopartícula Ag⁰-CTS-O-MPEG
 Fonte: Abdel-Mohsen et. Ali (2012)

As nanopartículas de prata revestidas por quitosana curada com polietileno glicol (Ag⁰-CTS-O-MPEG) foram aplicadas no tecido de algodão por imersão seguida de secagem e cura convencional. UV-vis foi empregado para confirmar a formação das nanopartículas em core-shell. Os tecidos tratados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Por essas técnicas foi possível observar uma boa dispersão das nanopartículas sobre o tecido de algodão bem como o tamanho e número destas, respectivamente. As amostras também foram avaliadas quanto à durabilidade de lavagem após 20 ciclos, atividade antimicrobiana às cepas de *Escherichia coli* (*E. coli*) e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e medida da porosidade (permeabilidade). Os autores obtiveram sucesso na preparação das nanopartículas revelando formas *core-shell* uniformes e bem definidas como comprovado por MET. Os tecidos apresentaram uma excelente atividade antibacteriana contra as bactérias analisadas. Apesar da atividade antimicrobiana diminuir gradativamente conforme o número de ciclos de lavagem aumentava, esta foi considerada satisfatória ao final dos 20 ciclos. A porosidade do tecido foi reduzida após tratamento, revelando uma menor permeabilidade.

Liu e colaboradores (2013) microencapsularam óleo de patchouli em sistema de quitosana-gelatina e em seguida as imobilizaram sobre tecidos de algodão através da reação de reticulação por esterificação. As microcápsulas de quitosana-gelatina foram preparadas pelo método de coacervação complexa. Amostras de algodão foram imersas em um banho contendo as microcápsulas, resina, catalizador (MgCl₂) e penetrante (álcool graxo de polioxietileno éter). Em

seguida foram pré-secos, curados sob temperatura de 160 °C por 2 minutos e resfriados até temperatura ambiente. Após 5, 10, 15, 20 e 25 ciclos de lavagem, a atividade antimicrobiana das amostras diante de cepas de *S. aureus* e *E. coli*, foi avaliada. O tamanho de partícula das microcápsulas foi avaliado por um analisador de tamanho de partícula por difração laser. A morfologia foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo com os autores, as microcápsulas apresentaram formato esférico e superfície rugosa. Em função do seu pequeno tamanho foi possível a penetração e a reticulação destas nas tramas do tecido de algodão, como confirmado pelas imagens de MEV. Análise de infravermelho confirmou as reações entre a quitosana e as fibras celulósicas do tecido de algodão. Os autores atribuem o excelente efeito antimicrobiano e durabilidade de lavagem dos tecidos tratados, mesmos após 25 ciclos, à reação de reticulação e à atividade antibacteriana associada da quitosana e do óleo de patchouli. De acordo com os autores a técnica de microencapsulação associada ao tratamento de reticulação para tecidos de algodão pode ter aplicações potenciais em têxteis funcionais.

Periolatto e colaboradores (2013) estudaram a modificação da superfície de fibras de lã para conferir um acabamento multifuncional a tecidos, melhorando o valor têxtil e de suas aplicações sem danos ao conforto. A pretensão dos autores foi desenvolver um processo de tratamento ambientalmente correto e de baixo custo, resistente a vários ciclos de lavagem. O tecido foi impregnado por uma solução de quitosana em presença de um fotoiniciador e curado por luz UV. A atividade antimicrobiana do tecido foi avaliada segundo a norma ASTM E2149-01 empregando cepas de *Escherichia coli* e de *Staphylococcus aureus*. A durabilidade de lavagem foi determinada após 5 ciclos de lavagem empregando um detergente iônico padrão e o Tween 20 como detergente não iônico. As amostras também foram avaliadas quanto ao conforto, resistência ao vapor d'água e resistência térmica. Segundo os autores, a quitosana foi eficaz em promover a atividade antimicrobiana para ambas as cepas estudadas (67% de redução para a *E. coli* e 50% para a *S. aureus*). Os autores concluíram que a enxertia de quitosana por UV pode ser indicada como um método ecologicamente correto e satisfatório para conferir um acabamento multifuncional a tecidos de lã, sem afetar seu conforto.

Cheng e colaboradores (2014) estudaram um revestimento antimicrobiano à base de quitosana em tecidos de algodão. Neste estudo, uma nova quitosana

(quitosana N-halamina) foi sintetizada através da introdução de N-halamina hidantoína como agente precursor. A quitosana sintetizada (quitosana-HDH) foi depositada sobre o tecido de algodão e 1,2,3,4 ácido butano tetracarboxílico (BTCA) foi empregado como agente de reticulação. Em seguida parte das amostras passou por uma etapa de cloração. A síntese da quitosana bem como o recobrimento dos tecidos foi confirmado por infravermelho (FTIR). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) também confirmou o recobrimento das superfícies das amostras e que estas apresentaram morfologia rugosa e irregular. A formação da ligação quitosana/N-haloamina foi confirmada por ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C). De acordo com os autores, os tecidos tratados apresentaram excelente atividade antimicrobiana avaliada para cepas de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Além disso, após passarem pelo processo de cloração, essa atividade pode chegar a 100% de eficiência. Quase todo o cloro das amostras foi perdido após um mês de armazenamento, havendo um decréscimo gradativo nessa propriedade. Entretanto, os autores mostraram ser possível uma nova aplicação com o uso deste material. Quanto às propriedades mecânicas, a resistência à ruptura das amostras foi reduzida quando comparada à das amostras não tratadas, o que foi atribuído às reações promovidas pelo agente de reticulação (BTCA).

Li e Peng (2015) verificaram a atividade antimicrobiana e antioxidante da modificação superficial de fibras multicamadas de celulose usando a técnica de deposição camada-a-camada de quitosana (CS) e lignosulfonatos (LS). A formação das multicamadas CS/LS sobre a superfície das fibras de celulose foi verificada por determinação do potencial zeta e a morfologia por microscopia de força atômica (AFM). As amostras também foram avaliadas quanto às atividades antimicrobiana e antioxidante. Foi possível alcançar diferentes níveis de inibição da atividade da *E. Coli* através da técnica de deposição de diferentes números de camadas. A atividade antioxidante também foi satisfatória, sendo superior à das amostras sem cobertura e sob as mesmas condições de oxidação. O potencial zeta da superfície das fibras de celulose modificadas foi invertido depois de cada deposição. As imagens de AFM mostraram que as microfibrilas presentes na superfície da fibra de celulose foram gradualmente recobertas com granulados de lignosulfonatos (LS).

Ferrero Periolatto e Ferrario (2015) avaliaram a possibilidade de produzir em escala semi-industrial um acabamento antimicrobiano sustentável de quitosana

enxertada por UV sobre a superfície de tecidos de algodão produzidos em escala laboratorial. Para tanto, os autores dividiram o estudo em duas etapas: na primeira etapa, realizada em laboratório, foi feita a otimização dos parâmetros do processo e em seguida a caracterização das amostras modificadas para verificar a eficiência do tratamento. Todo o processo foi realizado com amostras pequenas de tecido, empregando equipamentos próprios para laboratório com ambiente controlado e monitorado de modo a garantir a reprodutibilidade. Para testar a viabilidade do método, os autores passaram para uma segunda etapa, onde amostras maiores de tecido foram impregnadas, utilizando equipamento semiindustrial (Foulard), por uma solução de quitosana comercial para em seguida serem irradiadas por uma lâmpada de UV de alta energia. A composição química das amostras antes e após o tratamento foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e por FTIR-ATR. A morfologia da superfície foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Amostras de tecido tratadas, com e sem tingimento, foram avaliadas em termos de atividade antibacteriana segundo ASTM E 2149 (empregando cepas de *Escherichia coli* ATCC 8739 e *Staphylococcus aureus* ATCC 6538), alterações de cor bem como durabilidade à lavagem empregando um detergente iônico padrão e um não iônico, o Tween 20. Segundo os autores através das análises de XPS e de FTIR foi possível confirmar a presença de quitosana na superfície das amostras e a interação desta com o tecido, respectivamente. De acordo com as imagens de MEV, foi possível recobrir as fibras de algodão de forma homogênea sem promover a colagem entre elas. Os resultados obtidos confirmaram os resultados laboratoriais mostrando uma forte atividade antibacteriana para ambas as cepas com boa durabilidade à lavagem das amostras irradiadas. O amarelamento ou descoloração foi considerado insignificante.

Bhuiyan *et al.* (2017) avaliaram as propriedades físicas e antimicrobianas de tecidos de algodão recobertos com quitosana para aplicações em vestuário. Antes da incorporação do biopolímero, as amostras de tecido foram lavadas, para retirada de cera e impurezas naturais, e passaram por um processo de branqueamento para a retirada dos pigmentos naturais. O tratamento foi realizado aplicando diferentes concentrações (0,25, 0,5, 1,0 e 1,5%) de solução de quitosana (GD de 95%)/ ácido acético 2% (v/v) na fibra. A incorporação da quitosana ao tecido foi realizada empregando um sistema onde as amostras passaram por um banho contendo a solução e em seguida espremidas em um sistema de calandras

(pressão de 2kgf/cm^2) para retirada do excesso de líquido. A determinação de grupos funcionais específicos ou ligações químicas que se formaram entre a quitosana e a celulose foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A morfologia das amostras tratadas e não tratadas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras também foram avaliadas quanto às suas propriedades mecânicas (força de tração e alongamento), física (resistência à abrasão) e características antibacterianas. Os resultados de FTIR evidenciaram a interação entre a quitosana e o tecido de algodão através de pontes de hidrogênio e/ou interações íon-dipolo. As micrografias confirmaram a presença da quitosana na superfície das amostras tratadas e que estas aparentemente se mostraram mais ásperas. Segundo os autores os resultados sugerem que o tratamento superficial com quitosana pode melhorar significativamente a atividade antibacteriana da fibra de algodão contra cepas de *Staphylococcus Aureus* (Gram positiva) e *Escherichia coli* (Gram negativa). O tratamento também evidenciou melhoria na resistência à abrasão das amostras. Contudo, observou-se uma ligeira deterioração das características de resistência e alongamento das amostras tratadas em comparação com amostras não tratadas, o que foi atribuído ao tratamento ácido e ao revestimento superficial na fibra após o tratamento com quitosana. Entretanto, uma vez que uma pequena redução na força não inviabiliza o desempenho geral melhorado dos tecidos tratados, a aplicação de quitosana à fibra de algodão é uma abordagem potencial para obter a propriedade física e antimicrobiana desejada para o uso do vestuário.

Zhang *et al.* (2017) modificaram a estrutura de uma quitosana (GD de 92%) por meio de utilização do sal quaternário de amônio cloreto de epoxi-propil-trimetil-amônio para serem aplicadas sobre a superfície de tecidos de algodão, com reticulação catalisada por bicarbonato de sódio, para lhes conferir acabamento antibacteriano. A estrutura química das quitosanas, sem e com modificação, foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (NMR). A atividade antibacteriana da quitosana sem modificação e modificada com o sal (antes de ser incorporada ao tecido) foi testada pelo método inibidor mínimo (método de diluição em ágar) empregando cepas de *Staphylococcus Aureus* e *Escherichia coli*. A atividade antimicrobiana dos tecidos sem e com modificação foi testada pelo método da oscilação do frasco empregando as mesmas cepas. Os resultados de FTIR e RMN confirmaram a modificação do

biopolímero pelo sal quaternário de amônio com a formação de ligações químicas. Os resultados mostraram que ambas as quitosanas (com e sem modificação) exibiram um efeito antibacteriano significativo sobre as cepas estudadas (estafilococos e coli), sendo os melhores resultados obtidos com a quitosana modificada. A ação conjunta da quitosana e do sal de amônio na superfície dos tecidos de algodão tratados foi efetiva em inibir o crescimento das bactérias estudadas (20% a mais que os tecidos tratados apenas com a quitosana e 100% para as amostras de tecido não tratadas). Os autores demonstraram que a modificação da quitosana empregando sal quaternário de amônio favoreceu a inibição da atividade antimicrobiana de tecidos de algodão tratados superficialmente.

(Yin *et al.*, 2018) prepararam fluídos autossuspensos através da reação de enxertia de N,N,N — tri cloreto metiloxirano metilamônio em quitosana , seguida por reação de troca iônica com um ácido protônico de cadeia longa (NPES), para recobrir tecidos de algodão. A morfologia, estrutura, composição e o comportamento reológico do derivado de quitosana foram determinadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e reometria. A atividade antibacteriana dos tecidos de algodão puro e revestido foi avaliada qualitativamente pelo método da zona de inibição utilizando cepas de *S. aureus*. Os resultados de FTIR evidenciam o surgimento de novas bandas de estiramento que sugerem o sucesso no processo de enxertia do sal de amônio. Foi observado que o uso de NPES como solvente resultou em melhor controle das propriedades reológicas do sistema. Através do MEV foi possível determinar as características da superfície das amostras. Medidas de ângulo de contato confirmam que o recobrimento conferiu um caráter ainda mais hidrofílico ao tecido de algodão. Por MEV também foi possível observar que a superfície do tecido ficou mais lisa pois as ranhuras do tecido de algodão puro, quando recoberto, desapareceram. Isso indica que o filme de quitosana não só recobriu, mas penetrou nos sulcos do tecido e aumentou a molhabilidade do substrato. O espectros de FTIR confirmaram a formação de pontes de hidrogênio entre a quitosana e o tecido de algodão o que, segundo os autores, pode ter contribuído para melhorar a molhabilidade e aumentar a força de adesão interfacial. Segundo os autores o recobrimento conferiu ao tecido excelente hidrofiliabilidade e propriedades de retenção de umidade. O recobrimento foi eficiente quanto à

atividade antimicrobiana. De acordo com os autores a atividade antibacteriana dos tecidos recobertos é atribuída principalmente à interação prejudicial dos polícatíons com a superfície negativamente carregada de *S. aureus*, que pode resultar em perda de permeabilidade da membrana, vazamento do citoplasma e morte celular.

Observa-se que é escasso na literatura o uso de bionanocompósito à base de montimorilonita.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizadas duas quitosanas fornecidas na forma de pó, com graus de desacetilação de 86,7% e 92,0% e codificadas de Q86 e Q92, respectivamente, ambas adquiridas da Polymar/Brasil e dois tecidos 100% algodão da marca Santista, com tramas de 150 e 200 fios, codificados de T150F e T200F, respectivamente. Ambos os tecidos não tinham tratamento e foram adquiridos no comércio local de Campina Grande. Ácido acético glacial P.A de 99,9% e o hidróxido de sódio, ambos adquiridos na CIDALAB (Campina Grande, PB). Argila montmorilonita organofílica comercial Cloisite® C20A (Produzida pela Southem Clay Products, Texas/EUA e adquirida da Buntech, São Paulo/BR). Polietilenoglicol (PEG) de massa molar de 6000 g mol⁻¹ adquirido na CIDALAB (Campina Grande, PB). Detergente não-iônico Tween-20 adquirido da Sigma-Aldrich. Fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenil propanona (Irgacure® 1173), produzido pela BASF e adquirido da Sigma-Aldrich. Cepas das bactérias *Staphylococcus aureus* ATCC 25 923, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12 228, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27 853 e *Escherichia coli* ATCC 25 922 obtidas junto ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste -CERTBIO.

3.2. Metodologia

3.2.1. Preparação das amostras

A metodologia deste trabalho foi composta de três etapas, conforme o fluxograma da Figura 8, o objetivo desta secção foi de otimizar a pesquisa tanto quanto ao uso dos recursos materiais como humanos, assim focando no processo que gerasse os melhores resultados.

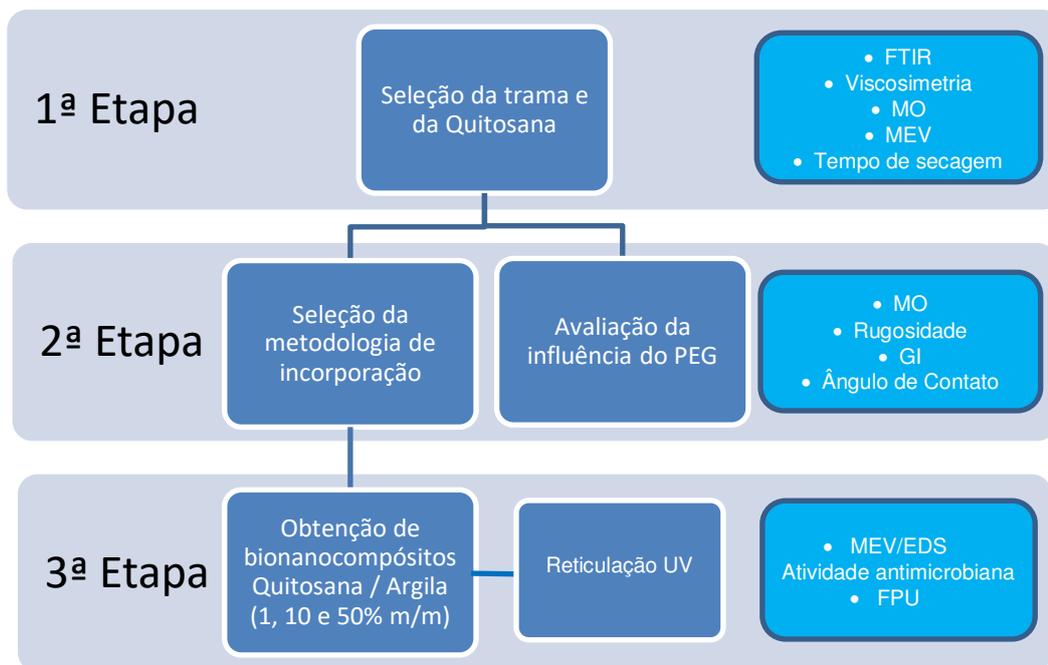


Figura 8 – Fluxograma das etapas da pesquisa

Para cada etapa foi necessária a codificação das amostras de forma que atendesse as especificações das variáveis. Assim para a primeira etapa, apresentada na Figura 9, quando foram selecionados o tipo de quitosana a ser empregada na modificação superficial dos tecidos de algodão, a trama do tecido, o tipo de recobrimento e a condição de secagem, após as seleções, as etapas subsequentes foram realizadas desprezando as variáveis (trama do tecido, tipo de quitosana, concentração da quitosana, neutralização, lavagem, secagem em estufa, etc.) que não apresentaram resultados promissores.

Inicialmente os tecidos foram lavados com Tween-20, enxaguados com água destilada, estendidos sobre superfícies de telas de aço inox para secagem à temperatura ambiente em campânula e depois armazenados em sacos plásticos herméticos. Foram preparadas soluções de quitosana (Q86 e Q92) nas concentrações de 1% e 2% (m/v) a partir da dissolução do biopolímero em solução aquosa de ácido acético a 1% (v/v), empregando agitação magnética à 45 °C por 2 horas. Em seguida, as soluções foram filtradas a vácuo, para remover o material insolúvel. Essas concentrações foram selecionadas a partir de estudos anteriores do grupo de pesquisa (Ribeiro, 2013).

Buscando-se a otimização do processo e redução da amostragem para a etapa de atividade antimicrobiana, amostras de tecidos de algodão T150F e T200F foram imersos na solução de Q86 na concentração de 1% e 2%, e a deposição na

superfície dos tecidos foi avaliada qualitativamente por Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a primeira fase da etapa 1 a codificação das amostras seguiu conforme a Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 – Codificação das amostras da seleção de Trama e tipo de Quitosana.

Amostras	Código
Tecido de algodão 150 fios	T150F
Tecido de algodão 200 fios	T200F
Quitosana com GD 86%	Q86
Quitosana com GD 92%	Q92
Solução de quitosana Q86 com concentração de 1 molar	Q86M1
Solução de quitosana Q86 com concentração de 2 molar	Q86M2
Solução de quitosana Q92 com concentração de 1 molar	Q92M1
Solução de quitosana Q92 com concentração de 2 molar	Q92M2

Para avaliar se o recobrimento poderia ser otimizado, testaram-se duas metodologias de deposição da quitosana no tecido: 1) por imersão na solução, sendo uma parte lavada com água destilada para remoção da quitosana que não se fixou, e outras sem lavagem, seguido de secagem das amostras sob duas condições: em estufa a 80 °C e em temperatura ambiente, para ambas foram realizados estudos de tempo de secagem para determinação dos tempos ótimos; 2) imersão na solução seguido de uma etapa de neutralização com solução de NaOH 1% sob duas condições distintas: ou por imersão ou por borrifamento e posterior secagem sob duas condições: secagem direta ou lavagem com água destilada seguida de secagem.

Para esta etapa as amostras foram codificadas conforme a Tabela 5.

Tabela 5 – Codificação das amostras da etapa da seleção das variáveis de processamento.

Amostras	Código
Amostras imersas sem neutralização lavadas	Q86M1L
Amostras imersas sem neutralização não lavadas	Q86M1ÑL
Amostras imersas e neutralizada por borrifamento lavadas	Q86M1NBL
Amostras imersas e neutralizada por borrifamento não lavadas	Q86M1NBÑL
Amostras imersas e neutralizada por imersão lavadas	Q86M1NIL
Amostras imersas e neutralizada por imersão não lavadas	Q86M1NIÑL

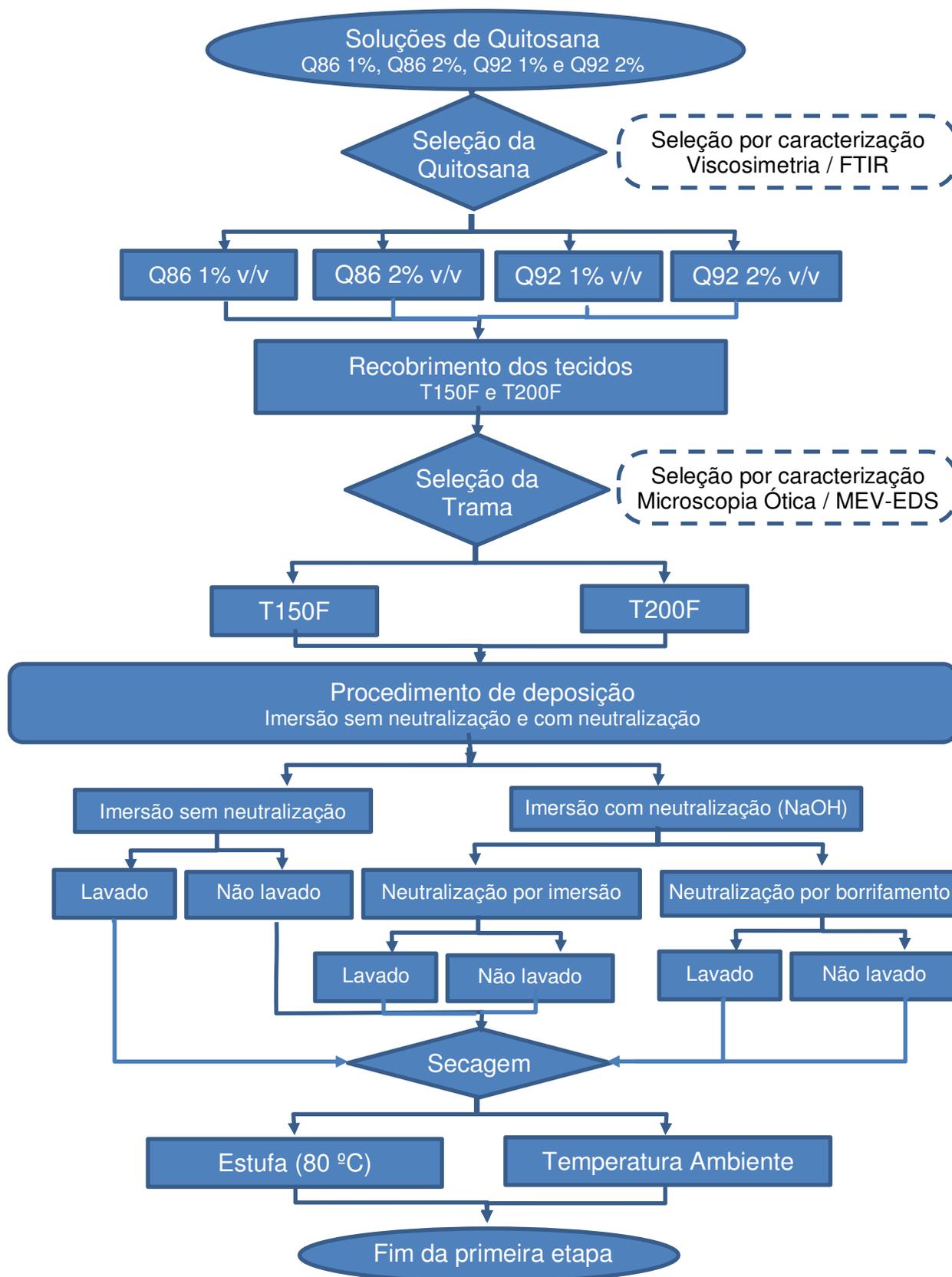


Figura 9 – Primeira Etapa da Metodologia

Na Figura 10 está apresentada o fluxograma da metodologia empregada na segunda etapa desse estudo, quando foi selecionada a concentração ótima da argila para obtenção do bionanocompósito. Foram obtidas amostras de T200F após recobrimentos com soluções de quitosana pura e com 1%, 10% e 50% de Argila Cloisite C20A m/m em relação à massa de quitosana. Para a obtenção das soluções de bionanocompósitos, adaptou-se a metodologia descrita por De Paiva *et al.* (2008). As soluções de quitosana tiveram seu pH corrigido para 4,9, este pH ácido é necessário para gerar grupos amina protonados ($-NH_3^+$) na estrutura da quitosana. Dado que a acidez do grupo amina primário (pKa) na estrutura da quitosana é 6,3, um valor final de pH igual a 5 na mistura quitosana/argila protonará 95% dos grupos amina (Darder *et al.*, 2005). As dispersões de argila em água destilada foram preparadas separadamente. A solução de quitosana foi aquecida por um período de 30 minutos a 40 °C sob agitação magnética, quando então a dispersão de argila foi adicionada à solução e mantida a agitação e temperatura por mais 5 minutos. A agitação e aquecimento foram desligados e a solução deixada resfriar naturalmente até atingir a temperatura ambiente antes que as amostras de tecido fossem imersas na solução e deixadas secar na temperatura ambiente, obtendo-se então amostras codificadas como Q86, Q86A1, Q86A10 e Q86A50.

Também foram obtidas amostras de T200F imersas em soluções de bionanocompósitos com PEG, com Irgacure e com a combinação de PEG e Irgacure, conforme metodologia descrita por De Melo Fiori *et al.* (2014). A incorporação destes aditivos ocorreu após homogeneização da solução por aquecimento de 45°C e agitação magnética por 30 minutos, e um tempo adicional de 5 minutos após a adição dos aditivos. As soluções de quitosana e as dispersões de quitosana/argila com ou sem PEG foram misturadas com o fotoiniciador (Irgacure® 1173) na proporção de 2% (m/m) em relação à massa de quitosana, conforme Periolatto *et al.* (2012). Isto foi necessário para a realização o procedimento de cura, por radiação UV, da quitosana e dos sistemas quitosana/argila depositados na superfície dos tecidos de algodão, para esta etapa as amostras foram codificadas conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Codificação das amostras recobertas com bionanocompósito / PEG / Irgacure.

Amostras	Código
Amostras imersas em solução de Q86 PEG	Q86P
Amostras imersas em solução de Q86 + Irgacure	Q86R
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 1% + PEG	Q86A1P
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 1% + Irgacure	Q86A1R
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 10% + PEG	Q86A10P
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 10% + Irgacure	Q86A10R
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 50% + PEG	Q86A50P
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 50% + Irgacure	Q86A50R

As amostras foram testadas quanto à atividade antimicrobiana contra quatro cepas: *Staphylococcus aureus* ATCC 25 923, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12 228, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27 853, *Escherichia coli* ATCC 25 922, segundo a norma ISO 20645:2004.

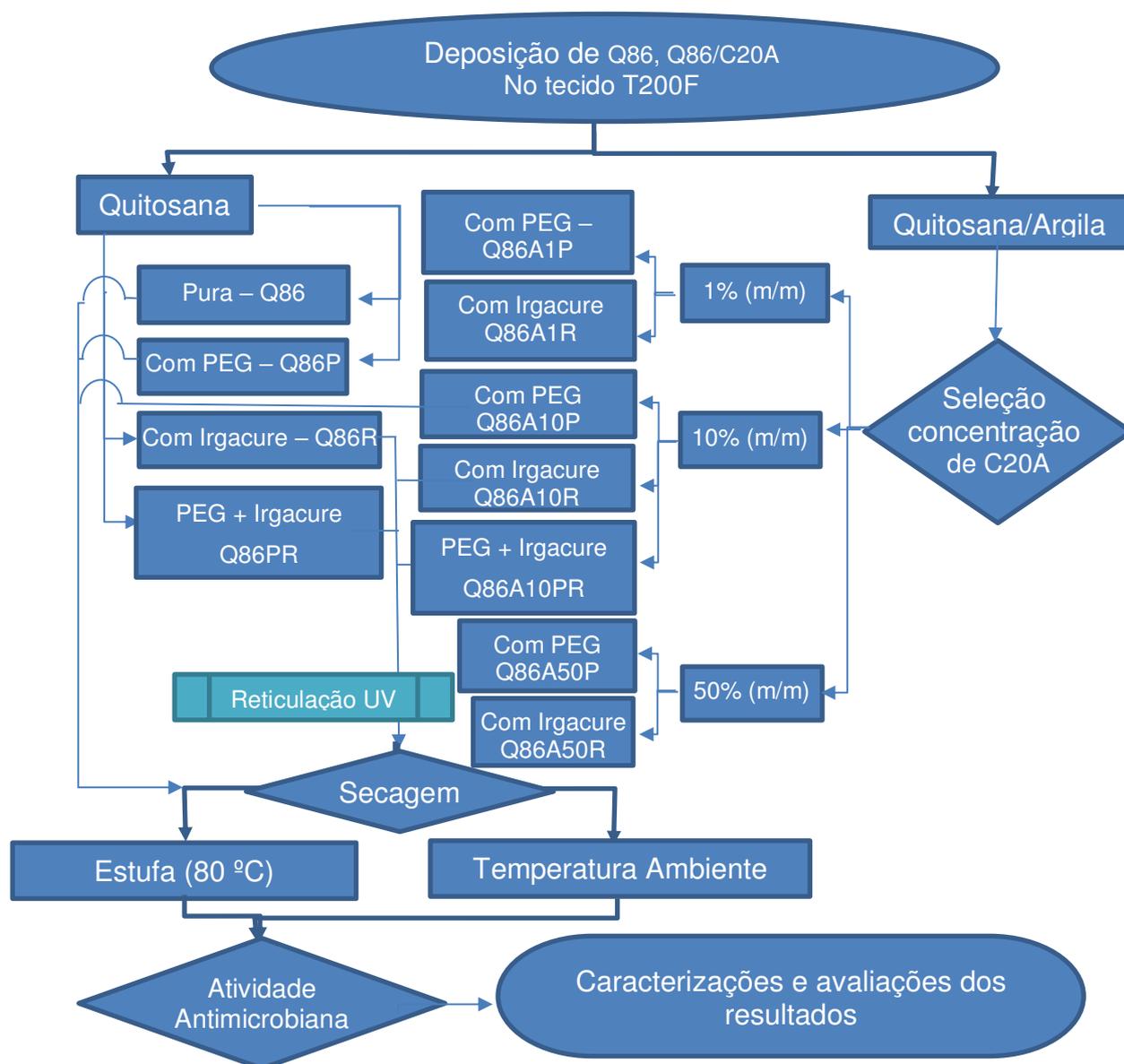


Figura 10 – Segunda Etapa da Metodologia

A terceira etapa constituiu-se da avaliação do Fator de Proteção UV, na qual amostras recobertas com soluções de bionanocompósitos reticuladas ou não, foram avaliadas quanto a contribuição do biofilme à esta propriedade. As amostras foram codificadas **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 7 – Codificação das amostras para FPU.

Amostras	Código
Tecido de Algodão de 200 fios	T200F
Amostras imersas em solução de Q86	Q86
Amostras imersas em solução de Q86 + Irgacure reticulada UV	Q86R
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 1%	Q86A1
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 1% + Irgacure reticulada UV	Q86A1R
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 10%	Q86A10
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 10% + Irgacure reticulada UV	Q86A10R
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 50%	Q86A50
Amostras imersas em solução de Q86 com C20A 50% + Irgacure reticulada UV	Q86A50R

3.2.2. Recobrimento dos tecidos por imersão

O método de recobrimento empregado foi adaptado do estudo de Periolatto *et al.* (2012). As amostras de tecidos (comprimento médio de 60 mm e largura média de 30 mm) foram imersas em recipientes contendo 50 ml das soluções de quitosana e de quitosana/argila (com ou sem agentes plastificantes e/ou reticulantes), por um tempo de impregnação de 5 minutos, na temperatura ambiente. Após esse tempo foram secos à temperatura ambiente por 24 h sobre tela de aço inox em campânula sem circulação.

Baseando-se em um estudo de Braga *et al.* (2009), buscou-se também avaliar a contribuição à quantidade de quitosana presente na cobertura em resultado de uma etapa de neutralização após a impregnação da quitosana na superfície dos tecidos estudados. Para tanto, as amostras impregnadas foram neutralizadas com soluções de hidróxido de sódio 1 M. A neutralização foi realizada por dois métodos: imersão, onde os tecidos permaneceram em 40 ml da solução durante 30 minutos, ou por borrifamento onde as amostras tiveram ambos os lados aspergidos com a mesma solução. Após neutralização por ambos os métodos as amostras foram secas empregando o mesmo procedimento e condições adotadas para os tecidos não neutralizados.

Também foi avaliada a contribuição da adição isolada e combinada de um agente plastificante, o polietilenoglicol (PEG), e de um agente de reticulação

(Irgacure), na impregnação da quitosana sobre a superfície dos tecidos. A adição do agente de reticulação teve por objetivo a fixação através da cura UV da quitosana na superfície dos tecidos. As amostras foram imersas numa solução quitosana com PEG, com fotoiniciador (Irgacure® 1173) e com PEG/Irgacure, onde permaneceram por 10 minutos. As amostras com Irgacure foram então expostas à radiação UV para o processo de cura, conforme Periolatto *et al.* (2012) e secas conforme condições anteriormente citadas.

3.2.3. Cura dos tecidos recobertos

Os tecidos recobertos com as soluções de quitosana contendo agente reticulante foram irradiados em uma câmara de UV portátil. Como fonte de radiação, empregou-se lâmpadas fluorescentes Phillips FS 40 com intensidade de 12,4 W.m⁻², com emissão de luz ultra-violeta entre 300 a 320 nm, com boa equivalência à da radiação solar. As amostras foram mantidas sob radiação UV a temperatura ambiente durante 120 segundos em ambos os lados do tecido.

3.2.4. Caracterização das amostras

3.2.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi empregada para determinar o grau de desacetilação das quitosanas Q86 e Q92 e a interação destas quitosanas com os tecidos de algodão T150F e T200F. O equipamento utilizado foi o Vertex 70 da Bruker operando no modo ATR, em uma faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e com 32 corridas.

O grau de desacetilação (GD) das quitosanas Q86 e Q92 foi determinado conforme metodologia proposta por Dong *et al.* (2001), onde os valores dos picos dos grupos hidroxila em 2920 cm⁻¹ e dos grupos amina em 1560 cm⁻¹ foram obtidos a partir das curvas de absorvância das amostras. O GD foi determinado de acordo com a seguinte equação:

$$GD = \frac{A_{1560}}{A_{2920}} \times \frac{100}{1,33} \quad (1)$$

Onde: O valor 1560 corresponde à intensidade do pico de absorvância da banda de amina nesse comprimento de onda; 2920 é a intensidade de absorvância da banda de hidroxila e 1,33 é o valor da proporção 1560/2920 para uma quitosana totalmente acetilada. O GD é obtido em valores percentuais.

3.2.4.2. Determinação da massa molar por Viscosimetria Capilar

A determinação da massa molar das quitosanas foi realizada a partir das medidas dos tempos de escoamento do solvente e da solução de quitosana em viscosímetro capilar, utilizados para a determinação da viscosidade intrínseca capilar com diluições. A partir do valor da viscosidade intrínseca, e conhecidos os valores das constantes “k” e “a” da equação de Mark–Houwink–Sakurada (Equação 2) é possível determinar a massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_v) do polímero.

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^\alpha, \quad (2)$$

onde:

$[\eta]$ é a viscosidade intrínseca;

K e α são constantes que dependem do par polímero/solvente e da temperatura em que as medidas de tempo de escoamento do solvente e da solução são conduzidas.

Para a determinação da massa molar da quitosana, inicialmente foi preparado um sistema de solvente composto por 0,2 Mol/L (NaCl)/0,1 Mol/L (CH₃COOH). A seguir preparou-se uma solução polimérica com concentração de 1% de Q86 e Q92 neste sistema de solvente. As soluções foram feitas a partir da dissolução de 1g de quitosana em 100mL do sistema de solvente a 25 °C. A partir dessas soluções, foram feitas as determinações dos tempos de escoamento de cada uma delas utilizando o viscosímetro RHEOTEK RPV-1 PULP, para a determinação da viscosidade intrínseca dos polímeros a 25°C.

3.2.4.3. Microscopia ótica (MO)

A avaliação qualitativa do recobrimento dos tecidos T150F e T200F pelas soluções de quitosana e das dispersões de quitosana/argila Q86 e Q92 foi realizada

por microscopia óptica em microscópio, modelo Q734ZT série 059 da DP Instrumentos Científicos LTDA, sob aumento de 50X

3.2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos tecidos foi avaliada por MEV em dois microscópios eletrônicos de varredura distintos: o SuperScan SS X550 da Shimadzu com voltagem de aceleração do feixe de elétron de 15 kV e PRO X Phenon nas mesmas condições. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, empregando um metalizador Sanyu elétron modelo Quick Coater SC-701.

3.2.4.5. Rugosidade

As amostras caracterizadas por MO foram posteriormente analisadas com o software Gwyddion 2.5 para tratamento visual e estatístico, caracterizando as amostras quanto a rugosidade.

3.2.4.6. Grau de Intumescimento

As amostras, puras e recobertas, foram pesadas e colocadas em estufa sem circulação forçada, na temperatura de 80 °C por um tempo médio de 24 horas, até estabilização do peso. As medidas foram realizadas em balança analítica marca Shimadzu, modelo AUY220. As amostras secas foram submersas em água destilada por 10 minutos. Após esse período retirou-se o excesso com papel absorvente e foram pesadas. O grau de intumescimento foi calculado utilizando a Equação (3).

$$GI = \left[\frac{M_f - M_i}{M_i} \right] \times 100 \quad (3)$$

Onde: m_i = massa inicial

m_f = massa final

Os ensaios de absorção foram realizados em triplicata e as amostras foram codificadas conforme as tabelas 5 e 6.

Na segunda fase da pesquisa, definida a melhor metodologia de incorporação como, imersão em solução de quitosana, sem posterior tratamento de neutralização e lavagem, com secagem natural, as amostras codificadas conforme a Tabela 7 foram caracterizadas quanto ao Grau de Intumescimento.

3.2.4.7. Ângulo de Contato

A repelência de água do tecido de algodão antes e depois da modificação foi testada por medidas ópticas do ângulo de contato estático de gotas de água na superfície do tecido. Essa caracterização permite determinar o comportamento hidrofóbico do tecido, pois quanto maior o ângulo de contato, maior o comportamento hidrofóbico. As medições foram realizadas em triplicata, com três amostras de 3 x 3 cm de dimensão, em um instrumento de goniômetro equipado com uma câmera de vídeo, desenvolvida no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste - CERTBIO (Brasil).

3.2.4.8. Atividade antimicrobiana *in vitro*

Os ensaios de atividade antimicrobiana foram realizados no laboratório CERTBIO, UFCG, seguindo a metodologia ISO 20645:2004. As amostras foram manipuladas em ambiente estéril utilizando a cabine de segurança biológica da marca Quimis modelo Q216F21RA1. Realizou-se uma divisão da amostra em duas partes, foram recortados das amostras iniciais quatro discos de 1cm de diâmetro de cada, sendo que duas foram autoclavados em autoclave da marca Odontotec modelo AV05, a 121 °C e, pressão de 1,3 atm por 16 minutos, em seguida foram colocados em estufa para secagem a 45°C por 12h, após o processo, as amostras foram armazenadas em armário na temperatura ambiente. Os dois discos obtidos da amostra original, que não foram submetidos a autoclavagem, foram armazenados em armário na temperatura ambiente do momento do recebimento até a análise.

Para o ensaio, foram utilizados os meios de cultura Mueller Hinton Broth (Kasvi – Itália) e Bacto Agar (BD – Sparks, USA) em placas de 60 mm x 15 mm e placas de 90 mm x 30 mm. As amostras foram colocadas diretamente sobre as placas contendo o inóculo bacteriano nas proporções de 0,5 da escala de Mac

Farladay e discos de papel filtro foram utilizados como controle negativo. As análises da atividade antimicrobiana das amostras foram realizadas frente a quatro cepas bacterianas de interesse clínico: *Staphylococcus aureus* ATCC 25 923; *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12 228; *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27 853 e *Escherichia coli* ATCC 25 922

3.2.4.9. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A análise quantitativa da composição química das amostras de tecidos impregnadas com quitosana e quitosana/argila foram avaliadas por EDS. O Ensaio foi conduzido no Laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande, com um microscópio eletrônico de varredura de bancada, modelo TM-1000, marca Hitachi. A caracterização por EDS foi realizada com aumento de 300x, profundidade de foco de 1 mm, resolução de 30 nm, 30 KV, baixo vácuo e pressão variada (1 a 270 Pa), sem recobrimento metálico, com finalidade de determinar a composição pontual do biomaterial pelo sistema para micro análise químico por Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS acoplado no MEV.

3.2.4.10. Metodologia *in vitro* para determinação do FPU

Nos testes *in vitro* para determinação do FPU, foi empregada a espectrofotometria na região do UV, utilizando um espectrofotômetro UV/Vis Spectrometer Perkin Elmer LAMBDA 35, a metodologia foi adaptada da proposta de medição da transmissão ótica através de filmes finos formado sobre as amostras dos tecidos. O tecido foi fixado entre lamínulas de vidro, e a absorbância de um filme protetor solar sobre um substrato é medida, em vários comprimentos de onda (290 – 400 nm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Otimização do processo de obtenção das amostras

As caracterizações a seguir serviram para otimizar o processo, tanto de recobrimento, no qual foram selecionados o tecido T200F e a concentração de 1% (m/v), por terem demonstrado os melhores recobrimento superficiais das amostras de tecido de algodão e, quanto às variáveis de processamento, foram selecionadas para a próxima etapa aquelas que passaram pelo procedimento de imersão sem neutralização, não lavadas e secas em temperatura ambiente não apresentaram degradação da cor.

4.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O grau de desacetilação (GD) da quitosana caracteriza o quanto houve de substituição dos grupos acetila da quitosana por grupos amina. De acordo com Sorlier e colaboradores (2001), a determinação do seu valor é um parâmetro importante visto que afeta propriedades físico-químicas e solubilidade da quitosana e, conseqüentemente, suas aplicações (Tavaria *et al.*, 2013). Alguns estudos relacionados por Silva (2014) explicam que quanto maior a quantidade de grupos amina protonados ($-NH_3^+$) na cadeia polimérica da quitosana, maior a repulsão eletrostática entre as suas cadeias, intensificando assim sua solvatação em água e, logo, sua solubilidade. Em seu estudo, Silva (2007) elencou algumas pesquisas que apontam para os mesmos grupos amínicos como responsáveis pela atividade antimicrobiana da quitosana. O autor explica que, o contato com os fluidos fisiológicos promove a protonação destes, que, por sua vez, se ligam a grupos aniônicos dos microrganismos, provocando aglutinação das células e inibição do crescimento. Desta forma correlaciona-se o GD das quitosanas à sua solubilidade e, por conseguinte, à sua atividade antimicrobiana.

Segundo Dos Santos *et al.* (2003), diversas técnicas podem ser empregadas para a determinação do GD da quitosana tais como: titulação condutimétrica, espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (RMN 1H), análise elementar, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC),

termogravimetria (TG/DTG) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), sendo está a técnica empregada neste estudo.

Os espectros de FTIR das quitosanas Q86 e Q92 (Figura 11) foram realizados para avaliação do grau de desacetilação das mesmas através da identificação dos picos característicos dos grupos hidroxila (OH) a 2920 cm^{-1} e grupos amina (NH_3) a 1560 cm^{-1} . De acordo com Dong *et al.* (2001), esses picos são escolhidos por serem menos influenciados pela umidade, caracterizando de forma mais correta o GD de quitosanas. O perfil dos espectros adquiridos por FTIR foram semelhantes aos obtidos por Dos Santos *et al.* (2003) e Wan *et al.* (2013) empregando quitosanas com graus de desacetilação diferentes.

A partir dos valores de intensidade dos picos característicos das quitosanas Q86 e Q92 a 2920 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , respectivamente e de acordo com a Equação 1 foi possível calcular os valores do grau de desacetilação (GD).

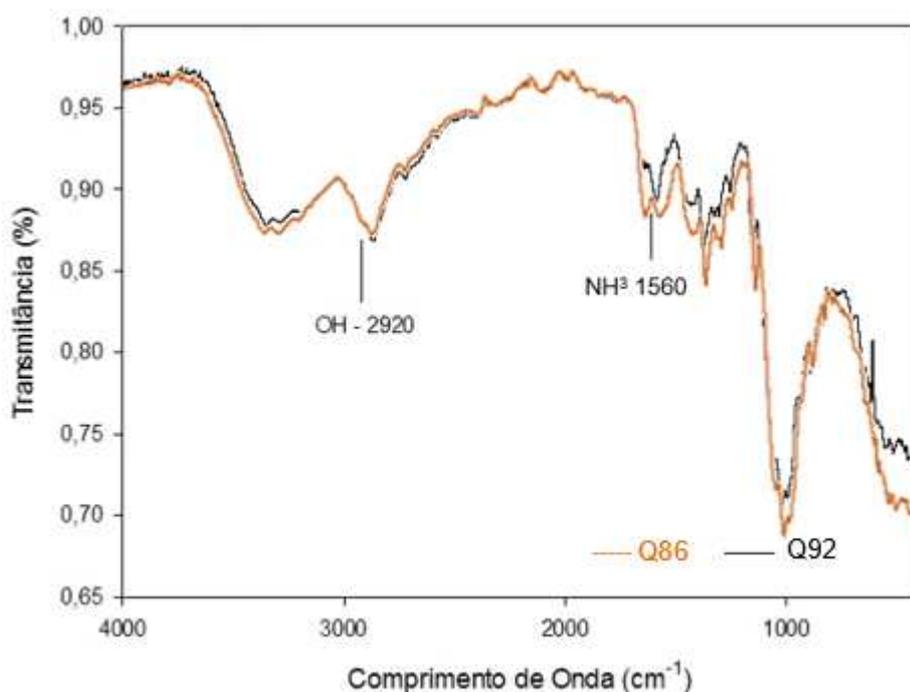


Figura 11 – Espectros na região do infravermelho das quitosanas Q86 e Q92.
Fonte: Própria

Os valores de GD obtidos experimentalmente (Tabela 8) foram de aproximadamente 76%, logo inferiores aos apresentados pelo fornecedor, de 86,7% e 92% para as quitosanas Q86 e Q92, respectivamente. Este resultado é relevante visto que o grau de desacetilação afeta diretamente a atividade antimicrobiana, comprometendo a eficiência desta propriedade pelo recobrimento

dos tecidos. Segundo Kong *et al.* (2010) elevados valores de GD associados a ambientes de pH levemente ácido (6,7 a 6,9) favorecem a atividade antimicrobiana, pois as interações com a superfície negativa das células bacterianas são propiciadas. Inclusive, segundo Jia *et al.* (2001), quanto menor o pH da solução, menor a Concentração Inibitória Mínima (CIM).

Tabela 8 – Valores do grau de desacetilação das quitosanas determinados experimentalmente.

Quitosana	Pico Hidroxila (cm ⁻¹)	Valor de Transmitância	Pico Amina (cm ⁻¹)	Valor de Transmitância	GD (%)
Q86	2920	0,99045	1560	0,987	74,9
Q92	2920	0,95601	1560	0,947	77,6

Os resultados comparativos dos FTIR dos tecidos recobertos são apresentados na Figura 12, sendo possível observar que, todos os espectros apresentam picos de transmissão característicos da celulose tais como: 3345 cm⁻¹ atribuindo à vibração de alongamento dos grupos -OH, a 2910 cm⁻¹ a vibração de estiramento dos grupos -CH₂ de celulose, água adsorvida a 1645 cm⁻¹, a 1430 cm⁻¹ a atração intermolecular de hidrogênio no grupo C6, a 1370 cm⁻¹, a vibração de flexão dos grupos C-H e C-O do anel aromático em polissacarídeos, a 1036 cm⁻¹ de vibração de estiramento do éter glicosídico C-O-C e a 890 cm⁻¹ vibração de C-H em celulose, respectivamente. Estas bandas são vistas no tecido de algodão original e nos tecidos modificados, sugerindo que a estrutura química da celulose é praticamente inalterada em comparação com o tecido de algodão original (Mandal e Chakrabarty, 2011; Tabasum *et al.*, 2013; Haafiz *et al.*, 2014; Zahid *et al.*, 2017). Como a composição química da quitosana é similar ao algodão, não há diferença óbvia entre o espectro das amostras não recoberta e recobertas (Ferrero *et al.*, 2015).

A banda em torno de 2862 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento do grupo C-H da quitosana (İşmal e Paul, 2017) evidenciando a presença de quitosana na cobertura do tecido de algodão (Ismail, 2008; Yavuz *et al.*, 2009; De Melo Fiori *et al.*, 2014). Esta banda também pode ser atribuída à vibrações C – H de grupos metileno (alongamento simétrico) da estrutura química do surfactante. Para alguns autores, a faixa em torno de 2861 cm⁻¹, presente nos espectros FTIR de amostras

contendo argila organofílica, pode ser atribuída a bandas características de cadeias alifáticas devido à vibração simétrica de estiramento CH_2 das cadeias alquílicas surfactantes (Guégan et al., 2015). Ainda de acordo com os resultados da etapa 3 da metodologia, os espectros avaliados quanto a influência da presença dos percentuais de C20A, reticuladas ou não, não mostraram resultados com diferenças significativas.

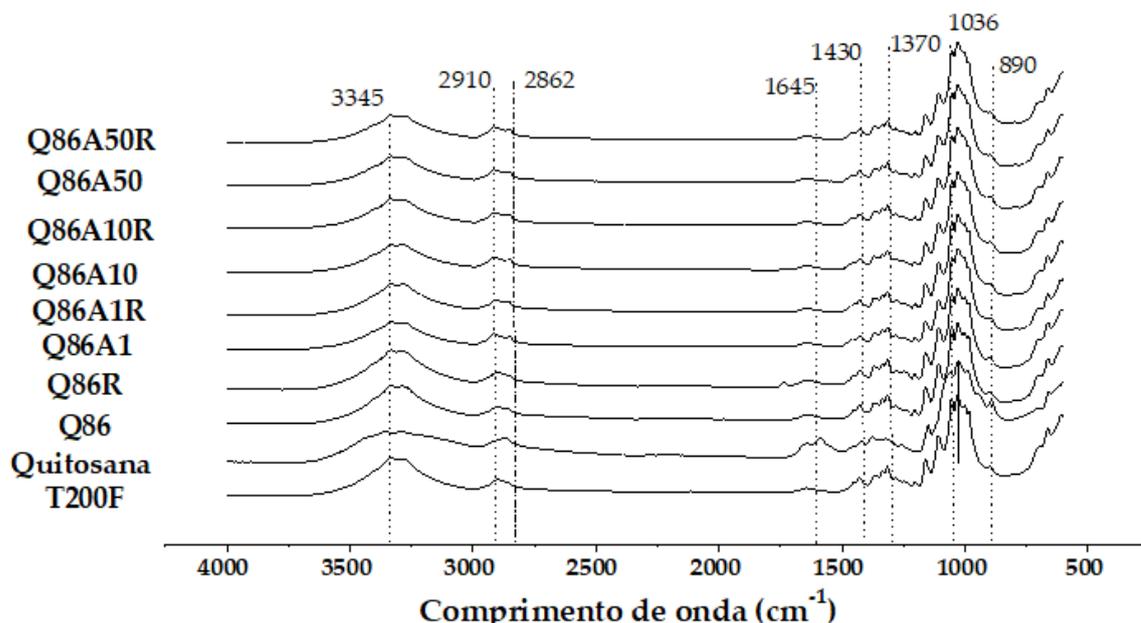


Figura 12 - Espectros na região do infravermelho dos tecidos puros e recobertos.
Fonte: Própria

4.3. Determinação da Massa Molar das Quitosanas

Utilizando-se os valores das constantes “k” e “a” do estudo de Rinaudo *et al.* (1993), aplicados à equação de Mark–Houwink–Sakurada, determinou-se a massa molar média viscosimétrica (\bar{M}_v) da quitosana de acordo com a Equação 2.

$$\text{Q86 } [\eta] = 215 \text{ mL/g}$$

$$\ln [\eta] = \ln k + \alpha \times \ln M_v$$

$$\ln 215 = \ln 0,076 + 0,76 \times \ln M_v$$

$$5,37 = -2,58 + 0,76 \times \ln M_v$$

$$0,76 \ln M_v = 7,95$$

$$\ln M_v = 10,46$$

$$M_v = 35,24 \text{ kDa}$$

$$\text{Quitosana 92 } [\eta] = 441 \text{ mL/g}$$

$$\ln [\eta] = \ln k + \alpha \times \ln Mv$$

$$\ln 441 = \ln 0,076 + 0,76 \times \ln Mv$$

$$6,09 = -2,58 + 0,76 \times \ln Mv$$

$$\ln Mv = 11,41$$

$$Mv = 90,03 \text{ kDa}$$

Para a classificação da quitosana quanto à massa molar, seguiu-se os critérios de Wong (2009), que considera como de baixa massa molar as quitosanas que apresentarem valores de até 150 KDa; de média massa molar as que apresentarem valores 150 a 700 KDa e de alta massa molar as quitosanas com massa molar variando entre 700 a 1000 KDa. Assim, as quitosanas investigadas são classificadas como sendo de baixa massa molar.

Tomando como referência o estudo de (Zheng e Zhu, 2003), que avaliaram a influência da massa molar da quitosana sobre a atividade antimicrobiana e concluiu-se que, quanto menor a massa molar do polímero maior a atividade antimicrobiana contra cepas gram-negativas e que, para as gram-positivas quanto maior a massa molecular maior essa atividade, neste estudo, priorizou-se o uso da quitosana Q86, por esta apresentar menor massa molar. Outros estudos que indicaram a melhor aplicabilidade da Q86 foram, os de Silva *et al.* (2006); (Fai *et al.*, 2008) Fai *et al.* (2008), que indicaram que menores massas moleculares de quitosana propiciam a sua solubilidade em água, bem como a menor viscosidade, o que viabilizaria a sua utilização em tratamentos antimicrobianos superficiais de tecidos de algodão em ambientes hospitalares e de clínicas, pós processo de lavagem.

4.4. Microscopia Ótica

Na Figura 13, estão organizadas de forma comparativa as imagens obtidas por microscopia ótica (MO) de amostras de tecido de algodão, com trama de 150 fios (T150F) e de 200 fios (T200F): (a) como adquiridos; (b) e (c) após etapa de recobrimento superficial com soluções de quitosanas Q86 e Q92 respectivamente; (d) e (e) após recobrimento por imersão, porém submetidas a tratamento adicional de neutralização por imersão em solução de NaOH 1 M; e (f) e (g)) após

recobrimento por imersão e tratamento adicional de neutralização por borrifamento em ambas as faces com solução de NaOH 1 M.

Observa-se primordialmente, que a imersão do tecido de algodão, independentemente da trama, resultou em alteração de cor do tecido, o que por um lado demonstra que houve agregação de quitosana a ambos os tecidos, porém com o prejuízo da alteração da cor, a perda desta propriedade compromete o uso em determinadas aplicações, como em vestimentas profissionais.

As imagens das amostras com diferentes processamentos de recobrimento demonstram, além da alteração de cor, um preenchimento dos espaços entre os fios das tramas. Qualitativamente não houve diferença significativa entre as imagens das amostras que foram apenas imersas nas soluções de quitosana daquelas que passaram por processos adicionais de neutralização por imersão ou neutralização por borrifamento. Resultado similar foi observado no estudo de Pereira (2014), de alteração na cor de amostras impregnadas por soluções de quitosana.

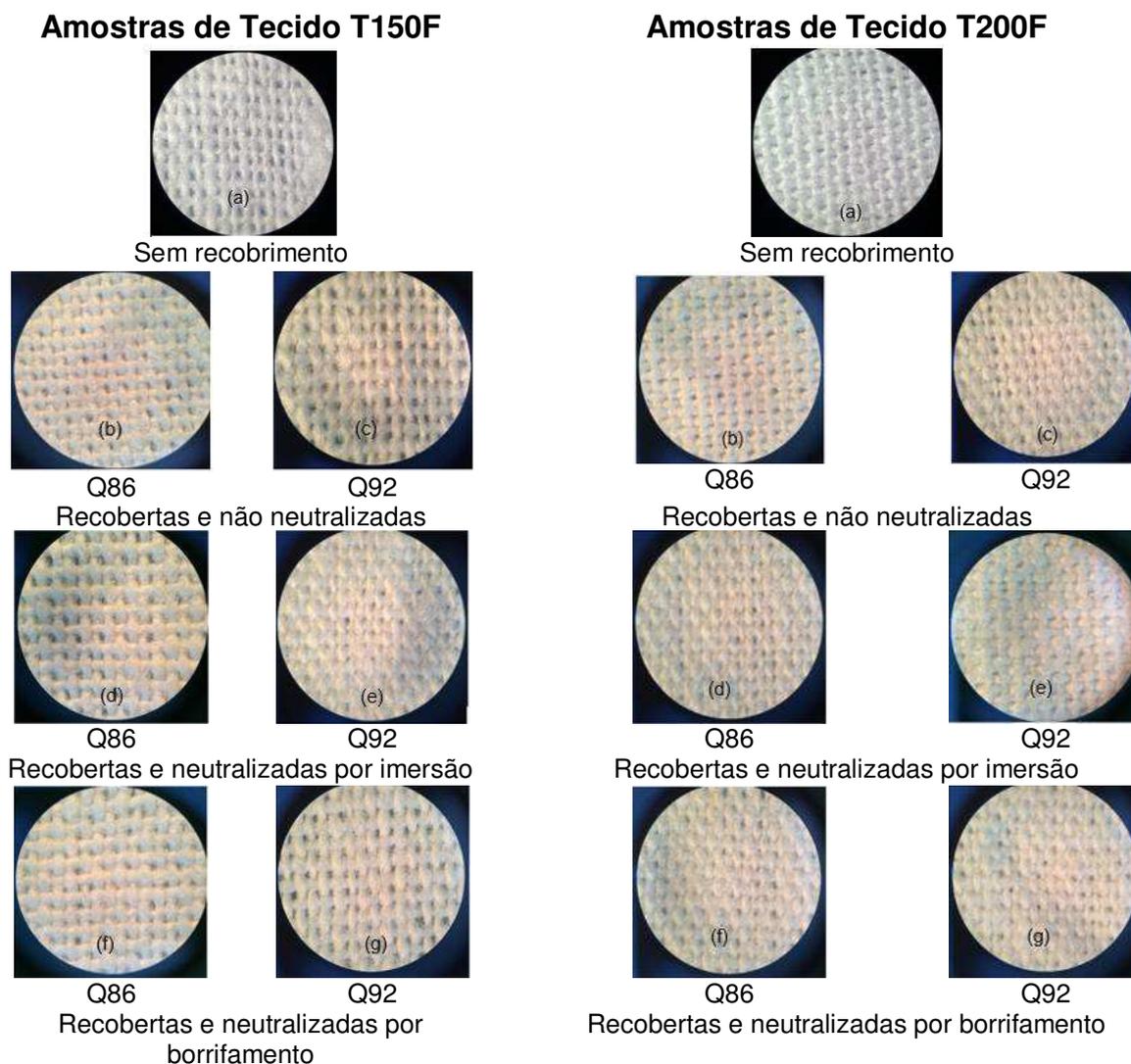


Figura 13 – Comparativo entre as amostras T150F e T200F: sem recobrimento (a); e recobertas com soluções das quitosana: sem neutralização - (b) e (c); com neutralização por imersão - (d) e (e); e com neutralização por borrifamento - (f) e (g).

Fonte: Própria

O objetivo deste ensaio foi o de avaliar se a maior ou menor área superficial de formação do filme de quitosana poderia alterar a cor do tecido, pois há exigência normativa de não alteração da cor quando da sua aplicação em uso no ambiente hospitalar. Como, independente da trama do tecido, foi observada alteração de cor, decidiu-se utilizar neste estudo apenas o tecido T200F, já que este, por este apresentar trama mais fechada, por ser utilizado em vestuário profissional. Segundo as orientações contidas no manual da Agência Nacional de Vigilância Sanitária de Processamento de Roupas de Serviços de Saúde: Prevenção e controle de riscos, a trama mais fechada forma uma barreira mais efetiva contra

contaminação da pele dos profissionais de saúde por contato com substâncias contaminantes (Anvisa, 2009).

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Segundo Araújo e Castro (1987), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) aplicada na avaliação de tecidos (fibras), permite avaliar a presença de partículas de agentes de acabamento, bem como diversas características de qualidade, de acabamento: alterações de cor, marcas no interior, presença ou não de medula e aspectos estruturais das fibras como: presença ou não de escamas, irregularidades de espessura ou forma, agrupamento, forma transversal e longitudinal. Essa caracterização é importante do ponto de vista prático quanto ao recobrimento de tecidos, pois a morfologia das fibras influencia a adesão de substâncias à superfície do ponto de vista da forma, estado e consistência do agente de cobertura (se em formato esférico, partículas sólidas ou massa pegajosa).

As amostras de tecidos de algodão T200F, puro e impregnados com soluções de quitosana e de bionanocompósito quitosana/argila, com ou sem plastificante PEG e/ou reticulante, foram caracterizadas através de Microscopia de Varredura (MEV), sob aumento de 1.000x. O objetivo foi comparar o aspecto geral das superfícies, de forma a confirmar o recobrimento das amostras de tecido pelas soluções de quitosana.

A morfologia das fibras do tecido de algodão T200F é apresentada na Figura 9 (a), demonstrando um aspecto liso, com largura das fibras variável e uma superfície uniforme, semelhante ao observado em outros estudos (Abdel-Mohsen *et al.*, 2012; Hebeish *et al.*, 2013; Cotrim, 2015).

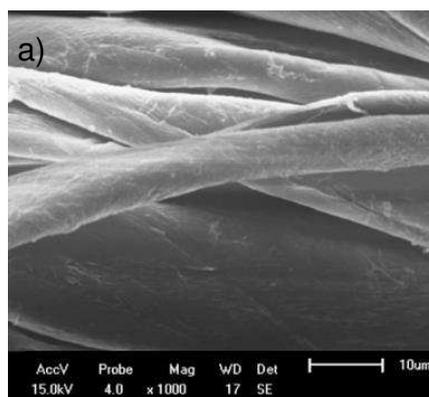
Na micrografia apresentada na Figura 14 (b), observa-se que, após imersão do tecido T200F em solução de quitosana Q86 e posterior secagem, houve modificações morfológicas das fibras. Neste caso, as fibras apresentavam uma fina película depositada sobre suas superfícies e houve alteração da aparência da superfície, passando a apresentar certa rugosidade, o que indica que houve uma distribuição não uniforme superficial de filme de quitosana nas fibras. Observa-se também que houve preenchimento de espaços entre as fibras. Resultados estes

que condizem com os observados em diversos estudos (Matsushita, 2014; Pereira, 2014; Xu *et al.*, 2018)

A Figura 14 (c), identifica que, quando o tecido T200F foi tratado superficialmente com a solução de quitosana Q86A10, houve um recobrimento das fibras por uma camada de filme de bionanocompósito quitosana/argila. Observa-se que houve preenchimento dos espaços entre as fibras, unindo-as. Imagens semelhantes são encontradas no estudo sobre tecidos de algodão revestidos por polímeros fluorados catiônicos, realizado por Lin *et al.* (2015).

Na Figura 14 (d), a amostra de tecido foi recoberta pela solução Q86P, onde se buscou o uso do PEG para compatibilizar a quitosana com as fibras de algodão. Estudo similar foi realizado por Gupta *et al.* (2009), onde verificou-se que a superfície do tecido foi recoberta de forma mais efetiva. O tratamento superficial do tecido de algodão com solução de bionanocompósito quitosana/argila com PEG, Figura 14 (d), demonstra que, de tal forma como na Figura 14 (c), houve uma efetiva cobertura das superfícies.

Nas Figuras 14 (e) e (f), observa-se que o uso de um agente de reticulação por UV, Irgacure®, promoveu uma cobertura uniforme das superfícies dos fios de algodão, havendo uma alteração na textura das fibras quando comparadas com a T200F, conforme observado em estudos anteriores de Periolatto *et al.* (2012); Periolatto *et al.* (2013). Inclusive, com o uso do plastificante, observa-se na micrografia 14 (g), que uma camada mais espessa foi depositada. Estudos conduzidos com outros tipos de agentes de reticulação reportaram efeito similar (Fu *et al.*, 2011; Sheikh, 2013).



T200F

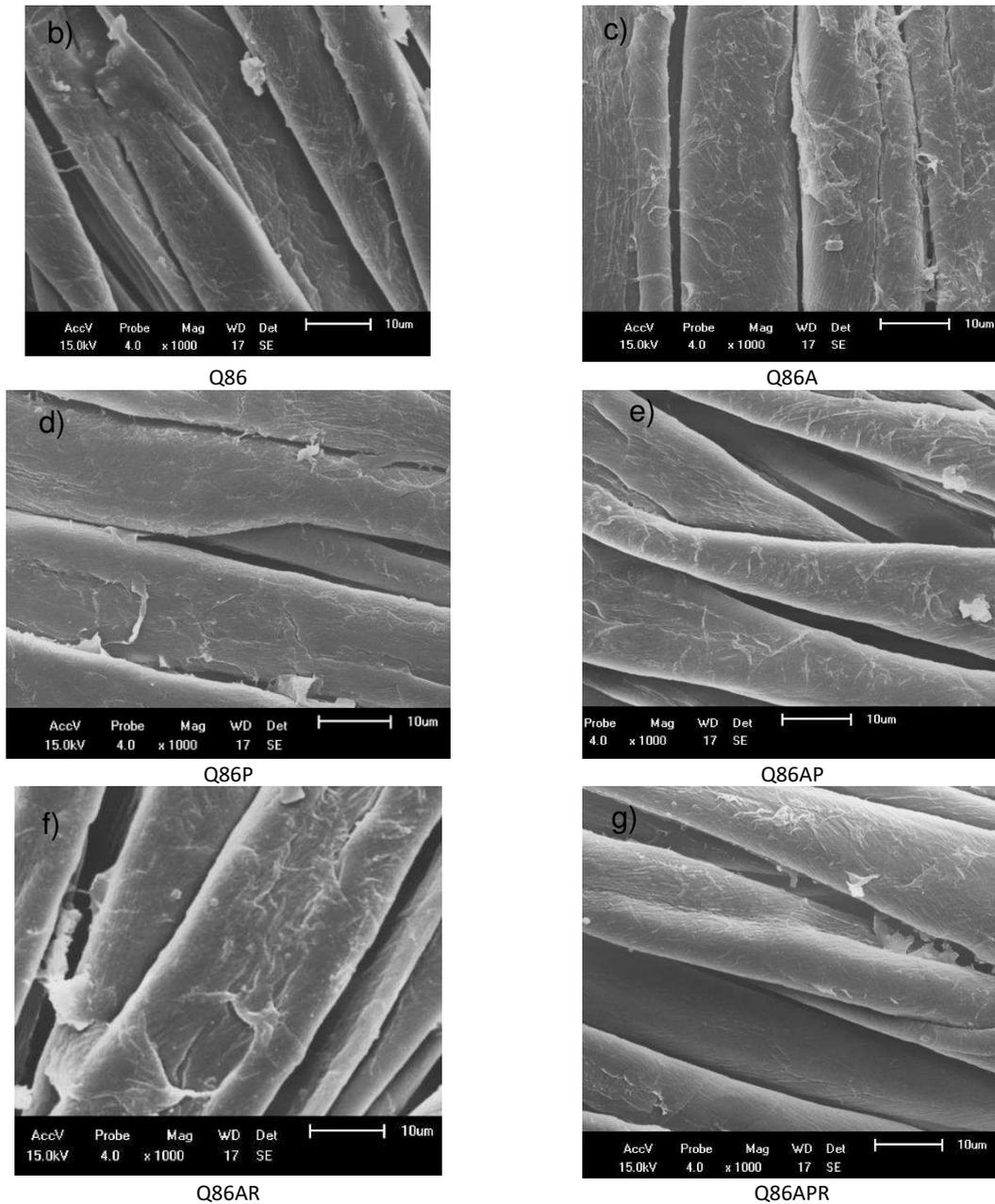


Figura 14 – Imagens das MEV das amostras de T200F puro e com tratamentos superficiais de cobertura por soluções de quitosana.

Fonte: Própria

A Figura 15 apresenta um comparativo entre imagens de MEV, com ampliação de 2.000X das superfícies das amostras T200F, T200FQ86 e desta após o procedimento de ensaio de atividade antimicrobiana, codificada como T200F86 AM.

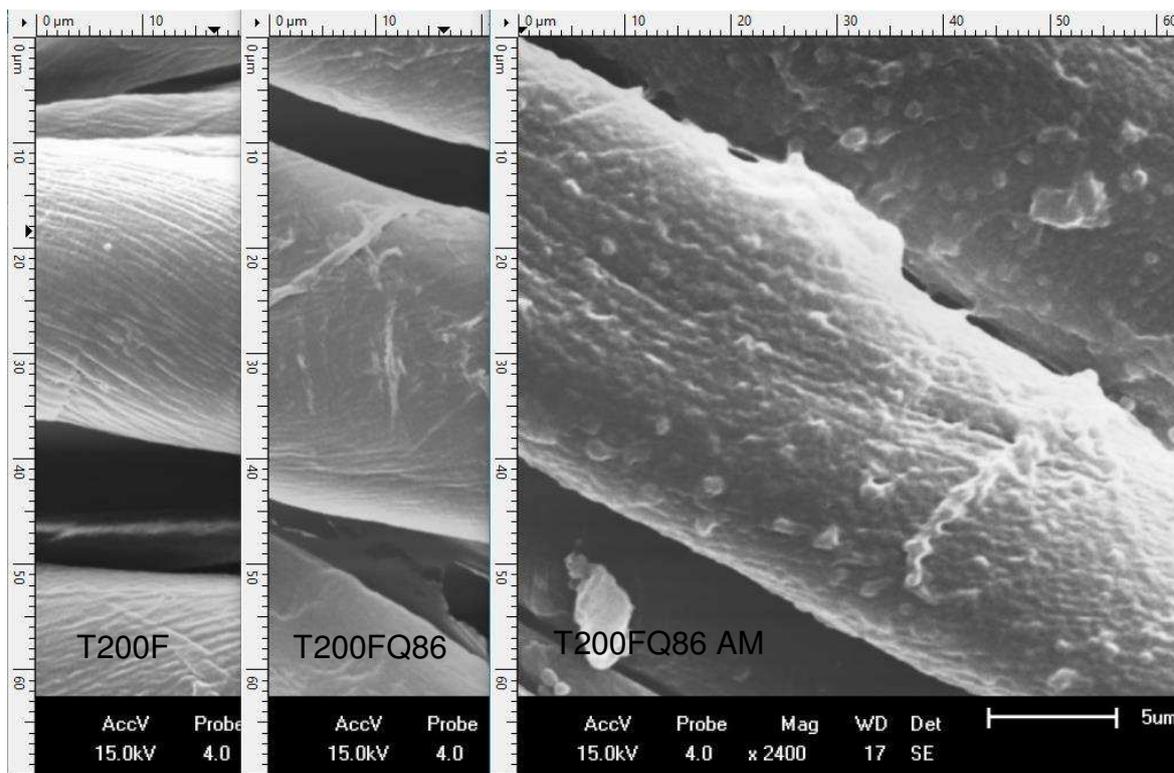


Figura 15 – Imagens MEV de amostra T200F, T200FQ86 e pós ensaio de atividade antimicrobiana

Observa-se que entre a imagem T200F e T200FQ86 há uma alteração superficial, confirmando a formação de um filme de quitosana sobre a superfície dos tecidos. Esta mesma amostra, após ser submetida ao ensaio de atividade antimicrobiana, a amostra que foi autoclavada, apresentou significativa alteração superficial, com surgimento de aglomerados superficiais. Através do Software Gwyddion 2.5, é possível obter o valor da rugosidade superficial. A Figura 16 apresenta os dados de rugosidade do quadrado da média (RMS sq) das amostras de T200F acima, os valores numéricos dos dados obtidos encontram-se na Tabela 20 em anexo.

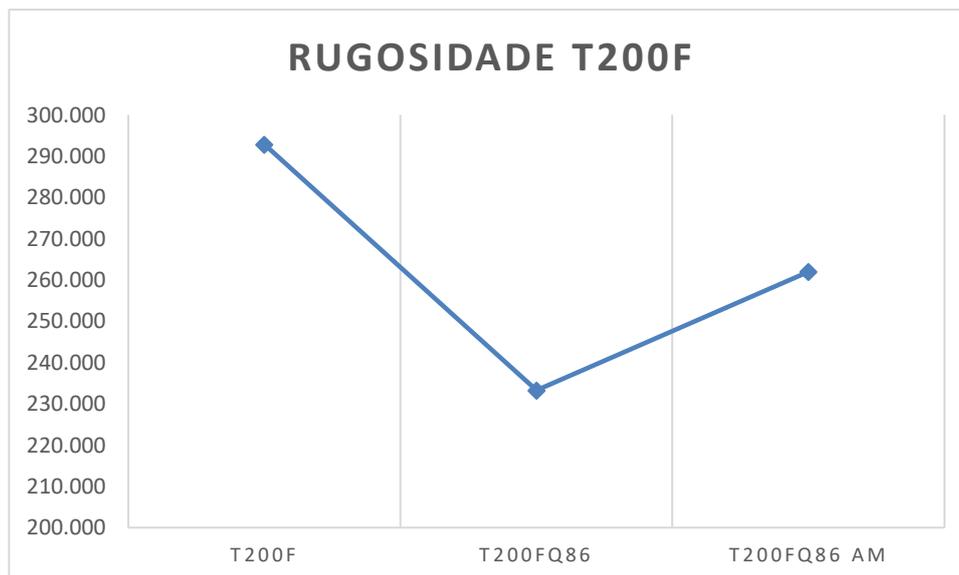


Figura 16 – Rugosidade RMS obtidas através do Software Gwyddion 2.5, das imagens MEV das amostras T200F, T200FQ86 e pós T200FQ86 AM

Observa-se que, após a formação do filme de quitosana na superfície do tecido de algodão, houve uma suavização da rugosidade RMS da superfície, porém após o ensaio de atividade antimicrobiana, com esterilização da amostra, aproximadamente 50% da rugosidade das áreas do tecido inicial foi perdida, indicando que houve alteração superficial, com aparecimento de pontos de aglutinação.

4.6. Rugosidade

Buscando avaliar as modificações superficiais nos T150F e T200F pelos diversos métodos de recobrimento com soluções de quitosana e quitosana/argila, imagens de microscopia ótica das superfícies dos tecidos (Figura 13) foram analisadas com o software Gwyddion (versão 2.5). Dentre os valores obtidos pelo software, focou-se no parâmetro de rugosidade RMS, isto é, o software calculou os valores quadráticos médios das alturas medidas dentro de uma determinada área. Estes valores são equivalentes ao desvio padrão das alturas. Segundo estudo de Luo *et al.* (2017), quanto maior for o valor da diferença das alturas ao longo da amostra, maior será a rugosidade do tecido. A Figura 18 apresenta os dados de rugosidade das amostras de tecido T150F e T200F, sem e com recobrimentos por Q86 e Q92, com e sem neutralização. Segundo a ABNT Técnicas (1996), os tecidos com menor rugosidade serão mais confortáveis para os usuários.

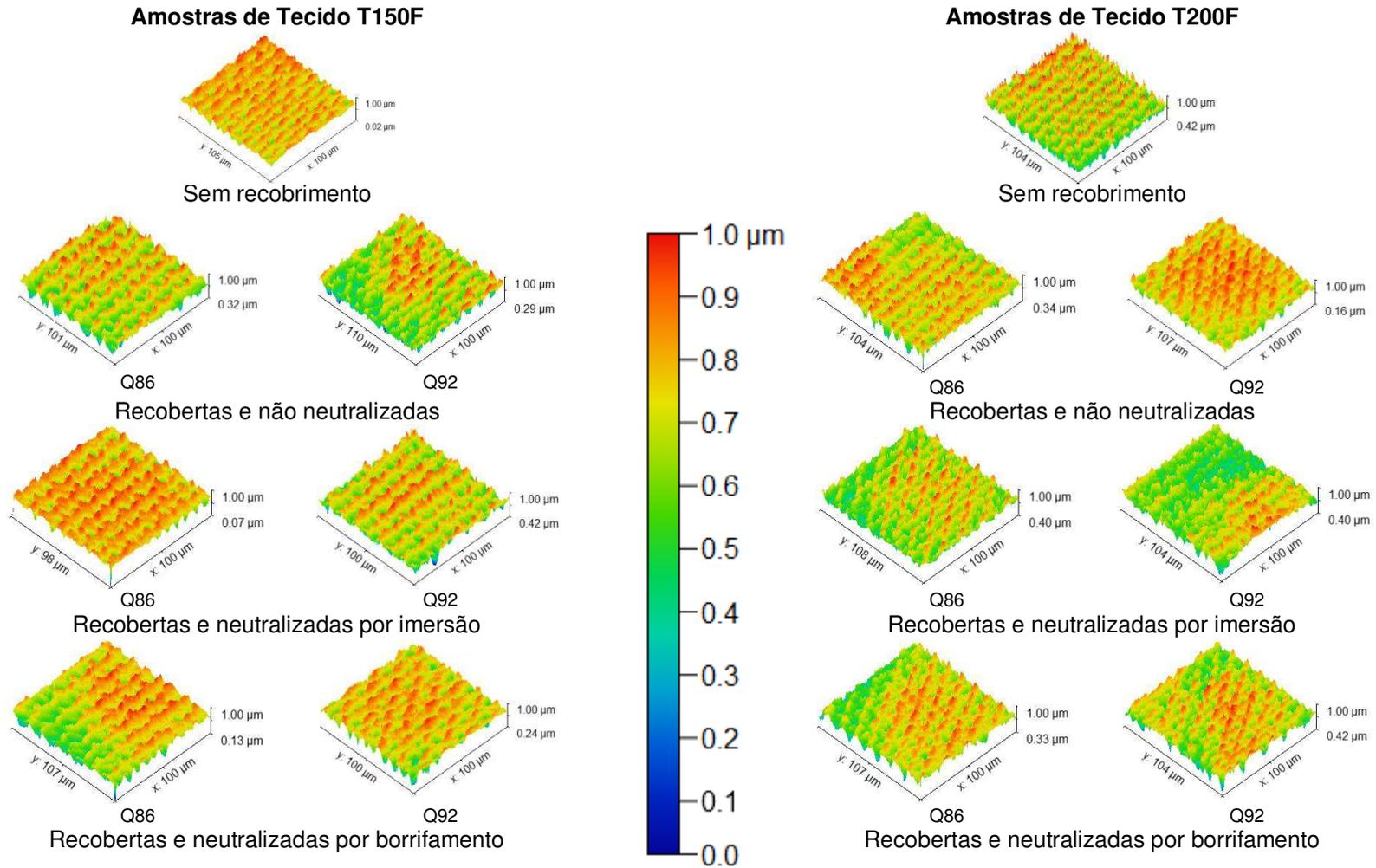


Figura 17 – Imagens 3D das MO das amostras

Observando as imagens da Figura 18, referentes à morfologia da superfície das amostras, verifica-se que a maior rugosidade está apresentada nas amostras de T150F, enquanto que as amostras T200F apresentaram superfícies mais planas.

Para melhor visualizar este resultado, os valores de rugosidade quadrática média estão apresentados na Tabela 4.7, em anexo, e plotados na Figura 18.

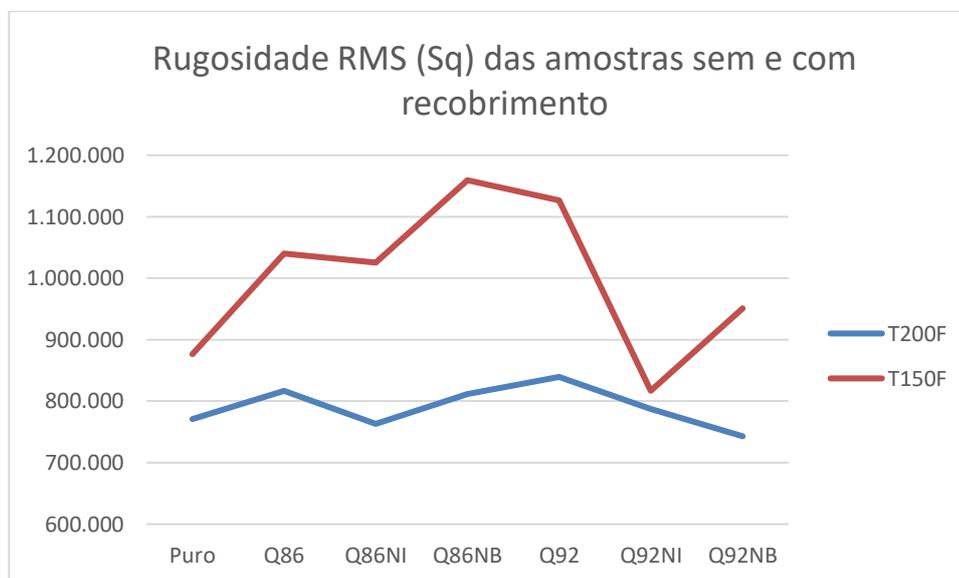


Figura 18 – Rugosidade (nm) das superfícies das amostras caracterizadas por MO / Software Gwyddion 2.5

Fonte: Própria

Comparando-se as variáveis de processamento de neutralização ou por imersão ou por borrifamento, nota-se que as amostras submetidas a neutralização por imersão apresentaram menores valores de rugosidade.

Desta forma compreende-se que o recobrimento sobre o T200F promoverá melhor conforto ao uso dos tecidos.

4.7. Grau de Intumescimento

Sabendo-se que o grau de intumescimento (GI) do tecido é um dos parâmetros que influenciam sua atividade antimicrobiana, pois o contato efetivo da cobertura de quitosana com a cepas, promovido pela presença de água no meio, geram os processos ou de ruptura das membranas externas dos microrganismo, ou do impedimento dos processos de nutrição, crescimento e reprodução, assim buscou-se avaliar esta propriedade de forma seleção do tipo de processamento das amostras que gerassem melhores resultados antimicrobianos.

Observa-se na Figura 19 os intumescimentos das amostras de T200F recobertas por imersão em soluções de quitosana, de GD 86 e 92, em concentrações de 1 e 2 molar, tanto pura como com argila Cloisite C20A, em concentrações de 1%, 10% e 50% em massa de argila em relação a quitosana. Observa-se que, independente da concentração da quitosana, ou do seu grau de desacetilação, os melhores resultados de intumescimento ocorreram com as amostras com 10% de argila em massa de quitosana.

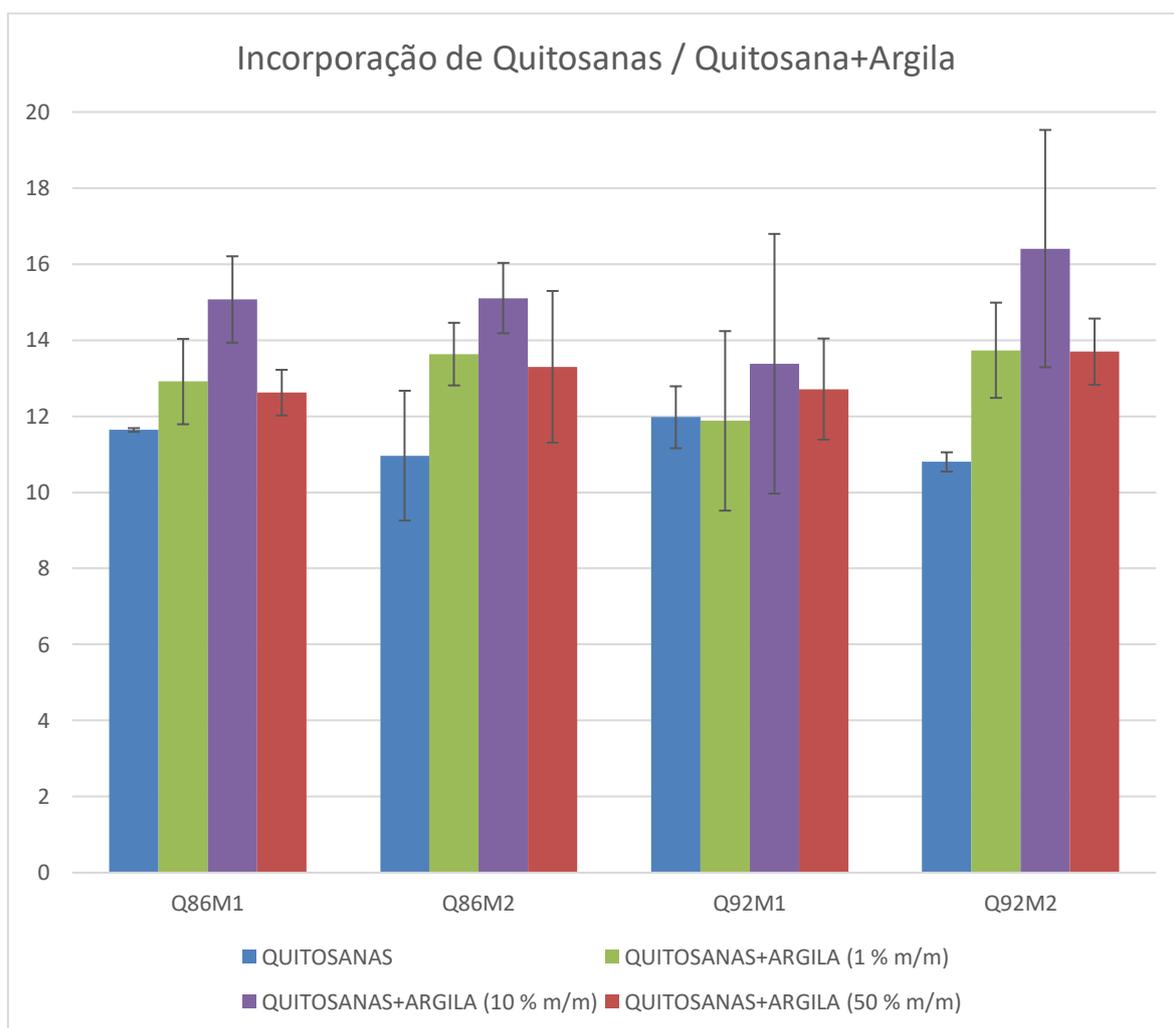


Figura 19 – Grau de Intumescimento dos T200F após recobrimento de quitosanas e quitosanas + argila (1%, 10% e 50% m/m)

Fonte: Própria

A Figura 20 evidencia que as amostras que foram imersas em soluções de quitosana de GD 86, com teor de argila de 10%, apresentou o maior valor de grau de intumescimento, sendo que o Grau de Intumescimento das amostras recobertas com concentração de 1% de quitosana (m/v) foi superior ao de 2%.

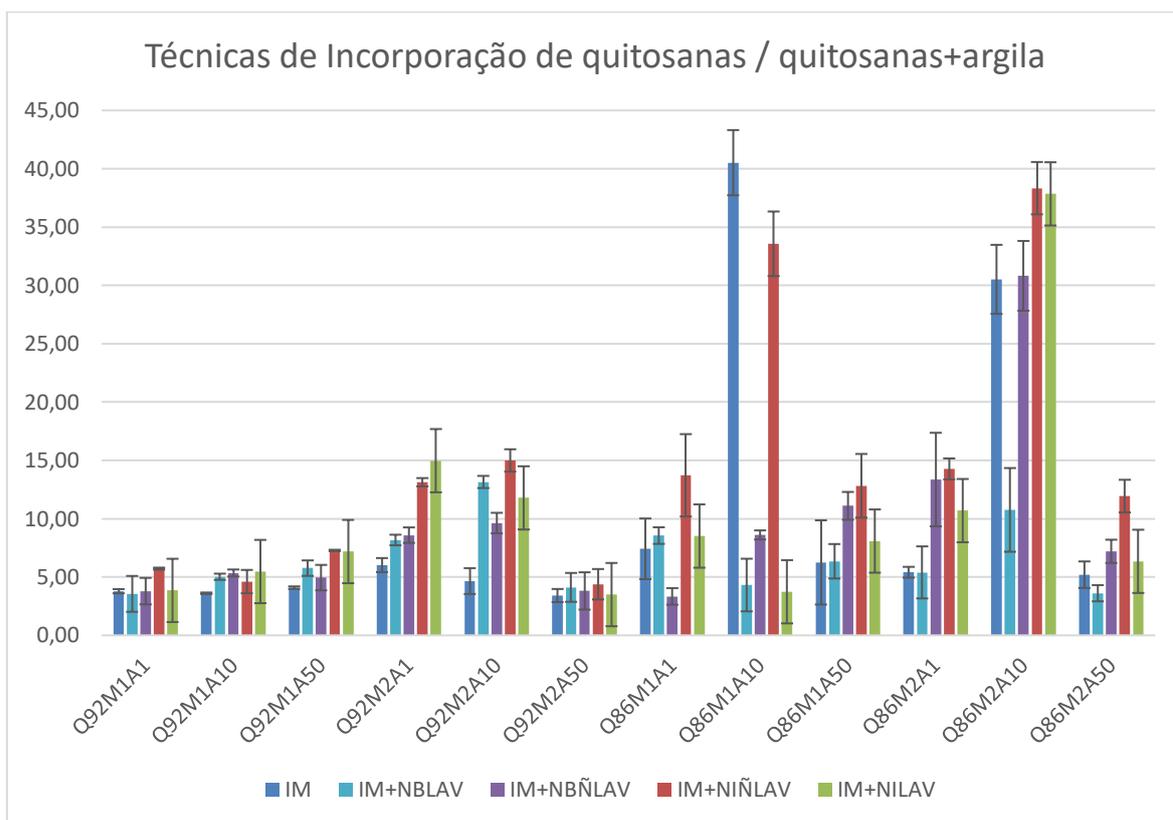


Figura 20 – Grau de Intumescimento das amostras de T200F após recobrimento de quitosanas e quitosanas+argila (1%, 10% e 50% m/m), com ou sem etapas posteriores de neutralização e/ou lavagem

Observou-se então, na Figura 21, que o uso do agente reticulante e posterior exposição à radiação UV, aumentou a absorção, principalmente quando utilizado a concentração de 1 molar de quitosana, menos quando com 10% de argila e associado ao plastificante.

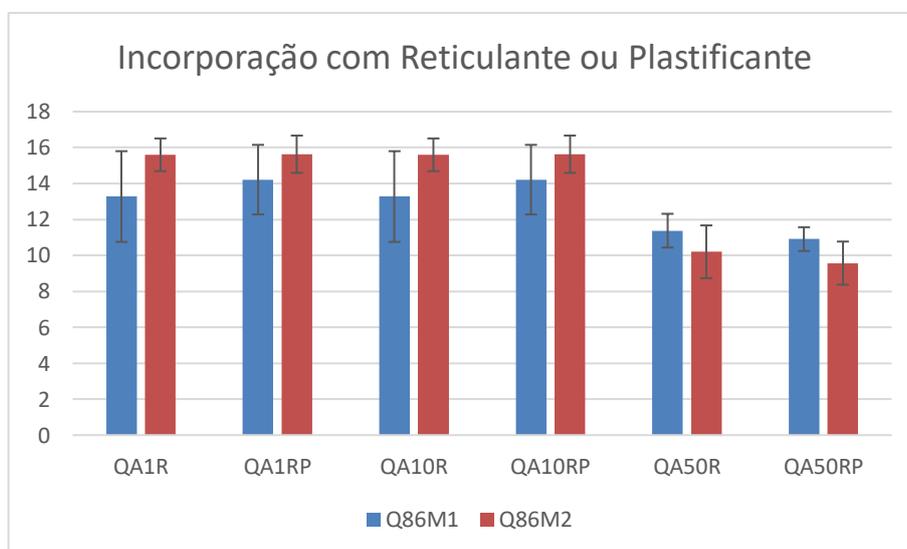


Figura 21 – Grau de Intumescimento dos T200F após recobrimento de quitosanas e quitosanas + argila (1%, 10% e 50% m/m)

Desta forma na primeira etapa da pesquisa observou-se que os melhores resultados de grau de intumescimento ocorreram para as amostras recobertas por imersão em solução de bionanocompósitos Q86 em concentração de 1% de quitosana, com 10% em massa de argila C20A, com agente de reticulação e exposição posterior à radiação UV.

Na segunda fase da pesquisa, os dados de GI foram avaliados para as mostras de algodão, algodão/quitosana, algodão/quitosana/argila e algodão/quitosana/argila/fotoiniciador Irgacure, mostrados na Figura 22. As análises foram realizadas em triplicata. Os resultados dessa propriedade física foram calculados como a média de três experimentos independentes e submetidos à análise estatística. Os resultados foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA) com teste de Tukey ($p < 0,05$) utilizando o software Past 3.24 e os dados estatísticos estão na Tabela 9.

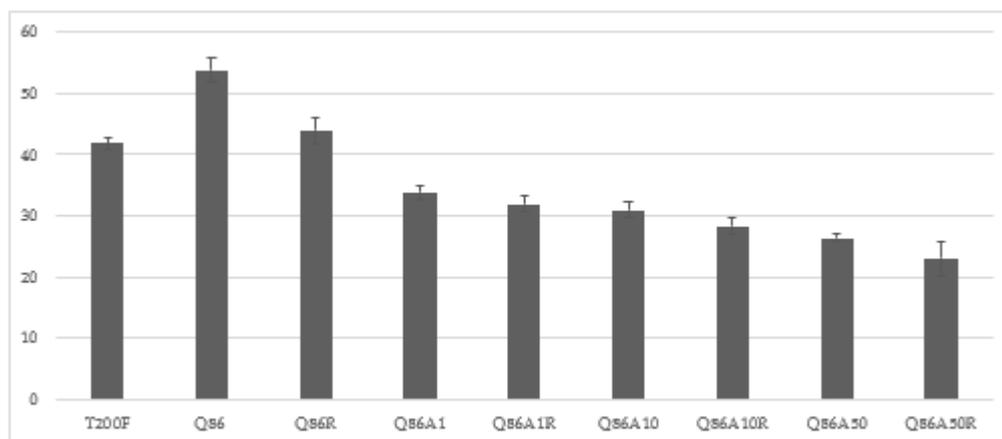


Figura 22 – GI das amostras de algodão puro, algodão/quitosana, algodão/quitosana/reticulante, algodão/quitosana/argila e algodão/quitosana/argila/fotoiniciador

Tabela 9 - Análise estatística do Grau de Intumescimento

T200F	Q86	Q86R	Q86A1	Q86A1R	Q86A10	Q86A10R	Q86A50	Q86A50R
	0,01176	0,001087	1,67E-09	1,48E-08	2,92E-07	1,73E-06	0,0005341	1,92E-05
5,969		0,9568	5,42E-07	1,00E-05	0,0005298	0,005253	0,8408	0,08465
7,6	1,63		3,59E-06	8,44E-05	0,005662	0,05468	1	0,5161
19,48	13,51	11,88		0,7173	0,02649	0,002655	6,58E-06	0,0001624
17,02	11,05	9,417	2,459		0,5114	0,08921	0,0001663	0,005568
14,07	8,099	6,469	5,407	2,948		0,9639	0,01167	0,2947
12,49	6,52	4,89	6,986	4,527	1,579		0,1058	0,8908
8,094	2,124	0,4941	11,38	8,923	5,975	4,396		0,7242
10,54	4,567	2,936	8,94	6,481	3,533	1,954	2,442	

A análise de variância dos GI do tecido, puro e tratados, demonstram que houve alteração na propriedade na absorção de água devido às modificações

superficiais dos tecidos. As superfícies de tecido de algodão puro possuem caráter hidrofílico (capaz de absorver água) devido aos grupos OH e COOH presentes em sua estrutura (Rehan *et al.*, 2018). Por outro lado, a quitosana tem grupos funcionais que lhe conferem um caráter altamente hidrofílico, são grupos amino caracterizadas por ligações covalentes (NH), cuja eletronegatividade gera locais de alta polaridade, favorecendo o rearranjo das moléculas de água nestes locais além de grupos acetamida, também polares, como descrito por Shirvan (2019).

Em tecidos de algodão revestidos com quitosana, esse caráter hidrofílico, aliado ao do próprio algodão, pode se tornar uma desvantagem, pois a alta afinidade pela água resultante da associação desses dois materiais pode favorecer o ataque de microrganismos. Na Figura 22, é possível observar a redução da absorção de água (diminuição do caráter hidrofílico) dos tecidos de algodão recobertos com quitosana e contendo argila. A presença de argila resultou em menores valores de absorção de água, possivelmente devido ao caráter hidrofóbico da argila organofílica. Os resultados estão de acordo com os reportados por Rehan (2018).

4.8. Ângulo de Contato

Os resultados do ângulo de contato (Figura 23 e Tabela 1 Tabela 10) indicam que o tecido de algodão puro e algodão/quitosana, reticulado ou não, exibiram ângulos de contato com água menores que 90° , o que foi atribuído à presença de grupos hidroxila na estrutura da celulose, o que caracteriza a hidrofiliabilidade. Por outro lado, os tecidos de algodão recobertos com solução de quitosana/argila e quitosana/argila/Irgacure apresentaram valores de ângulo de contato superiores a 90° , indicando que o revestimento favoreceu a alteração do caráter hidrofílico do tecido de algodão para hidrofóbico. É possível observar também que a presença do fotoiniciador e da argila favoreceram o aumento do ângulo de contato, ainda que discretamente. O aumento dos valores do ângulo de contato é indicativo da eficiência da cobertura de quitosana/argila nas amostras de algodão estudadas. O Teste ANOVA de Tukey mostra que a amostra Q86A50R foi a que provocou maior alteração no ângulo de contato, indicando que os tecidos assim recobertos tornaram-se mais hidrofóbicos.

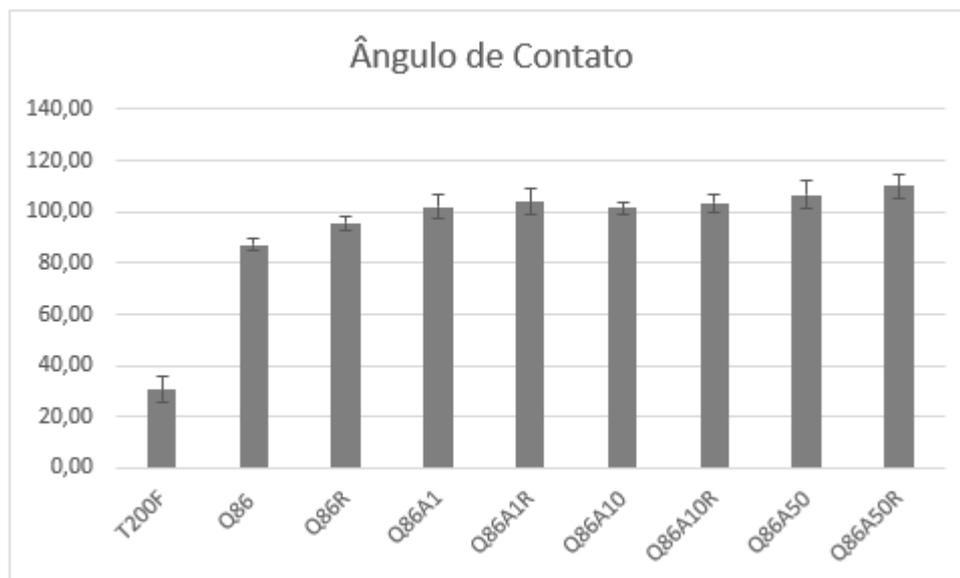


Figura 23 - valores do ângulo de contato das amostras

Tabela 10 – Análise estatística ANOVA Teste Tukey dos valores do ângulo de contato

	T200F	Q86	Q86R	Q86A1	Q86A1R	Q86A10	Q86A10R	Q86A50	Q86A50R
T200F		0	0	0	0	0	0	0	0
Q86	41,9		0,001822	3,31E-09	0,00E+00	7,73E-09	9,79E-11	0,00E+00	0,00E+00
Q86R	47,94	6,041		3,77E-02	1,28E-03	6,34E-02	4,78E-03	6,95E-06	7,47E-09
Q86A1	52,61	10,71	4,671		0,9765	1	0,9989	0,275	0,003433
Q86A1R	54,13	12,23	6,186	1,515		0,9378	1	0,9029	0,08039
Q86A10	52,34	10,44	4,395	0,2757	1,791		0,9935	0,1876	0,001773
Q86A10R	53,58	11,68	5,635	0,9643	0,5507	1,24		0,7037	0,02844
Q86A50	56,07	14,17	8,133	3,462	1,947	3,738	2,498		0,7813
Q86A50R	58,39	16,49	10,45	5,777	4,262	6,053	4,813	2,315	

A análise de variância, apresentada na Tabela 10, mostra que o efeito do recobrimento dos tecidos de quitosana por bionanocompósito, argila notadamente hidrofóbica, gerou aumentos significativos no ângulo de contato do tecido. Em média, o ângulo de contato do tecido após o tratamento, seja com uma solução contendo 1, 10, ou 50% em massa, conforme a Figura 23, é de 90°. Comparando os tratamentos entre si, verifica-se que são estatisticamente equivalentes, mas significativamente superiores ao da amostra de algodão puro.

Segundo Yuan (2013), estudos de molhabilidade geralmente envolvem a medição de ângulos de contato, o que dá uma indicação do grau de molhamento quando um líquido e um sólido interagem. Quando o ângulo de contato com a água é maior que 150, a superfície é classificada como superhidrofóbica (Kumar, 2000). A propriedade de repelir a água é de grande importância para os têxteis porque impedem o crescimento de microorganismos

A aspereza também está relacionada à hidrofobicidade. De acordo com Saad (2016), em superfícies mais rugosas, tem-se a formação de protuberâncias que prendem o ar, servindo de barreira entre a água e a superfície sólida. Para Yuan (2013), ainda não há diretrizes gerais sobre a suavidade de uma superfície sólida para que a rugosidade da superfície não tenha um impacto óbvio no ângulo de contato. Portanto, é importante que haja um equilíbrio entre maciez e molhabilidade, especialmente para tecidos de algodão para aplicações antimicrobianas, assim, o conforto do usuário é preservado sem perda de propriedades.

Resultados semelhantes foram encontrados por Shirvan (2019) em tecidos de algodão funcionalizados com bicamadas e tripolifosfato pentassódico (TPP) baseados em tecidos de algodão cationizados via técnica de auto-montagem camada por camada (LBL).

Assim observou-se que, segundo esta análise, as melhores amostras foram as recobertas com soluções de bionanocompósitos com reticulação.

4.9. Atividade Antimicrobiana

As amostras de tecidos T200F, Q86, Q86A10, Q86P, Q86A10P e CN (Controle Negativo - amostra estéril de papel de filtro), submetidas à metodologia determinação de atividade antimicrobiana segundo a norma ISO 20645:2004 estão mostradas nas Figuras 24 a 29. Os diâmetros dos halos e crescimento de micro-organismo sobre as amostras evidencia que não houve atividade antimicrobiana satisfatória frente às cepas avaliadas. Resultado similar foi observado por Pereira (2014).

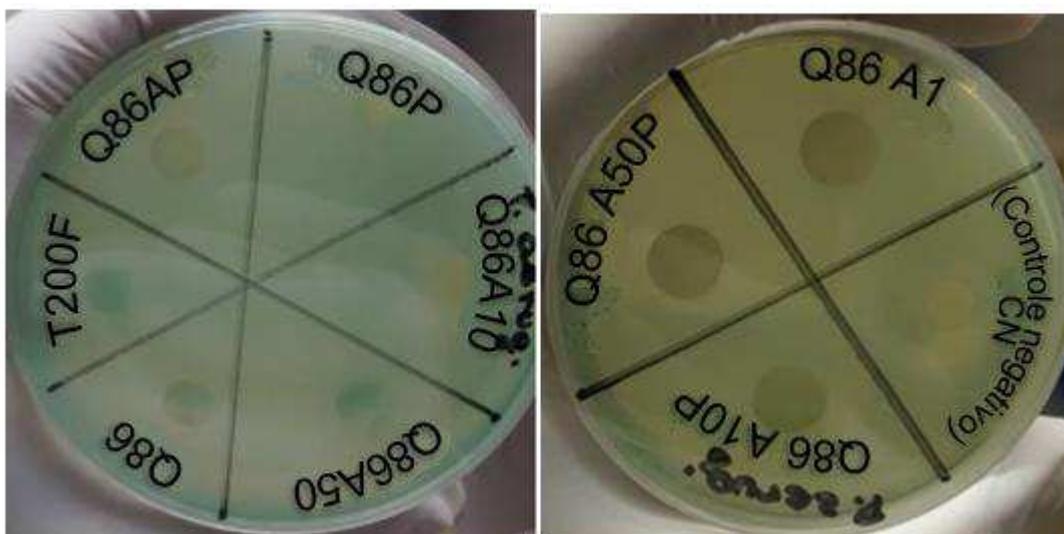


Figura 24 - Atividade antimicrobiana amostras autoclavadas frente à cepa de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27 853.

Fonte: Própria

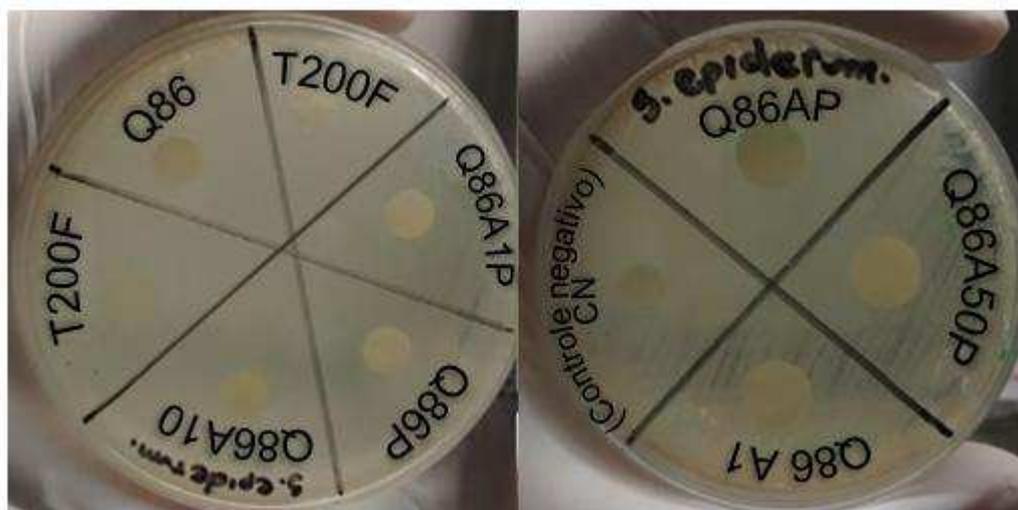


Figura 25 - Atividade antimicrobiana de amostras autoclavadas frente à cepa de *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12 228.

Fonte: Própria

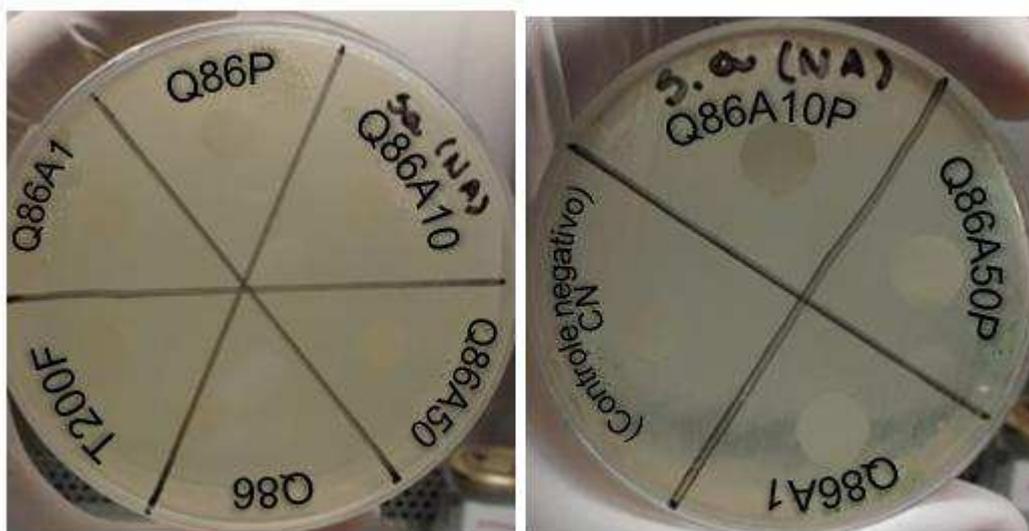


Figura 26 - Atividade antimicrobiana de amostras de algodão não autoclavadas frente à cepa de *Staphylococcus aureus* ATCC 25 923.
Fonte: Própria

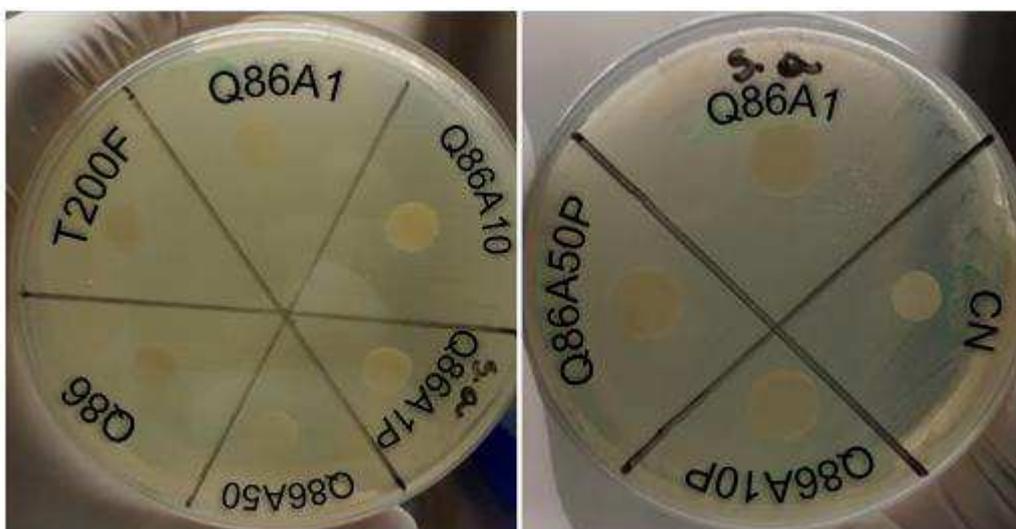


Figura 27 - Atividade antimicrobiana de amostras de algodão autoclavadas frente à cepa de *Staphylococcus aureus* ATCC 25 923.
Fonte: Própria

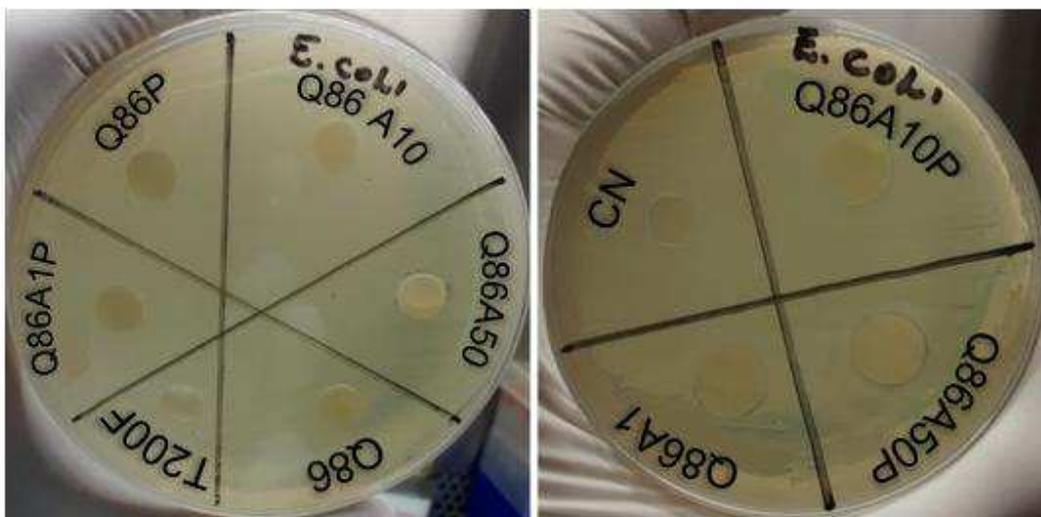


Figura 28 - Atividade antimicrobiana de amostras de algodão autoclavadas frente à cepa de *Escherichia coli* ATCC 25 922.

Fonte: Própria

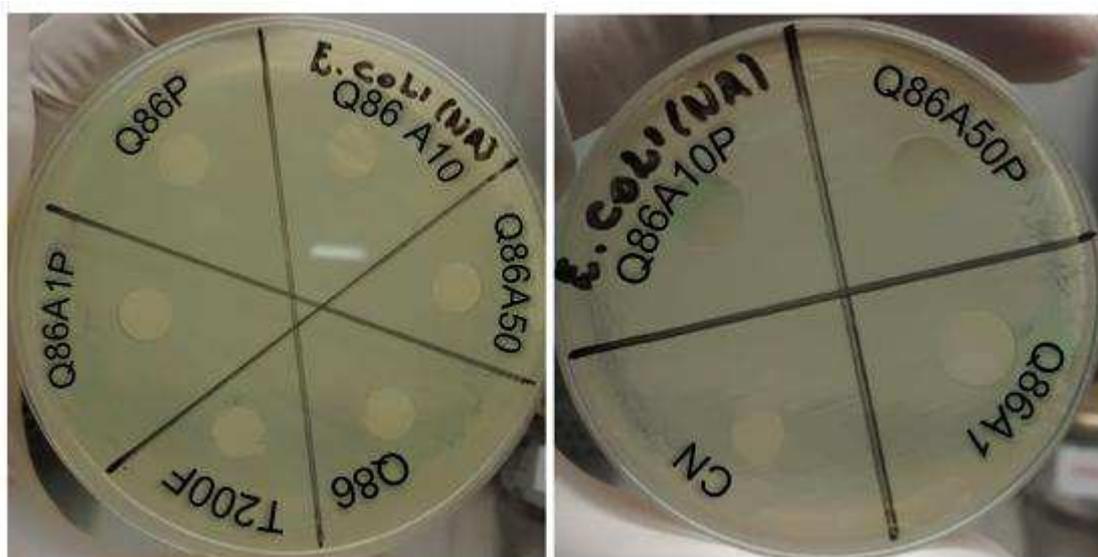


Figura 29 - Atividade antimicrobiana de amostras de algodão não autoclavadas frente à cepa de *Escherichia coli* ATCC 25 922.

Fonte: Própria

Porém, houve um resultado tênue de atividade antimicrobiana nas amostras de algodão autoclavadas, recobertas com soluções de Q86A1 e Q86A50P, frente à cepa gram negativa de *Escherichia coli* ATCC 25 922. A amostra Q86A1 apresentou um halo menor que 1 mm e, na amostra Q86A50, o halo ficou incompleto, situações observadas na Figura 28 na amostra que não passou pela etapa de autoclavagem. Também se observam o mesmo efeito nas amostras Q86A1, Q86A50 e Q86A1P na Figura 30. Resultados semelhantes foram descritos

nos estudos de Feitor (2010) e Matsushita (2014), concluindo que a observação do halo com menos de 1 mm é considerado efeito de fraca (e insuficiente) atividade antimicrobiana.



Figura 30 – Formação de halo frente à cepa de *Escherichia coli* ATCC 25 922
Fonte: Própria

Acredita-se que a perda da atividade antimicrobiana está ligado a fatores de processamento das soluções e amostras. Essas considerações correspondem ao estudo reportado por Szymańska e Winnicka (2015), que ressaltou a problemática da fraca estabilidade dos sistemas baseados em quitosana, o que restringe sua aplicabilidade prática. É necessário um estudo mais aprofundado sobre a influência da degradação da quitosana em solução, bem como do desenvolvimento de processos que aumentem a sua estabilidade.

Segundo o estudo de Ostrosky *et al.* (2008), este método se limita à microrganismos de crescimento rápido, sendo eles aeróbios ou aeróbios facultativos. Essa classificação se dá pelo dimensionamento da zona ou do halo de inibição de crescimento, medida a partir da circunferência do disco da amostra, até a margem onde há o crescimento dos microrganismos, bem como se há crescimento sobre a amostra. São considerados: sensíveis, quando o diâmetro da zona de inibição é maior que 3 mm; moderadamente sensíveis, quando entre 2 mm e 3 mm; e resistentes, quando o diâmetro do halo é igual ou menor que 2 mm. Se

o diâmetro for menor que 2 mm e nenhum crescimento sobre o espécime ocorrer, considera-se o efeito antimicrobiano eficaz; caso a zona de inibição seja de 0 mm e houver ligeiro crescimento sobre a amostra, o efeito é considerado limitado; e o efeito antimicrobiano é considerado resistente caso mais de 50% da área sob a amostra apresentar crescimento de bactérias. Utiliza-se como controle negativo uma amostra de elemento inócuo, como um papel de filtro estéril. Pode-se também empregar um controle positivo, ou seja, uma substância com comprovada ação antibactericida, para efeito de comparação. Quanto às condições de incubação, são recomendadas temperaturas de 35-37 °C para bactérias, por um período de 14, 24 a 48 horas (Ostrosky *et al.*, 2008).

4.10. Fator de Proteção UV *in vitro*

Os ensaios foram realizados em triplicata no espectrofotômetro UV/Vis Spectrometer Perkin Elmer LAMBDA 35, usando lamínulas de vidro de 1 cm de largura e 5 cm de comprimento. Os espectros foram registrados entre 200 a 400 nm. O FPU médio foi calculado segundo a Equação 1.

A metodologia adaptada de Mansur *et. al.* (1986), apresenta resultados onde o método *in vivo* oferece uma boa correlação com os métodos *in vitro*, mesmo apresentando algumas desvantagens, como: substrato por vezes inadequados quanto à afinidade, interferindo nas características de absorção, bem como em não apresentar transparência adequada a radiação UVB, entre outras (Masson e Scotti, 2003).

A Figura 31 apresenta o conjunto de FPU das amostras, evidenciando que a contribuição à proteção solar pelo tratamento com o bionanocompósito foi tênue, porém a reticulação da quitosana mostrou ser o fator mais significativo do processamento das amostras. Os resultados de FPU para as amostras tratadas com o binanocompósito contendo C20A correspondem aos achados por Costa (2015), valores na faixa de 30 a 35 também foram observados em estudos de modificação superficial de têxteis não tingidos (Xin *et al.*, 2004; Abidi *et al.*, 2007; Shafei e Abou-Okeil, 2011)

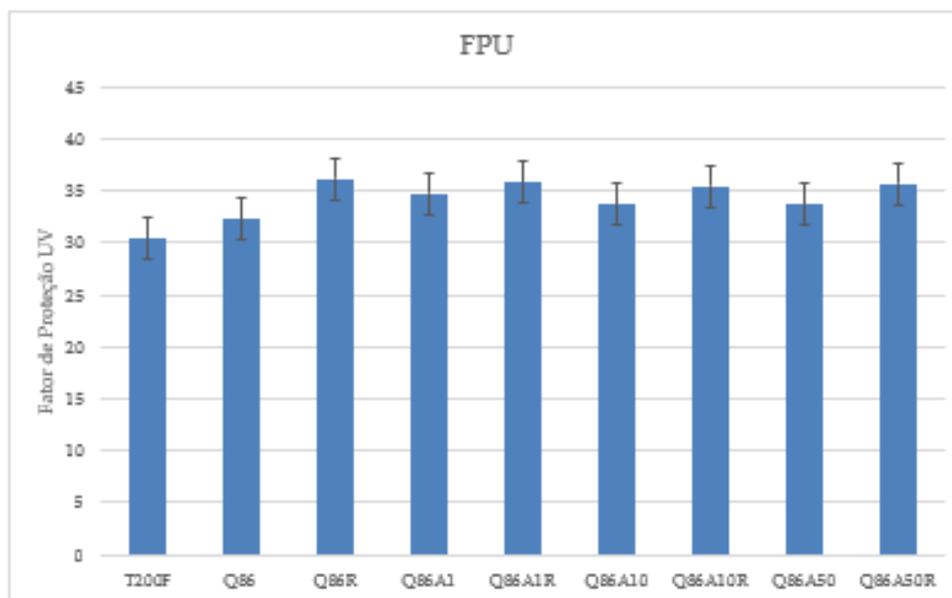


Figura 31 - Fator de proteção UV das amostras de tecidos de algodão puro e tratados

Buscando verificar se existe algum dos tratamentos que seja mais significativo entre os investigados, foi feita a análise de variância ANOVA para comparar os tratamentos entre si e verificar quais são estatisticamente equivalentes ou distintos. Observa-se na Tabela 11, que apenas as amostras Q86A1R, Q86A10R e Q86A50R são estatisticamente equivalentes e significativas, demonstrando que a presença do Irgacure foi o parâmetro que alterou positivamente o FPU das referidas amostras quando comparadas com as demais amostras, este resultado é corroborado pelo fator de que o Irgacure é um fotoiniciador que absorve frequências de ondas na faixa de 220 a 400 nm (Grützmacher *et al.*, 2008).

Tabela 11 - Análise estatística dos dados de FPU

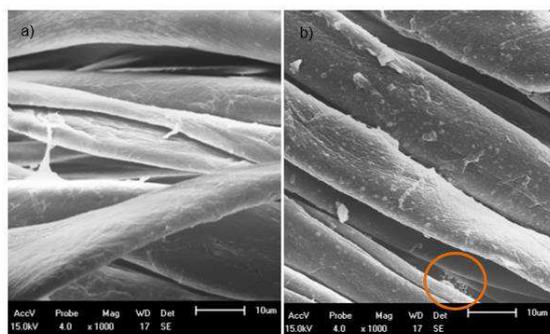
	T200F	Q86	Q86R	Q86A1	Q86A1R	Q86A10	Q86A10R	Q86A50	Q86A50R
T200F		1,46E-07	2,33E-14	1,01E-13	2,38E-14	7,60E-12	2,58E-14	9,57E-12	2,40E-14
Q86	14,72		2,30E-13	5,57E-10	1,29E-12	3,47E-06	5,83E-12	5,33E-06	1,87E-12
Q86R	48,29	33,58		1,28E-06	0,2221	2,88E-10	0,005158	2,19E-10	0,0901
Q86A1	35,55	20,83	12,75		0,000159	0,0001663	0,008235	0,0001024	0,0004417
Q86A1R	44,5	29,79	3,79	8,957		6,67E-09	0,5981	4,87E-09	0,9998
Q86A10	26,62	11,91	21,67	8,923	17,88		9,44E-08	1	1,30E-08
Q86A10R	41,76	27,04	6,533	6,214	2,743	15,14		6,59E-08	0,8744
Q86A50	26,27	11,55	22,02	9,275	18,23	0,352	15,49		9,41E-09
Q86A50R	43,77	29,06	4,519	8,227	0,7297	17,15	2,014	17,5	

4.11. Microscopia Eletrônica de Varredura após Atividade Antimicrobiana

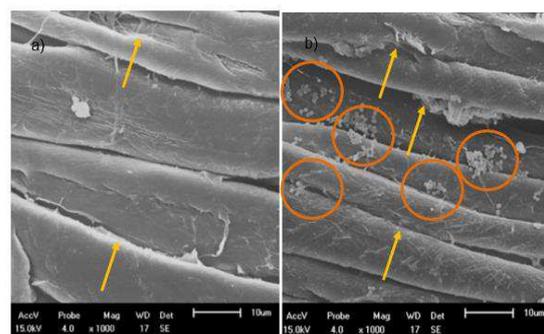
A

Figura 32, apresenta as micrografias de amostras de tecidos de algodão T200F (puro e tratados superficialmente com soluções de quitosana e bionancompósitos de quitosana/argila) antes de submetidos a ensaio de atividade antimicrobiana contra cepas de *Staphylococcus Aureus* (a) e após o ensaio (b). Observa-se que em todas as amostras submetidas ao ensaio de atividade antimicrobiana, houve uma alteração superficial da fibra, possivelmente devido ao processo de autoclavagem, e confirma-se que não houve atividade microbiana completa, destacando-se com círculo laranja a presença de cepas em desenvolvimento. Destacam-se as situações em que, mesmo tendo obtido boa cobertura sobre as amostras de tecido T200F com o uso do PEG, inclusive unindo os fios em diversos pontos (setas amarelas), não foi constatado efeito antimicrobiano efetivo.

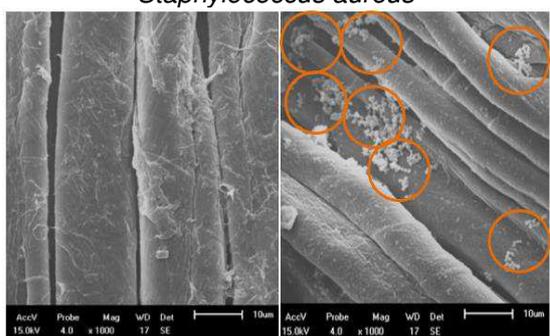
Resultado similar foi observado no estudo de Matsushita (2014), onde os ensaios de atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus*, foram avaliados através de MEV com aumento de 1000x.



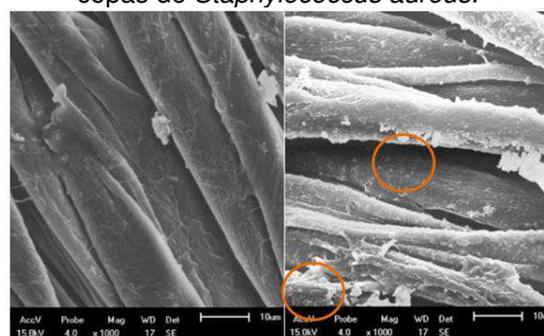
a) Amostra de Tecido de Algodão T200F puro e b) após ser submetido a ensaio de atividade antimicrobiana contra cepas de *Staphylococcus aureus*



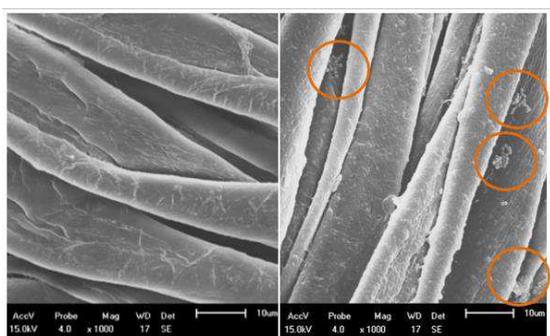
b) Amostra de Tecido de Algodão T200F recoberto com Q86P e b) após ser submetido a ensaio de atividade antimicrobiana contra cepas de *Staphylococcus aureus*.



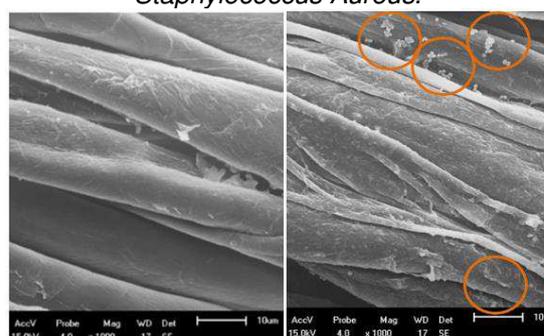
c) Amostra de Tecido de Algodão T200F recoberto com Q86A e b) após ser submetido a ensaio de atividade antimicrobiana contra cepas de *Staphylococcus Aureus*.



d) Amostra de Tecido de Algodão T200F recoberto com Q86AR e b) após ser submetido a ensaio de atividade antimicrobiana contra cepas de *Staphylococcus Aureus*.



e) Amostra de Tecido de Algodão T200F recoberto com Q86AP e b) após ser submetido a ensaio de atividade antimicrobiana contra cepas de *Staphylococcus Aureus*



f) Amostra de Tecido de Algodão T200F recoberto com Q86APR e b) após ser submetido a ensaio de atividade antimicrobiana contra cepas de *Staphylococcus Aureus*.

Figura 32 – Amostras submetidas a ensaio de atividade antimicrobiana contra cepas de *Staphylococcus aureus*.

Fonte: Própria

Resultados semelhantes da presença de *Staphylococcus Aureus* sobre amostras de tecidos de algodão tratados com zinco e nanopartículas de zinco foram observadas por Vigneshwaran *et al.* (2006) demonstrando a ineficiência da

atividade antimicrobiana estudada. Raros são os estudos empregando o uso da técnica de caracterização através de MEV para avaliar a eficiência da cobertura de produtos têxteis tratados com soluções de quitosana e quitosana/argila quanto à atividade antimicrobiana.

Os resultados de MEV evidenciam que a ação antimicrobiana dada pelos recobrimentos não foi efetiva para as cepas de *Staphylococcus Aureus*, resultado semelhante foi observado no estudo de Pereira (2014). Croisier e Jérôme (2013), quando apontam que impurezas orgânicas e inorgânicas presentes em quitosanas podem afetar suas propriedades antimicrobianas, assim a possibilidade de que em alguma etapa do processamento das soluções e das amostras estas contaminações possam ter afetado na perda das propriedades antimicrobianas das amostras é uma consideração plausível.

4.12. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Diante dos resultados de atividade antimicrobiana, buscou-se confirmar se houve deposição de quitosana na superfície do tecido de algodão, assim na Figura 33 apresenta apenas as imagens MEV das amostras de tecidos de algodão T200F com e sem recobrimento por solução de quitosana Q86 1 molar, como amostragem aleatória para a verificação da presença da quitosana.

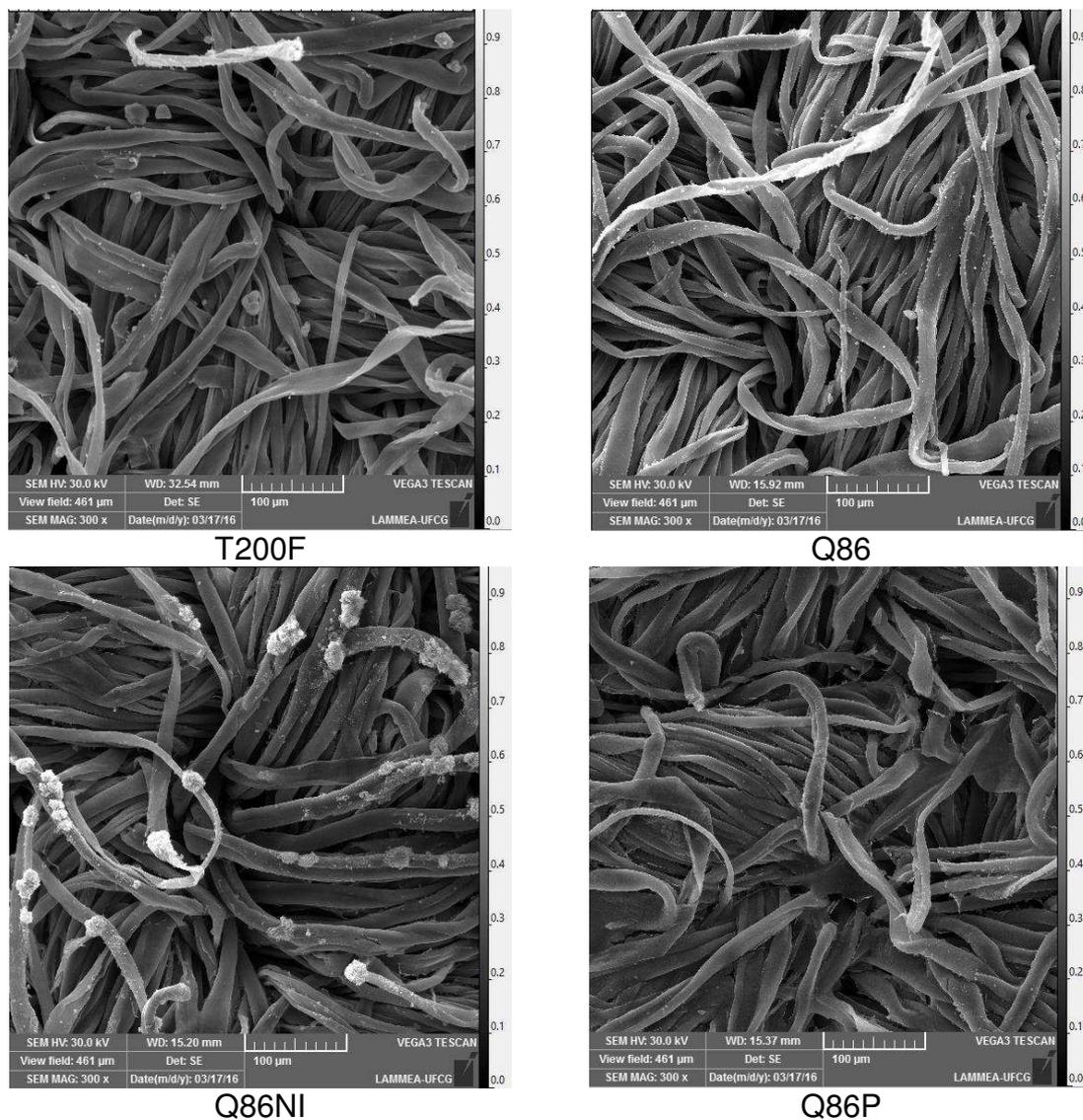


Figura 33 - Imagens MEV/EDS de amostras de tecidos de algodão sem e com recobrimento
Fonte: Própria

Observa-se que na amostra T200F há presença de contaminantes, possíveis sujidades provenientes da etapa de fabricação, ou transporte e estocagem, já a amostra Q86 apresenta pequenos pontos brancos, que similarmente aos resultados do estudo de Periolatto *et al.* (2012), identifica a quitosana na superfície do tecido. Na imagem Q86NI, observam-se grânulos esbranquiçados nas superfícies dos fios de algodão, demonstrando que o processo de neutralização promoveu uma deposição da quitosana em maior quantidade, porém com aglutinação de NaOH.

A Figura 34 ilustra o EDS do tecido de algodão e na Tabela 12 observa-se a composição química da respectiva amostra, realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), verifica-se que o tecido de algodão puro apresenta na sua constituição átomos de carbono e de oxigênio como constituição básica, o que era esperado. Resultado similar foi observado por Periolatto *et al.* (2012) e Dágua (2015). Os picos referentes a Mg e Ca possivelmente são oriundos de impurezas como observado na imagem MEV. O pico na faixa de energia de 2 a 3 keV, é referente à camada de revestimento utilizada na amostra para a realização das imagens MEV.

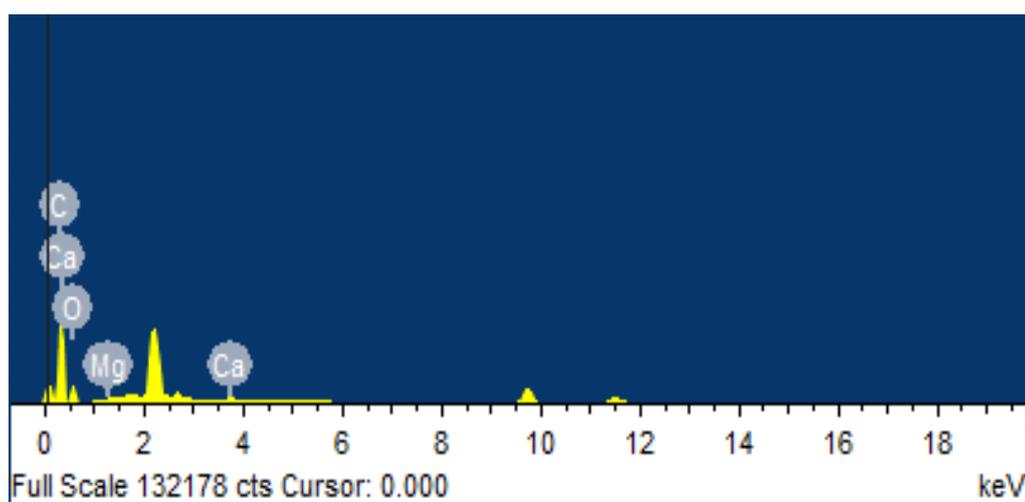


Figura 34 – EDS da amostra T200F.

Fonte: Própria

Tabela 12 - Identificação e composição química do tecido de algodão realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Elementos	Peso %	Atômico %
C	62,64	69,56
O	36,30	30,10
Mg	0,46	0,25
Ca	0,27	0,09
Total	100,00	

Fonte: Própria

A Figura 35 ilustra o EDS do tecido de algodão recoberto com solução de Quitosana Q86 na concentração de 1 molar e na Tabela 13 observa-se a composição química da respectiva amostra, que apresentou um percentual de concentração referente ao elemento nitrogênio, podendo-se atribuir a este resultado o recobrimento de quitosana 1% ao tecido. Resultado similar foi apresentado por Kumar (2000)

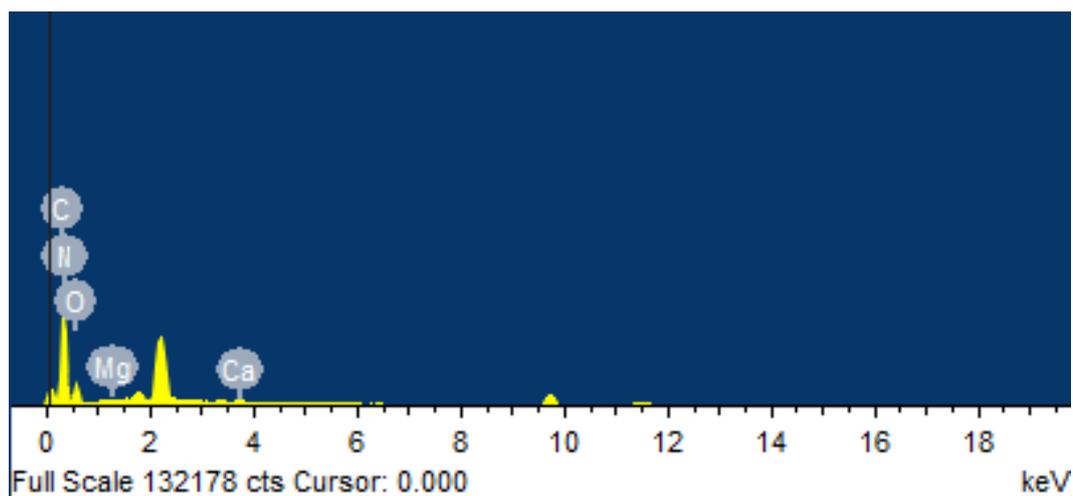


Figura 35 – EDS da amostra T200FQ86M1.

Fonte: Própria

Tabela 13 - Identificação e composição química do tecido de algodão realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Elementos	Peso %	Atômico %
C	60,29	66,65
O	34,12	28,32
N	5,20	4,87
Mg	0,16	0,09
Ca	0,23	0,08
Total	100,00	

Fonte: Própria

5. CONCLUSÕES

Neste estudo, tecidos de algodão, de 150 fios (T150F) e 200 fios (T200F) foram modificados superficialmente com bionanocompósitos quitosana/argila visando lhes conferir propriedades antimicrobianas e bloqueador UV. A metodologia adotada foi eficaz na cobertura dos tecidos. A soluções de quitosana com menor concentração gerou rugosidade dentro dos padrões exigidos pelas normas técnicas de conforto sendo, portanto, a selecionada. O tecido de trama T200F, em oposição ao T150F, atendeu ao quesito conforto às atividades profissionais e também foi o selecionado para ser recoberto com a suspensão de quitosana e quitosana/argila. De acordo com os resultados, os tecidos recobertos apresentaram uma superfície mais rugosa e maiores ângulos de contato, com baixa molhabilidade quando comparados ao tecido de algodão puro, o que favoreceria sua aplicação como FPU funcional e como antimicrobianos para cepas de *E. coli*. A presença do fotoiniciador foi significativa na redução da rugosidade dos tecidos de algodão recobertos. De forma geral, o efeito sinérgico do uso de uma quitosana de baixa massa molecular com a argila C20A, uniformizados e fixados na superfície do tecido de algodão através do uso de um agente plastificante e/ou com um agente reticulante, resultou em uma funcionalização de uma atividade antimicrobiana e FPU tênues, servindo como contribuição ao estado da arte no segmento de funcionalização de têxteis através de métodos ambientalmente amigáveis de modificações superficiais, evidenciando que os tecidos de algodão recobertos com bionanocompósitos quitosana/argila podem ser promissores como tecidos ativos – com características antimicrobianas e com proteção UV.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificação da metodologia de incorporação da quitosana / argila
- Utilização de quitosana purificada
- Quitosanas com outros graus de desacetilação
- Testar argilas não organofílicas
- Desenvolvimento de produto como aditivo à lavagem, ou à etapa posterior em escala semi-industrial, para avaliação mercadológica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Uncategorized References

ABDEL-MOHSEN, A. M.; ABDEL-RAHMAN, R. M.; HRDINA, R.; IMRAMOVSKY, A.; BURGERT, L.; ALY, A. S. Antibacterial cotton fabrics treated with core-shell nanoparticles. **Int J Biol Macromol**, v. 50, n. 5, p. 1245-53, 2012.

ABIDI, N.; HEQUET, E.; TARIMALA, S.; DAI, L. L. Cotton fabric surface modification for improved UV radiation protection using sol-gel process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 1, p. 111-117, 2007.

AGBOH, O.; QIN, Y. Chitin and chitosan fibers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 8, n. 6, p. 355-365, 1997.

AGNIHOTRI, S. A.; MALLIKARJUNA, N. N.; AMINABHAVI, T. M. Recent advances on chitosan-based micro-and nanoparticles in drug delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 100, n. 1, p. 5-28, 2004.

ALBUQUERQUE, S. M. D. **Estudo comparativo do comportamento da costura em tecido que retarda a chama submetida ao calor e à chama**. 2013. Universidade de São Paulo

ALGABA, J. I. M. **Protección ultravioleta proporcionada por los textiles: estudio de la influencia de las variables más significativas y aplicación de productos específicos para su mejora**. Universitat Politècnica de Catalunya, 2005. ISBN 8469056255.

ALMEIDA, P. F. D.; FRANCA, M. P.; SANTOS, S. P.; MOREIRA, R. S.; TUNES, U. D. R. Microbiota estreptocócica associada com a formação inicial da placa dental. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, v. 1, n. 1, p. 33-41, 2002.

ANVISA. **Métodos de proteção anti-infecciosa - Curso Básico de Controle de Infecção Hospitalar - Caderno, C**. SAÚDE, U. D. C. D. I. E. S. D. Brasília: Ministério da Saúde 2000.

_____. **Processamento de Roupas de Serviços de Saúde - Prevenção e controle de riscos** 2009.

ARAÚJO, M. D.; CASTRO, M. **Manual de engenharia têxtil. v 1** Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa 1987.

ASSIS, O.; BRITO, D. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da carnicultura. **Current Agricultural Science and Technology**, v. 14, n. 1, 2008.

AUSTRALIA, S. **AS/NZS 4399: 1996-Sun protective clothing-Evaluation and classification**. ZEALAND, S. N. 1996.

AZEVEDO, V.; CHAVES, S.; BEZERRA, D.; LIA FOOK, M.; COSTA, A. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista eletrônica de Materiais e processos**, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007.

BAGHERI-KHOULENJANI, S.; TAGHIZADEH, S.; MIRZADEH, H. An investigation on the short-term biodegradability of chitosan with various molecular weights and degrees of deacetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 4, p. 773-778, 2009.

BASHARI, A.; SHAKERI, M.; SHIRVAN, A. R. UV-protective textiles. In *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology* **Woodhead Publishing**, p. 327-365, 2019.

BEREZINA, N. Production and application of chitin. **Physical Sciences Reviews**, v. 1, n. 9, 2016.

BHUIYAN, M. R.; HOSSAIN, M.; ZAKARIA, M.; ISLAM, M.; UDDIN, M. Z. Chitosan coated cotton fiber: physical and antimicrobial properties for apparel use. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 2, p. 334-342, 2017.

BRAGA, C. R. C.; BARBOSA, R. C.; LIMA, R. S. C.; FOOK, M. V. L.; SILVA, S. M. L. Nanocópitos quitosana-montimorilonita para aplicação em liberação controlada de fármacos. 2009.

BUTOLA, B. S.; AL., E. **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**. Woodhead Publishing, 2018.

CAMPANA-FILHO, S. P.; DE BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L. Extracção, estruturas e propriedades de α -e β -quitina. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644, 2007.

CARRETERO, A. C. **Desenvolvimento de fibras têxteis a base de polímeros naturais para aplicações médicas**. 2013. Universidade de São Paulo

CHANG, K.; LIN, Y.-S.; CHEN, R. The effect of chitosan on the gel properties of tofu (soybean curd). **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 4, p. 315-319, 2003.

CHENG, X.; MA, K.; LI, R.; REN, X.; HUANG, T. S. Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics. **Applied Surface Science**, v. 309, p. 138-143, 2014.

CHUNG, Y. S.; LEE, K. K.; KIM, J. W. Durable Press and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics with a Citric Acid and Chitosan Treatment. **Textile Research Journal**, v. 68, n. 10, p. 772-775, 1998.

COELHO, P. H. D. S. L. Estudo do efeito de compatibilização de argilas organofílicas em blendas imiscíveis de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade. 2010.

COELHO, T. A.; CANDIDO, J. E. Riscos biológicos entre os profissionais de enfermagem: uma abordagem teórica. **REVISTA UNINGÁ**, v. 31, n. 1, 2012.

COSTA, J. T. C. D. E. A. **Preparação de protetores solares com argila: análise da eficácia in vitro da propriedade fotoprotetora.** 2015. (Master). UaEMA, UFCG, Campina Grande.

COTRIM, M. D. A. P. **DESIGN DE TECIDOS FUNCIONAIS: UMA VISÃO INOVADORA SOBRE COMPLEXAÇÃO DE ÓLEO DE CAPIM LIMÃO (CYMBOPOGON CITRATUS) COM β -CICLODEXTRINA.** 2015. (Mestrado). Escola de Design, Universidade do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.

CROISIER, F.; JÉRÔME, C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 780-792, 2013.

DÁGUA, R. M. D. O. **Desenvolvimento de técnicas de impregnação de nanopartículas de óxido de zinco de baixo custo com propriedades antimicrobianas em tecidos.** 2015.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 20, p. 3774-3780, 2003.

_____. Chitosan–clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. **Applied Clay Science**, v. 28, n. 1, p. 199-208, 2005.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R. M.; CHIELLINI, E. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in polymer science**, v. 36, n. 8, p. 981-1014, 2011.

DASTJERDI, R.; MONTAZER, M. A review on the application of inorganic nanostructured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, n. 1, p. 5-18, 2010.

DE MELO FIORI, A. P. S.; GABIRABA, V. P.; PRAXEDES, A. P. P.; DA SILVA NUNES, M. R.; BALLIANO, T. L.; DA SILVA, R. C.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A. S. Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Baseados em Quitosana e Argilo Minerai. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 628-635, 2014.

DE OLIVEIRA, D. N.; DELAFIORI, J.; FERREIRA, M. S.; CATHARINO, R. R. In vitro evaluation of Sun Protection Factor and stability of commercial sunscreens using mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 988, p. 13-19, 2015.

DE OLIVEIRA, G. A. R.; DE LAPUENTE, J.; TEIXIDÓ, E.; PORREDÓN, C.; BORRÀS, M.; DE OLIVEIRA, D. P. Textile dyes induce toxicity on zebrafish early life stages. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 35, n. 2, p. 429-434, 2016.

DE PAIVA, L.; MORALES, A.; DÍAZ, F. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

DE SOUZA COSTA JR, E.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Quim. Nova**, v. 31, n. 6, p. 1460-1466, 2008.

DONG, Y.; KONG, J.; MU, C.; ZHAO, C.; THOMAS, N. L.; LU, X. Materials design towards sport textiles with low-friction and moisture-wicking dual functions. **Materials & Design**, v. 88, p. 82-87, 2015.

DONG, Y.; XU, C.; WANG, J.; WANG, M.; WU, Y.; RUAN, Y. Determination of degree of substitution for N-acylated chitosan using IR spectra. **Science in China Series B: Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 216-224, 2001.

DOS SANTOS, J. E.; DA P SOARES, J.; DOCKAL, E. R.; FILHO, S. P. C.; CAVALHEIRO, É. T. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **POLIMEROS CIENCIA E TECNOLOGIA**, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

DUTTA, P.; TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G.; DUTTA, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chemistry**, v. 114, n. 4, p. 1173-1182, 2009.

EL-NAHHAL, I. M.; ZOURAB, S. M.; KODEH, F. S.; ELMANAMA, A. A.; SELMANE, M.; GENOIS, I.; BABONNEAU, F. Nano-structured zinc oxide–cotton fibers: synthesis, characterization and applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 10, p. 3970-3975, 2013.

EL-SHAFEI, A.; ELSHEMY, M.; ABOU-OKEIL, A. Eco-friendly finishing agent for cotton fabrics to improve flame retardant and antibacterial properties. **Carbohydr Polym**, v. 118, p. 83-90, 2015.

ELTAHLAWY, K.; ELBENDARY, M.; ELHENDAWY, A.; HUDSON, S. The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 4, p. 421-430, 2005.

EMAM, H. E.; MANIAN, A. P.; ŠIROKÁ, B.; DUELLI, H.; REDL, B.; PIPAL, A.; BECHTOLD, T. Treatments to impart antimicrobial activity to clothing and household cellulosic-textiles – why “Nano”-silver? **Journal of Cleaner Production**, v. 39, p. 17-23, 2013.

Cultura de algodoeiro no Campo Experimental de Vilhena (Embrapa Rondônia) - Flor do Algodoeiro. Multimídia: Banco de Imagens, 2012. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/rondonia/busca-de-imagens/-/midia/625001/flor-de-algodoeiro> >. Acesso em: 20/02.

ESMAEILI, F.; HEUKING, S.; JUNGINGER, H.; BORCHARD, G. Progress in chitosan-based vaccine delivery systems. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 53-61, 2010.

FAI, A. E. C.; STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, T. L. M. Potencial biotecnológico de quitosana em sistemas de conservação de alimentos. **Revista iberoamericana de polímeros**, v. 9, n. 5, p. 435-451, 2008.

FEITOR, M. C. Efeito antibacteriano de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de deposição por plasma. 2010.

FERRERO, F.; PERIOLATTO, M. Ultraviolet Curing for Surface Modification of Textile Fabrics. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 11, n. 10, p. 8663-8669, 2011.

_____. Antimicrobial Finish of Textiles by Chitosan UV-Curing. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 12, n. 6, p. 4803-4810, 2012.

FERRERO, F.; PERIOLATTO, M.; FERRARIO, S. Sustainable antimicrobial finishing of cotton fabrics by chitosan UV-grafting: from laboratory experiments to semi industrial scale-up. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 244-252, 2015.

FERRERO, F.; PERIOLATTO, M.; SANGERMANO, M.; SONGIA, M. B. Water-repellent finishing of cotton fabrics by ultraviolet curing. **Journal of applied polymer science**, v. 107, n. 2, p. 810-818, 2008.

FRANCA, E. D. F. Caracterização molecular de biopolímeros em solução utilizando simulação computacional. 2009.

FU, X.; SHEN, Y.; JIANG, X.; HUANG, D.; YAN, Y. Chitosan derivatives with dual-antibacterial functional groups for antimicrobial finishing of cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 221-227, 2011.

FUCHS, F. D.; WANNMACHER, L.; FERREIRA, M. B. **Farmacologia clínica: fundamentos da terapêutica racional**. Guanabara Koogan, 2004. ISBN 9788527709293. Disponível em: <
<https://books.google.com.br/books?id=4lxGPwAACAAJ>>.

GHORMADE, V.; PATHAN, E.; DESHPANDE, M. Can fungi compete with marine sources for chitosan production? **International journal of biological macromolecules**, v. 104, p. 1415-1421, 2017.

GOOSEN, M. F. **Applications of Chitan and Chitosan**. CRC Press, 1996. ISBN 1566764491.

GOULD, I. M.; VAN DER MEER, J. W. **Antibiotic policies: theory and practice**. Springer, 2005. ISBN 0306485001.

GRÜTZMACHER, H.; J., S., D.; OTT, T.; SCHÖNBERG, H.; SOMMERLADE, R. H.; ULRICH, T. A simple straightforward synthesis of phenylphosphane and the photoinitiator bis (mesitoyl) phenylphosphane oxide (Irgacure 819). **CHIMIA International Journal for Chemistry**, v. 62, n. 1-2, p. 18-22, 2008.

GUÉGAN, R.; GIOVANELA, M.; WARMONT, F.; MOTELICA-HEINO, M. Nonionic organoclay: A 'Swiss Army knife' for the adsorption of organic micro-pollutants? **Journal of colloid and interface science**, v. 437, p. 71-79, 2015.

GUPTA, B.; ARORA, A.; SAXENA, S.; ALAM, M. S. Preparation of chitosan–polyethylene glycol coated cotton membranes for wound dressings: preparation and characterization. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 20, n. 1, p. 58-65, 2009.

HAAFIZ, M. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 119-125, 2014.

HEBEISH, A.; ABDEL-MOHDY, F.; FOUUDA, M. M.; ELSAID, Z.; ESSAM, S.; TAMMAM, G.; DREES, E. A. Green synthesis of easy care and antimicrobial cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1684-1691, 2011.

HEBEISH, A.; SHARAF, S.; FAROUK, A. Utilization of chitosan nanoparticles as a green finish in multifunctionalization of cotton textile. **International journal of biological macromolecules**, v. 60, p. 10-17, 2013.

HOFFMANN, K.; LAPERRE, J.; AVERMAETE, A.; ALTMAYER, P.; GAMBICHLER, T. Defined UV protection by apparel textiles. **Archives of Dermatology**, v. 137, n. 8, p. 1089-1094, 2001.

HORROCKS, A. R.; ANAND, S. C. **Handbook of technical textiles**. Elsevier, 2000. ISBN 1855738961.

HUANG, L.; SUN, X.; XIAO, Y. H.; DONG, Y.; TONG, Z. C.; XING, X. D.; LI, F.; CHAI, Z. G.; CHEN, J. H. Antibacterial effect of a resin incorporating a novel polymerizable quaternary ammonium salt MAE-DB against *Streptococcus mutans*. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 100, n. 5, p. 1353-1358, 2012.

ISMAIL, Y. A. E. A. Electrochemical actuation in chitosan/polyaniline microfibers for artificial muscles fabricated using an in situ polymerization. **Sensors and Actuators**, v. v. 129, n. n. 2, p. 834-840,, 2008.

İŞMAL, Ö. E.; PAUL, R. Composite textiles in high-performance apparel. In: (Ed.). **High-Performance Apparel**: Elsevier, 2017. p. 377-420.

JANA, P.; MITRA, T.; SELVARAJ, T. K. R.; GNANAMANI, A.; KUNDU, P. Preparation of guar gum scaffold film grafted with ethylenediamine and fish scale collagen, cross-linked with ceftazidime for wound healing application. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 573-581, 2016.

JIA, Z.; SHEN, D.; XU, W. <2001 - jia - Synthesis and antibacterial activities of quaternary.pdf>. **Carbohydrate Research**, 2001.

KANG, Z.-Z.; ZHANG, B.; JIAO, Y.-C.; XU, Y.-H.; HE, Q.-Z.; LIANG, J. High-efficacy antimicrobial cellulose grafted by a novel quaternarized N-halamine. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 885-893, 2012.

KAUFHOLD, S. Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1-4, p. 14-21, 2006.

KENDRA, D. F.; HADWIGER, L. A. Characterization of the smallest chitosan oligomer that is maximally antifungal to *Fusarium solani* and elicits pisatin formation in *Pisum sativum*. **Experimental mycology**, v. 8, n. 3, p. 276-281, 1984.

KHAN, A.; MEHMOOD, S.; SHAFIQ, M.; YASIN, T.; AKHTER, Z.; AHMAD, S. Structural and antimicrobial properties of irradiated chitosan and its complexes with zinc. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 91, p. 138-142, 2013.

KHOR, E. **Chitin: fulfilling a biomaterials promise**. Elsevier, 2014. ISBN 0080999409.

KONG, M.; CHEN, X.-G.; XUE, Y.-P.; LIU, C.-S.; YU, L.-J.; JI, Q.-X.; CHA, D. S.; PARK, H. J. Preparation and antibacterial activity of chitosan microspheres in a solid dispersing system. **Frontiers of Materials Science in China**, v. 2, n. 2, p. 214-220, 2008.

KONG, M.; CHEN, X. G.; XING, K.; PARK, H. J. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. **Int J Food Microbiol**, v. 144, n. 1, p. 51-63, 2010.

KOZLOWSKI, R. M. **Handbook of natural fibres: Types, properties and factors affecting breeding and cultivation**. Elsevier, 2012. ISBN 0857095501.

KRAJEWSKA, B. Application of chitin-and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, n. 2, p. 126-139, 2004.

KUASNE, A. Apostila de Fibras têxteis. **Módulo II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina: Araranguá**, 2008.

KUMAR, M. N. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and functional polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

KUMARASWAMY, R.; KUMARI, S.; CHOUDHARY, R. C.; PAL, A.; RALIYA, R.; BISWAS, P.; SAHARAN, V. Engineered chitosan based nanomaterials: Bioactivity, mechanisms and perspectives in plant protection and growth. **International journal of biological macromolecules**, 2018.

KURSUN, S.; OZCAN, G. An investigation of UV protection of swimwear fabrics. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 17, p. 1811-1818, 2010.

LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. T. D. Chitosan: functional biopolymer with biomedical industrial potential. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.

LI, H.; PENG, L. Antimicrobial and antioxidant surface modification of cellulose fibers using layer-by-layer deposition of chitosan and lignosulfonates. **Carbohydr Polym**, v. 124, p. 35-42, 2015.

LIM, S.-H.; HUDSON, S. M. Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 43, n. 2, p. 223-269, 2003.

LIMA, P. S. **Compósitos PEAD/quitosana preparados por fusão. Influência do teor de compatibilizante e de antioxidantes**. 2017. (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande - PB / BR.

LIN, S.; CHEN, L.; HUANG, L.; CAO, S.; LUO, X.; LIU, K. Novel antimicrobial chitosan–cellulose composite films bioconjugated with silver nanoparticles. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 395-403, 2015.

LIU, J.; LIU, C.; LIU, Y.; CHEN, M.; HU, Y.; YANG, Z. Study on the grafting of chitosan-gelatin microcapsules onto cotton fabrics and its antibacterial effect. **Colloids Surf B Biointerfaces**, v. 109, p. 103-8, 2013.

LIU, Y.; LIU, Y.; REN, X.; HUANG, T. Antimicrobial cotton containing N-halamine and quaternary ammonium groups by grafting copolymerization. **Applied Surface Science**, v. 296, p. 231-236, 2014.

LUO, C.; LIU, W.; LUO, B.; TIAN, J.; WEN, W.; LIU, M.; ZHOU, C. Antibacterial activity and cytocompatibility of chitooligosaccharide-modified polyurethane membrane via polydopamine adhesive layer. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 235-243, 2017.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291-1299, 2011.

MANSUR, J. D. S.; BREDE, M. N. R.; MANSUR, M. C. D. A.; AZULAY, R. D. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. **An. Bras. Dermatol**, v. 61, n. 3, p. 121-4, 1986.

MASSON, P.; SCOTTI, L. Fotoproteção: um desafio para a cosmetologia. **Cosmet Toilet**, v. 15, n. 4, p. 42-53, 2003.

MATSUSHITA, A. F. Y. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS de Ag e ZnO E INCORPORAÇÃO EM FIBRAS DE TECIDOS DE ALGODÃO**. 2014.

MONDAL, M. I. H.; SAHA, J. Antimicrobial, UV Resistant and Thermal Comfort Properties of Chitosan-and Aloe vera-Modified Cotton Woven Fabric. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 2, p. 405-420, 2019.

MONTAZER, M.; PAKDEL, E. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 293-303, 2011.

MORAES, C. M. D. Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão. 2010.

MOUEZ, M. A.; ZAKI, N. M.; MANSOUR, S.; GENEIDI, A. S. Bioavailability enhancement of verapamil HCl via intranasal chitosan microspheres. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 51, p. 59-66, 2014.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Vetor, Rio Grande**, v. 16, n. 1/2, p. 37-45, 2006.

NASR, H. E.; SAYYAH, S. M.; ESSA, D. M.; SAMAHA, S. H.; RABIE, A. M. Utilization of acrylates emulsion terpolymer with chitosan as a finishing agent for cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 36-45, 2009.

NAYAK, R.; PADHYE, R. Antimicrobial finishes for textiles. p. 361-385, 2015.

OMURA, Y.; SHIGEMOTO, M.; AKIYAMA, T.; SAIMOTO, H.; SHIGEMASA, Y.; NAKAMURA, I.; TSUCHIDO, T. Antimicrobial activity of chitosan with different degrees of acetylation and molecular weights. **Biocontrol science**, v. 8, n. 1, p. 25-30, 2003.

OSTROSKY, E. A.; MIZUMOTO, M. K.; LIMA, M. E.; KANEKO, T. M.; NISHIKAWA, S. O.; FREITAS, B. R. Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração mínima inibitória (CMI) de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 2, p. 301-307, 2008.

OTTEY, M. H.; VÅRUM, K. M.; SMIDSRØD, O. Compositional heterogeneity of heterogeneously deacetylated chitosans. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 1, p. 17-24, 1996.

PAN, N.; SUN, G. **Functional textiles for improved performance, protection and health**. Elsevier, 2011. ISBN 0857092871.

PARSONS, P. G.; NEALE, R.; WOLSKI, P.; GREEN, A. The shady side of solar protection. **Medical journal of Australia**, v. 168, n. 7, p. 327-330, 1998.

PEREIRA, A. D. A. **Avaliação físico-química e biológica de tecidos de algodão impregnados com quitosana, visando sua utilização em roupas hospitalares**. 2014. (Mestrado). Unidade Acadêmica de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

PEREIRA, I. S. **FORMULAÇÃO INTRANASAL PARA VACINA MENINGOCÓCICA C CONJUGADA**. Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, p.58f. 2017

PERELSHTAIN, I.; LIPOVSKY, A.; PERKAS, N.; TZANOV, T.; ARGUIROVA, M.; LESEVA, M.; GEDANKEN, A. Making the hospital a safer place by sonochemical coating of all its textiles with antibacterial nanoparticles. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 25, p. 82-88, 2015.

PERINELLI, D. R.; FAGIOLI, L.; CAMPANA, R.; LAM, J. K.; BAFFONE, W.; PALMIERI, G. F.; CASETTARI, L.; BONACUCINA, G. Chitosan-based nanosystems and their exploited antimicrobial activity. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, 2018.

PERIOLATTO, M.; FERRERO, F.; VINEIS, C. Antimicrobial chitosan finish of cotton and silk fabrics by UV-curing with 2-hydroxy-2-methylpropane-1-one. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 201-205, 2012.

PERIOLATTO, M.; FERRERO, F.; VINEIS, C.; ROMBALDONI, F. Multifunctional finishing of wool fabrics by chitosan UV-grafting: An approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 624-629, 2013.

PETER, M. G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 32, n. 4, p. 629-640, 1995.

PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids**. Elsevier, 2009. ISBN 1845695879.

PICCOLI, H. H. Processo de alvejamento de tecido de malha de algodão utilizando ozônio com baixo consumo de água. 2014.

PILLAI, C.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in polymer science**, v. 34, n. 7, p. 641-678, 2009.

PRASHANTH, K. H.; THARANATHAN, R. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 3, p. 117-131, 2007.

PREGO, C.; PAOLICELLI, P.; DÍAZ, B.; VICENTE, S.; SÁNCHEZ, A.; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, Á.; ALONSO, M. J. Chitosan-based nanoparticles for improving immunization against hepatitis B infection. **Vaccine**, v. 28, n. 14, p. 2607-2614, 2010.

RAAFAT, D.; VON BARGEN, K.; HAAS, A.; SAHL, H.-G. Insights into the mode of action of chitosan as an antibacterial compound. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, n. 12, p. 3764-3773, 2008.

RABEA, E. I.; BADAWY, M. E.-T.; STEVENS, C. V.; SMAGGHE, G.; STEURBAUT, W. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 6, p. 1457-1465, 2003.

RANGEL, M. L. D. S. S. Nanomagnetitas revestidas com biopolímero quitosana para aplicação na remediação ambiental. 2012.

RAZA, Z. A.; REHMAN, A.; MOHSIN, M.; BAJWA, S. Z.; ANWAR, F.; NAEEM, A.; AHMAD, N. Development of antibacterial cellulosic fabric via clean impregnation of silver nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 377-386, 2015.

REHAN, M.; EL-NAGGAR, M. E.; MASHALY, H.; WILKEN, R. Nanocomposites based on chitosan/silver/clay for durable multi-functional properties of cotton fabrics. **Carbohydrate polymers**, v. 182, p. 29-41, 2018.

REHAN, M. E. A. Nanocomposites based on chitosan/silver/clay for durable multi-functional properties of cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 182, p. 29-41, 2018.

RHIM, J.-W.; HONG, S.-I.; PARK, H.-M.; NG, P. K. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5814-5822, 2006.

RIBEIRO, J. A. A. **Modificação superficial de fios de sutura odontológicos (seda e nylon) com quitosana**. 2013. 82. (Master). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 7, p. 603-632, 2006.

RINAUDO, M.; MILAS, M.; LE DUNG, P. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. **International journal of biological macromolecules**, v. 15, n. 5, p. 281-285, 1993.

ROSHAN, P. **Functional finishes for textiles: improving comfort, performance and protection**. Elsevier, 2014. ISBN 0857098454.

SAAD, S. R. M., N.; ABDULLAH, M. M. A. B.; SANDU, A. V. Self-cleaning technology in fabric: A review. **Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 133, n. 1, 2016.

SARDENBERG, T.; MÜLLER, S. S.; ROBERTO, P.; SILVARES, A.; MENDONÇA, A. B.; RISCALI, R.; MORAES, L. Avaliação das propriedades mecânicas e dimensões de fios de sutura utilizados em cirurgias ortopédicas. **Acta Ortop Bras**, v. 11, n. 2, p. 88-94, 2003.

SCHALKA, S.; DOS REIS, V. M. S. REVISÃO 507. **An Bras Dermatol**, v. 86, n. 3, p. 507-15, 2011.

SHAFEI, A. E.; ABOU-OKEIL, A. ZnO/carboxymethyl chitosan bionano-composite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 920-925, 2011.

SHAHID; MOHAMMAD; MOHAMMAD, F. Green chemistry approaches to develop antimicrobial textiles based on sustainable biopolymers • A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 15, p. 5245-5260, 2013.

_____. Green chemistry approaches to develop antimicrobial textiles based on sustainable biopolymers • A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 15, p. 5245-5260, 2013.

SHEIKH, J. N. Performance enhancement of fibrous polymers. 2013.

SHIRVAN, A. R. S., MINA; BASHARI, AZADEH. . Recent advances in application of chitosan and its derivatives in functional finishing of textiles. In: The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology. **Woodhead Publishing**, p. 107-133, 2019.

SILVA, A. C. D. Produção de quitina e quitosana em cultura submersa de *Rhizopus arrhizus* nos meios milhocina e sintético para mucoles. 2007.

SILVA, H.; DOS SANTOS, K.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776, 2006.

SILVA, L. P. D. Avaliação da atividade antimicrobiana da N, N, N-trimetilquitosana e da quitosana comercial sobre o crescimento de bactérias gram-positivas e gram-negativas e de fungos filamentosos. 2014.

SILVA, R. L. D. Sistemas de liberação controlada de quitosana contendo antígeno capsular Vi de *Salmonella Typhi*. 2012.

SILVA, S. M.; BRAGA, C. R.; FOOK, M. V.; RAPOSO, C. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposites. **Infrared spectroscopy-materials science, engineering and technology. Croatia: InTech**, p. 43-62, 2012.

SIMONCIC, B.; TOMSIC, B. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles - A Review. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 16, p. 1721-1737, 2010.

SIQUEIRA, N. M.; PAIVA, B.; CAMASSOLA, M.; ROSENTHAL-KIM, E. Q.; GARCIA, K. C.; DOS SANTOS, F. P.; SOARES, R. M. Gelatin and galactomannan-based scaffolds: Characterization and potential for tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 8-18, 2015.

SPIN-NETO, R. P. C. F. R. M. M.-J. E. Chitosan based biomaterials with medical and dental application: literature review. **Rev Odontol UNESP. Araraquara.**, v. 37, p. p. 155-161, 2008.

SUH, J.-K. F.; MATTHEW, H. W. Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review. **Biomaterials**, v. 21, n. 24, p. 2589-2598, 2000.

SZYMAŃSKA, E.; WINNICKA, K. Stability of chitosan—a challenge for pharmaceutical and biomedical applications. **Marine drugs**, v. 13, n. 4, p. 1819-1846, 2015.

TABASUM, S.; ZUBER, M.; JAMIL, T.; SHAHID, M.; HUSSAIN, R. Antimicrobial and pilling evaluation of the modified cellulosic fabrics using polyurethane acrylate copolymers. **International journal of biological macromolecules**, v. 56, p. 99-105, 2013.

TAKAHASHI, T.; IMAI, M.; SUZUKI, I.; SAWAI, J. Growth inhibitory effect on bacteria of chitosan membranes regulated with deacetylation degree. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 3, p. 485-491, 2008.

TAVARIA, F. K.; COSTA, E. M.; PINA-VAZ, I.; CARVALHO, M. F.; PINTADO, M. M. Chitosan as a dental biomaterial: state of the art. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 29, n. 1, p. 110-120, 2013.

TÉCNICAS, A. B. D. N. **NBR 13734 - Roupa hospitalar - Características**. Rio de Janeiro: ABNT. 13734: 3 p. 1996.

TEIXEIRA, Â. M. Nanocompósitos de argila montmorilonita, amido, gelatina, isolado protéico de soja e quitosana. 2011.

TISCHER, M.; PRADEL, G.; OHLSEN, K.; HOLZGRABE, U. Quaternary ammonium salts and their antimicrobial potential: targets or nonspecific interactions? **ChemMedChem**, v. 7, n. 1, p. 22-31, 2012.

UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. iSmithers Rapra Publishing, 2004. ISBN 1859574378.

VALDEVITE, L. M. **Estudo do efeito in vitro de extrato das folhas e do óleo resina de copaíba sobre fatores de virulência de streptococcus mutans, relacionados à cárie dental**. . 2011. 128f. (Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)). Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto – SP.

VIEIRA, R. **Estudo da eficiência e durabilidade de diversos métodos de fixação de produtos antimicrobianos em fibras celulósicas**. 2006.

VIGNESHWARAN, N.; KUMAR, S.; KATHE, A.; VARADARAJAN, P.; PRASAD, V. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide—soluble starch nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 17, n. 20, p. 5087, 2006.

VILELA, R. B. V. **Os riscos biológicos no âmbito da Norma Regulamentadora Nº. 32 Riscos Biológicos**. Brasília: 66 p. 2008.

WAN, A.; XU, Q.; SUN, Y.; LI, H. Antioxidant activity of high molecular weight chitosan and N, O-quaternized chitosans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 28, p. 6921-6928, 2013.

WEI, Q. Emerging approaches to the surface modification of textiles. **Surface Modification of Textiles**, p. 318, 2009.

WONG, T. W. Chitosan and its use in design of insulin delivery system. **Recent patents on drug delivery & formulation**, v. 3, n. 1, p. 8-25, 2009.

WU, L.; BAGHDACHI, J. **Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications**. First Edition. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2015. ISBN 978-1-118-51070-4 (cloth).

XIN, J. H., DAOUD; A., W.; KONG, Y. Y. A new approach to UV-blocking treatment for cotton fabrics. **Textile Research Journal**, v. 74, n. 2, p. 97-100, 2004.

XU, Q.; KE, X.; SHEN, L.; GE, N.; ZHANG, Y.; FU, F.; LIU, X. Surface modification by carboxymethyl chitosan via pad-dry-cure method for binding Ag NPs onto cotton fabric. **International journal of biological macromolecules**, v. 111, p. 796-803, 2018.

YAVUZ, A. G.; UYGUN, A.; BHETHANABOTLA, V. R. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 3, p. 448-453, 2009.

YIN, X.; WENG, P.; HAN, L.; LIU, J.; TAN, Y.; CHEN, D.; ZHOU, Y.; LI, S.; WANG, L.; WANG, H. Enhanced wettability and moisture retention of cotton fabrics coated with self-suspended chitosan derivative. **Cellulose**, v. 25, n. 4, p. 2721-2732, 2018.

YOSHIDA, J. T. **Nanopartículas de quitosana como veículo de vacinação contra a hepatite B via nasal**. 2012. Universidade de São Paulo

YOUNES, I.; RINAUDO, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. **Marine drugs**, v. 13, n. 3, p. 1133-1174, 2015.

YU, D.; TIAN, W.; SUN, B.; LI, Y.; WANG, W.; TIAN, W. Preparation of silver-plated wool fabric with antibacterial and anti-mould properties. **Materials Letters**, v. 151, p. 1-4, 2015.

YUAN, Y. L., T. R. Contact angle and wetting properties. **Surface science techniques**, p. 3-34, 2013.

YUSUF, M., ED. . **Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing**. John Wiley & Sons, 2018.

ZAHID, M.; HEREDIA-GUERRERO, J. A.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. S. Robust water repellent treatment for woven cotton fabrics with eco-friendly polymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 319, p. 321-332, 2017.

ZHANG, W.; ZHOU, J.; DAI, X. Preparation and characterization of reactive chitosan quaternary ammonium salt and its application in antibacterial finishing of cotton fabric. **Textile Research Journal**, v. 87, n. 6, p. 759-765, 2017.

ZHAO, T.; SUN, G. Antimicrobial finishing of wool fabrics with quaternary aminopyridinium salts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 1, p. 482-486, 2007.

ZHENG, L.-Y.; ZHU, J.-F. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 4, p. 527-530, 2003.

APÊNDICE

Tabela 14 – Grau de intumescimento das amostras de T200F impregnadas com Quitosanas e Quitosanas + Argila, onde M1 corresponde a concentração de 1 molar de quitosana e M2, 2 molar e A1, A10 e A50 as porcentagens de 1%, 10% e 50% de Argila C20A em massa de quitosana

Amostra	Grau de Intumescimento (%)	Desvio padrão
Q86M1	11,64	± 0,05
Q86M2	10,96	± 1,71
Q92M1	11,97	± 0,81
Q92M2	10,80	± 0,25
Q86M1A1	12,91	± 1,12
Q86M2A1	13,63	± 0,82
Q92M1A1	11,88	± 2,36
Q92M2A1	13,73	± 1,25
Q86M1A10	12,75	± 5,14
Q86M2A10	15,11	± 0,93
Q92M1A10	13,38	± 3,41
Q92M2A10	16,41	± 3,12
Q86M1A50	12,62	± 0,60
Q86M2A50	13,30	± 1,99
Q92M1A50	12,71	± 1,33
Q92M2A50	13,70	± 0,87

Tabela 15 – Grau de intumescimento, onde IM corresponde as amostras apenas imersas na soluções de quitosanas Q86M1, Q92M1 e Q92M2, IM+NIÑLAV, amostras imersas e depois neutralizadas por imersão e não lavadas, IM+NILAV, amostras imersas e depois neutralizadas por imersão e lavadas, IM+NBÑLAV, amostras imersas e depois neutralizadas por borrifamento não lavadas e IM+NBLAV, amostras imersas e depois neutralizadas por borrifamento e lavadas

Amostra	Grau de Intumescimento (%)	Desvio padrão
T200F		
86M1IM	2,49	± 0,42
86M1IM+NIÑLAV	13,20	± 0,32
86M1IM+NILAV	8,83	± 2,10
86M1IM+NBÑLAV	6,02	± 1,08
86M1IM+NBLAV	16,25	± 1,06
92M1IM	15,48	± 5,42
92M1IM+NIÑLAV	34,24	± 7,28
92M1IM+NILAV	4,36	± 0,53
92M1IM+NBÑLAV	22,08	± 4,38
92M1IM+NBLAV	1,66	± 0,36
92M2IM	1,20	± 0,37
92M2IM+NIÑLAV	2,36	± 0,24
92M2IM+NILAV	0,74	± 0,16
92M2IM+NBÑLAV	2,58	± 0,56
92M2IM+NBLAV	1,46	± 0,79

Tabela 16 – Grau de intumescimento, onde IM corresponde as amostras apenas imersas nas soluções de quitosanas, sob diferentes concentrações e condições de deposição

Amostra	Deposição	Grau de Intumescimento (%)	Desvio padrão
Q86M1A1	IM	7,42	2,79
	IM+NIÑLAV	13,72	2,77
	IM+NILAV	8,51	1,67
	IM+NBÑLAV	3,34	0,39
	IM+NBLAV	8,56	2,26
Q86M1A10	IM	40,52	3,61
	IM+NIÑLAV	33,57	2,73
	IM+NILAV	3,74	3,27
	IM+NBÑLAV	8,61	1,19
	IM+NBLAV	4,31	1,48
Q86M1A50	IM	6,25	2,60
	IM+NIÑLAV	17,29	1,68
	IM+NILAV	8,08	0,70
	IM+NBÑLAV	11,10	0,71
	IM+NBLAV	6,35	0,71
Q86M2A1	IM	5,42	0,46
	IM+NIÑLAV	14,26	0,90
	IM+NILAV	10,70	2,37
	IM+NBÑLAV	13,36	4,01
	IM+NBLAV	5,40	2,23
Q86M2A10	IM	30,52	2,96
	IM+NIÑLAV	38,33	2,24
	IM+NILAV	37,85	3,39
	IM+NBÑLAV	30,82	2,99
	IM+NBLAV	10,76	3,59
Q86M2A50	IM	5,20	1,14
	IM+NIÑLAV	11,94	1,40
	IM+NILAV	6,35	1,06
	IM+NBÑLAV	7,20	1,00
	IM+NBLAV	3,61	0,70

Tabela 17 – Grau de intumescimento, onde IM corresponde as amostras apenas imersas nas soluções de quitosanas de GD 92, sob diferentes concentrações e condições de deposição

Q92M1A1	IM	3,79	0,07
	IM+NIÑLAV	5,72	1,00
	IM+NILAV	3,86	0,02
	IM+NBÑLAV	3,79	0,30
	IM+NBLAV	3,56	0,27
Q92M1A10	IM	3,61	0,11
	IM+NIÑLAV	4,61	0,06
	IM+NILAV	5,47	1,42
	IM+NBÑLAV	5,35	1,09
	IM+NBLAV	5,02	0,66
Q92M1A50	IM	4,09	0,18
	IM+NIÑLAV	7,28	0,09
	IM+NILAV	7,19	0,87
	IM+NBÑLAV	4,95	1,14
	IM+NBLAV	5,76	1,54
Q92M2A1	IM	6,03	1,11
	IM+NIÑLAV	13,13	0,96
	IM+NILAV	14,98	2,48
	IM+NBÑLAV	8,59	0,88
	IM+NBLAV	8,17	0,52
Q92M2A10	IM	4,65	0,56
	IM+NIÑLAV	15,00	1,30
	IM+NILAV	11,79	0,40
	IM+NBÑLAV	9,63	1,60
	IM+NBLAV	13,15	1,24
Q92M2A50	IM	6,25	2,60
	IM+NIÑLAV	12,82	3,53
	IM+NILAV	8,08	0,70
	IM+NBÑLAV	11,10	0,71
	IM+NBLAV	6,35	0,71

Tabela 18 – Dados estatísticos das amostras de MO T150F através do software Gwyddion 2.51

Amostra		Puro	Q86	Q86NI	Q86NB	Q92	Q92NI	Q92NB
Selected area	px	314 × 331	319 × 323	331 × 325	311 × 333	328 × 362	346 × 347	324 × 325
	μm	100.000 × 105.414	100.000 × 101.254	100.0000 × 98.1873	100.000 × 107.074	100.000 × 110.366	100.000 × 100.289	100.000 × 100.309
Average value	μm	0,767322	0,764819	0,790715	0,738867	0,735924	0,808333	0,78797
RMS roughness (Sq)	nm	876.627	103.979	102.563	115.943	112.641	816.998	950.804
RMS (grain-wise)	nm	876.627	103.979	102.563	115.943	112.641	816.998	950.804
Mean roughness (Sa)	nm	682.904	79.654	78.062	90.793	88.379	627.320	708.913
Skew (Ssk)		-0,58314	-0,813763	-103.193	-0,628495	-0,411616	-0,752657	-110.889
Kurtosis		0,964263	0,995237	0	0,532744	0,256839	0	0
Minimum	μm	0,015686	0,317647	0,070588	0,12549	0,294118	0,423529	0,243137
Maximum	μm	1.000.000	1.000.000	1.000.000	1.000.000	1.000.000	1.000.000	1.000.000
Median	μm	0,772549	0,776471	0,807843	0,752941	0,741176	0,815686	0,803922
Maximum peak height (Sp)	μm	0,232678	0,235181	0,209285	0,261133	0,264076	0,191667	0,21203
Maximum pit depth (Sv)	μm	0,751636	0,447172	0,720126	0,613377	0,441806	0,384804	0,544833
Maximum height (Sz)	μm	0,984314	0,682353	0,929412	0,87451	0,705882	0,576471	0,756863
Projected area	μm ²	10541,4	10125,4	9818,73	10707,4	11036,6	10028,9	10030,9
Surface area	μm ²	10610,8	10182,5	9880,95	10755,9	11096,1	10066,3	10084,9
Volume	μm ³	8088,65	7744,09	7763,81	7911,34	8122,09	8106,7	7904,02
Variation	μm ²	996.634	894.926	885.352	831.286	936.988	723.249	841.013
Inclination θ	deg	0,01	0,06	0,05	0,08	0,04	0,05	0,06
Inclination φ	deg	-105,54	-104,58	-55,52	-137,25	-170,14	38,55	117,38
Entropy		-148.585	-147.067	-147.688	-145.920	-145.958	-149.352	-148.382
Entropy deficit	10 ⁻³	277.038	0,0465576	0,0949607	0,0407729	156.447	0,0339576	0,0886214

Tabela 19 – Dados estatísticos das amostras de MO T200F através do software Gwyddion 2.51

Amostras		Puro	Q86	Q86NI	Q86NB	Q92	Q92NI	Q92NB
Selected area	px	1625 × 1698	326 × 339	310 × 334	340 × 364	326 × 350	327 × 341	311 × 324
		100.000 ×	100.000 ×	100.000 ×	100.000 ×	100.000 ×	100.000 ×	100.000 ×
	μm	104.492	103.988	107.742	107.059	107.362	104.281	104.180
Average value	μm	0,774255	0,795745	0,773919	0,782693	0,794617	0,758722	0,813249
RMS roughness (Sq)	nm	770.710	817.136	763.407	811.456	839.462	787.729	742.963
RMS (grain-wise)	nm	770.710	817.136	763.407	811.456	839.462	787.729	742.963
Mean roughness (Sa)	nm	617.177	627.179	599.939	636.922	661.816	634.720	576.930
Skew (Ssk)		0,0665853	-0,645499	-0,245541	-0,524852	-0,431626	128.297	-0,682629
Kurtosis		0,103863	0	0,445604	0,498513	0,548731	-0,142177	0
Minimum	μm	0,423529	0,341176	0,403922	0,329412	0,160784	0,4	0,419608
Maximum	μm	1.000.000	1.000.000	1.000.000	1.000.000	1.000.000	1.000.000	1.000.000
Median	μm	0,768627	0,8	0,776471	0,792157	0,8	0,756863	0,819608
Maximum peak height (Sp)	μm	0,225745	0,204255	0,226081	0,217307	0,205383	0,241278	0,186751
Maximum pit depth (Sv)	μm	0,350725	0,454569	0,369997	0,453281	0,633832	0,358722	0,393641
Maximum height (Sz)	μm	0,576471	0,658824	0,596078	0,670588	0,839216	0,6	0,580392
Projected area	μm ²	10449,2	10398,8	10774,2	10705,9	10736,2	10428,1	10418
Surface area	μm ²	10722,9	10445,3	10814,3	10743,2	10782,5	10459,2	10450,3
Volume	μm ³	8090,37	8274,77	8338,35	8379,42	8531,16	7912,06	8472,43
Variation	μm ²	1872,89	808.842	789.292	743.155	834.428	681.966	684.139
Inclination θ	deg	0,03	0,05	0,02	0,07	0,02	0,01	0,04
Inclination φ	deg	-132,31	-19,97	168,81	117,65	-147,34	-19,25	96,93
Entropy		-149.760	-149.116	-149.620	-149.144	-148.877	-149.277	-150.362
Entropy deficit	10 ⁻³	163.555	105.018	-714.970	628.468	135.618	-100.828	0,0398951

Tabela 20 – Dados estatísticos das amostras de MEV T200F, T200FQ86 E T200FQ86 AM, através do software Gwyddion 2.51

Amostras		T200F	T200FQ86	T200FQ86 AM
Image		Value (max)	Value (max)	Value (max)
Selected area	px	1280 × 960 at (0, 0)	1280 × 960 at (0, 0)	1280 × 960 at (0, 0)
	µm	100,0000 × 75,0000	100,0000 × 75,0000	100,0000 × 75,0000
Mask in use		No	No	No
Average value	µm	0,451793	0,393924	0,416972
RMS roughness (Sq)	nm	292.858	233.279	261.951
RMS (grain-wise)	nm	292.858	233.279	261.951
Mean roughness (Sa)	nm	241.960	190.592	199.946
Skew (Ssk)		-0,0842597	-0,291871	0,177272
Kurtosis		-0,987097	-0,689766	-0,42543
Minimum	µm	0	0	0
Maximum	µm	1.000.000	1.000.000	1.000.000
Median	µm	0,470588	0,443137	0,396078
Maximum peak height (Sp)	µm	0,548207	0,606076	0,583028
Maximum pit depth (Sv)	µm	0,451793	0,393924	0,416972
Maximum height (Sz)	µm	1.000.000	1.000.000	1.000.000
Projected area	µm ²	7500	7500	7500
Surface area	µm ²	8184,39	7989,3	8071,93
Volume	µm ³	3388,44	2954,43	3127,29
Variation	µm ²	1949,56	1360,42	1703,35
Inclination θ	deg	0,46	0,03	0,24
Inclination φ	deg	-94,73	115,75	-129,05
Entropy		-140.796	-145.180	-141.551
Entropy deficit		0,454978	0,665929	0,418962