



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019008199-6 A2



(22) Data do Depósito: 23/04/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 27/10/2020

(54) **Título:** PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM SUBSTRATO POROSO, SUBSTRATO POROSO IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS E USO DO MESMO

(51) **Int. Cl.:** D06M 11/42; D06B 3/00; D06M 23/10.

(52) **CPC:** D06M 11/42; D06B 3/00; D06M 23/10.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** LAUREN ARUSSUL CARÚS; RAMAUGUSTO DA PORCIÚNCULA VIEIRA; ANTONIO SHIGUEAKI TAKIMI.

(57) **Resumo:** PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM SUBSTRATO POROSO, SUBSTRATO POROSO IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS E USO DO MESMO A presente invenção descreve um processo de síntese, no qual um substrato poroso, impregnado com solução contendo agentes precursores de óxido de zinco, é seco por aquecimento em condições que propiciam a síntese in-situ de nanopartículas. O método de síntese in-situ desenvolvido é de fácil implementação industrial, podendo ser efetuado de modo contínuo. Especificamente, a impregnação de nanopartículas de óxido de zinco em materiais porosos agrega a estas novas propriedades como, por exemplo, o aumento do fator de proteção UV. O invento agiliza o processo de síntese e impregnação do substrato poroso e não necessita de equipamentos de alto custo, podendo ser aplicado em uma gama bastante diversificada de produtos. A presente invenção se situa no campo da Química e da Engenharia



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM SUBSTRATO POROSO, SUBSTRATO POROSO IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS E USO DO MESMO

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um processo de síntese, no qual um substrato poroso é impregnado com solução contendo agentes precursores de uma nanopartícula que é seco por aquecimento em condições que propiciam a síntese *in-situ* de nanopartículas, descreve o próprio substrato poroso impregnado com nanopartículas e o seu uso. A presente invenção se situa no campo da Química e da Engenharia.

Antecedentes da Invenção

[0002] A obtenção de um material poroso com propriedades de ação antibacteriana, proteção contra a radiação UV, proteção anti-chamas, etc, necessita do controle da síntese da impregnação do composto com essas propriedades desejadas no material poroso. Para isso, os parâmetros do processo de síntese, tais como pressão atmosférica, temperatura, uso de catalisadores, uso dopantes, natureza dos materiais de precursores, entre outros, sejam condicionados.

[0003] O processo de impregnação de nanopartículas em substratos porosos, geralmente, é realizado *in-situ* por síntese em meio líquido. Um dos exemplos mais tradicionais deste processo é descrito pela equipe de Athauda (Athauda. T, LePage. W, Chalker. J e Ozer. R. Adv., vol. The Royal Society of Chemistry, 2014. DOI: 10.1039/c4ra01543f). Neste, a síntese *in-situ* de nanopartículas é dividida em duas etapas. Na primeira o material é imerso em uma solução de álcool contendo acetato de um metal, aquecida a 85°C por 15 min, após este período o agente trietilamina é adicionado à solução. A segunda, visa aumentar o tamanho das nanopartículas, o material é imerso em solução aquecida com

nitrito do metal e hexametilenotetramina por 24h. Entre as muitas propriedades que a nanopartícula metálica pode adicionar ao material, Athauda e sua equipe o utilizaram para obter um material anti-chama.

[0004] Outros processos, os quais são citados abaixo, utilizam duas ou mais etapas para a síntese e tratamento do material. Em alguns, ainda há necessidade de pré-tratamentos e/ou etapas adicionais para que processo de tratamento seja efetivo.

[0005] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0006] O documento de patente WO2001006054 A1 de data de publicação de 25 de janeiro de 2001, intitulado “Nanoparticle-based permanent treatments for textiles”, revela o uso de um polímero como invólucro do material de interesse, ou seja, o material que irá adicionar propriedade ao substrato, neste caso um têxtil. Este polímero é o agente que interage com o substrato se aderindo a ele. Na presente invenção, não há a necessidade de um agente polimérico para fazer a adesão ao substrato.

O documento de patente US20150135445 A1 de data de publicação de 21 de maio de 2015, intitulado “Fabric having ultraviolet radiation protection” revela um método de tratamento no qual o substrato é imerso em uma solução contendo nanopartículas de óxido de zinco, dióxido de silício e mais componentes poliméricos. Após esta etapa o revestimento depositado sobre o substrato necessita ser curado na temperatura de 130°C por 30min, e o processo é repetido até quatro vezes. A patente, acima, descrita trata-se de um recobrimento no qual as nanopartículas são aderidas ao substrato devido ao auxílio do polímero. Enquanto que no invento pleiteado a nucleação das nanopartículas tanto na superfície quanto em microporos ocorre por um meio de síntese diferente não havendo necessidade de auxílio polimérico.

[0007] O documento de patente CN106243786A de data de publicação de 29 de julho de 2016, intitulado “Simple and efficient preparation method of fabric ultraviolet resistant coating” revela um método de síntese de nanopartículas de

para substratos fibrosos, composto por duas etapas: semeadura e crescimento. Na etapa de semeadura o substrato é imerso em uma solução contendo cloreto de zinco e etanol, que são agentes precursores, com agitação por ultrassom. No crescimento, o substrato fibroso é imerso em solução aquecida (70° a 90°C) contendo um sal de zinco e hidróxido de sódio, e agitado em ultrassom. Posteriormente, o substrato é seco a temperatura ambiente. Esta patente possui a síntese *in-situ* de nanopartículas realizada pelo aquecimento da solução a ~90° isso faz com que haja um grande volume de líquido ser aquecido, tendo um maior desperdício de energia neste processo. Após ambas as etapas o tecido necessita ser conduzido para a fase de secagem. Na presente invenção pleiteada a síntese ocorre em uma etapa diferente da referida nesse documento e não há necessidade de aquecimento da solução.

[0008] O documento de patente CN101012621A de data de publicação de 08 de agosto de 2008, intitulado "Preparation method of zinc oxide nano-rod film on fibre product" revela um processo de síntese de nanopartículas sobre fibras, composto pelas etapas: semeadura e crescimento. Nesta patente um sal é dissolvido em um solvente orgânico, no qual as fibras são imersas, e aos poucos um álcali é adicionado à solução, com intuito de formar nanopartículas sementes para o posterior crescimento das mesmas. Nesta primeira etapa, a solução é agitada mecanicamente e aquecida a aproximadamente 100°C. Posteriormente, as fibras são imersas em uma nova solução, aquecida na temperatura máxima de 170°C, contendo um sal. Esta reação é realizada em recipiente fechado. Ao final do processo o substrato é conduzido para a fase de secagem. No invento proposto não há a necessidade de aquecimento da solução ou recipiente fechado. A síntese das nanopartículas ocorre durante uma etapa recorrente ao final de todos os processos descritos, diferenciando-se do documento de patente em questão.

[0009] O documento de patente CN102691205A de data de publicação de 26 de setembro de 2012 revela um método, dividido em três etapas, para impregnação de nanopartículas em substrato de algodão. Na primeira etapa

ocorre um pré-tratamento do substrato algodão em uma solução aquecida, contendo hidróxido de sódio. A segunda etapa trata-se da impregnação da solução precursora do óxido de metal, realizada em ultrassom por 3h, seguida de um aquecimento em autoclave (60°C a 100°C) para que ocorra a síntese do óxido de metal. Por fim, o substrato de algodão é novamente impregnado por um período de 6 a 10h, após o término da síntese o material é seco. A presente invenção propõe um processo no qual não há necessidade de pré-tratamento dos substratos nem há necessidade de equipamentos como ultrassom e autoclave.

[0010] O documento de patente CN106835673A de data de publicação de 13 de junho de 2017 “Ultraviolet-resistance of zinc oxide a method of preparation a fiber silk composite”. O método proposto por este invento promove a funcionalização, para absorção de raios ultravioleta, de um substrato de seda. Neste método o substrato é pré-tratado, com o objetivo de reduzir a cristalinidade do substrato, e posteriormente imerso em duas soluções. A primeira trata-se de uma solução de íons de zinco e a segunda contém uma base como fonte de hidroxila (alcalina). Ao final do processo o substrato é submetido a um tratamento térmico. A reação entre os íons de zinco, adsorvidos no substrato, e os álcalis, juntamente com o aquecimento fornecem o meio necessário para a síntese em solução. Na invenção requerida neste relatório é o têxtil não necessita de tratamento prévio e faz uso de apenas uma solução precursora, que contenha os reagentes necessários para a formação do óxido metálico e para que a síntese não ocorra na fase de solução como no dito documento.

[0011] O documento de patente CN101748596B de data de publicação de 23 de junho de 2010 revela um método obtenção de um substrato têxtil super-hidrofóbico, baseado no crescimento de nanoestruturas sobre o mesmo. Neste processo o substrato é imerso em uma solução aquecida com hidróxido de lítio, sal de um metal e etanol pelo período de 3 horas. Posteriormente, o substrato é colocado em solução aquosa com os agentes hexametilenoeteramina e um sal

de metal. O processo de síntese das nanoestruturas é realizado pelo aquecimento da solução a aproximadamente a 100°C, por 3h. Totalizando mais de 6 horas de tratamento do substrato. No presente invento requerido há uma otimização do tempo de tratamento, visto que a impregnação de nanopartículas ocorre de outra forma, mais rapidamente e enquanto que a síntese das nanoestruturas ocorre durante a etapa final do processo.

[0012] O documento de patente CN106243786A de data de publicação de 21 de dezembro de 2016, intitulado “Simple and efficient preparation method of fabric ultravioleta resistant coating” revela de um método de revestimento de substratos porosos, para obtenção de materiais com proteção ultravioleta. Neste processo o substrato poroso é imerso em uma primeira solução, alcoólica, contendo cloreto de sódio. Posteriormente, o excesso de reagente é removido, por lavagem, e o substrato poroso é seco. O substrato é novamente imerso em solução, desta vez aquosa, contendo sal do metal e hidróxido de sódio. Esta solução é aquecida, até evaporação completa da água, obtendo-se um substrato revestido com óxido do metal. O processo é finalizado com a lavagem e secagem do substrato poroso. O invento proposto neste pedido não necessita de tratamento prévio, e a síntese do óxido ocorre durante um único processo rápido, agilizando e reduzindo os custos do processo, visto que não ocorre aquecimento da solução.

[0013] O documento de patente US4199322A de data de publicação de 22 de abril de 1980, intitulado “Antibacterial textile finishes utilizing zinc acetate and hydrogen peroxide” revela um processo de acabamentos para substratos têxteis, baseado na produção de complexos de peróxido. No processo um substrato têxtil é imerso em solução aquosa contendo acetato do metal, peróxido de hidrogênio e ácido acético. Posteriormente, o substrato é removido da solução e seco por aquecimento, volatilizando o ácido acético. A temperatura, também, converte o acetato do metal e o peróxido de hidrogênio em complexos de peróxido. Tanto os agentes precursores quanto os produtos formados nas reações são diferentes. A patente citada faz uso de reagentes

específicos e não possui controle dos complexos formados pela reação. Enquanto que a presente invenção faz uso de uma fonte de íons de metal e um químico, ativado termicamente, que possibilita a formação de óxido do metal. Como resultado do processo requerido, o produto formado pela reação trata-se de óxido de elevada pureza.

[0014] O documento de patente EP2440702A2 de data de publicação de 18 de abril de 2012, intitulado “Antimicrobial textiles comprising peroxide” revela um tratamento de substratos têxteis a fim de fornecer aos mesmos propriedades antimicrobiótica. O método trata-se da imersão de um substrato em uma solução aquosa composta por um hidróxido e/ou sal de metal, magnésio ou zircônio. Na sequência, o substrato é imerso em outra solução, contendo peróxido de hidrogênio. Para finalizar o substrato é seco por aquecimento e o processo repetido. Os agentes precursores, desta patente, formam uma reação na qual os produtos são complexos de peróxidos e outros compostos químicos. Enquanto na patente do presente pedido os agentes precursores formam uma reação na qual tem-se a formação de outro produto de elevada pureza.

[0015] O documento de patente ES2612907 de data de publicação de 19 de maio de 2009, intitulado “Recubrimiento sonoquímico de textiles com nanopartículas de óxidos metálicos para tecidos antimicrobianos” revela o uso de ultrassom para a impregnação de nanopartículas de óxidos metálicos em substratos têxteis. Neste método o substrato têxtil é imerso em uma solução contendo um sal metálico, água e álcool. Na sequência um amoníaco é acrescido a solução. Posteriormente, ao ser submetida ao ultrassom ocorre a síntese do óxido metálico sobre o substrato. Esta patente difere-se do invento aqui proposto devido ao processo de síntese da patente citada ocorrer no substrato imerso em solução submetida a ultrassom. No presente pedido de patente, o processo de síntese é realizado de forma e temperatura diferente. Não havendo necessidade de tratamento por ultrassom em nenhuma etapa do processo.

[0016] O documento de patente US20130104315A1 de data de publicação de

02 de maio de 2013, intitulado “Ecological Fabric Having Ultraviolet Radiation Protection” revela a incorporação da propriedade de proteção ultravioleta em substratos porosos. Para isso, o substrato é submetido a um pré-tratamento de fosforilação no qual é imerso em uma solução contendo ácido fosfórico ou derivados deste. O substrato é, posteriormente, seco por aquecimento e imerso em uma nova solução contendo íons de um metal. Após um período de interação entre a solução e o substrato, uma base é adicionada a solução formando uma suspensão de nanopartículas de óxido do metal, no qual o substrato é mantido por 2h. No invento aqui pleiteado o substrato poroso não necessita de tratamento prévio e o processo de síntese de nanopartículas do óxido é realizado durante outra etapa.

[0017] O documento de patente CN1912229A de data de publicação de 14 de fevereiro de 2007, intitulado “UV light screen agent for use to fabric finishing”, revela uma solução aquosa para ser aplicada como acabamento sobre substratos porosos. A solução é composta por agentes bloqueadores UV, agentes estabilizantes, água e etanol. Neste invento a solução, contendo o agente de bloqueio UV já sintetizado, é utilizada para impregnação de um substrato poroso. Enquanto que na presente invenção o processo de síntese ocorre diretamente sobre o substrato poroso. Além disso, a patente citada utiliza como agente bloqueador dióxido de titânio e a patente pleiteada utiliza outro óxido.

[0018] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

[0019] Os métodos citados nos antecedentes têm sido bastante utilizados para a fabricação de nanopartículas de óxido de zinco. Estes processos permitirem o uso de uma grande variedade de substratos porosos como fibras, tecidos,

papel, cordas, artigos para casa, colchões, artigos automobilísticos, materiais hospitalares/ farmacêuticos, entre outros.

[0020] Os processos de tratamento de substratos porosos realizados em meio líquido necessitam de uma etapa de secagem, geralmente, feita por aquecimento. Esta etapa acaba sendo subutilizada, pois o aquecimento pode fornecer a energia necessária para o processo de síntese *in-situ*. Na maioria dos processos existentes as sínteses *in-situ* são realizadas por aquecimento da solução precursora. Isto torna bastante dispendioso o processo devido ao grande gasto energético para aquecer o tecido imerso na solução.

[0021] Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir de um novo processo de síntese *in-situ* de nanopartículas em substratos porosos.

[0022] Os principais problemas solucionados por este invento estão relacionados à eficiência energética, tratamento de efluentes e a eficiência na deposição de nanopartículas. O processo da presente invenção permite sintetizar nanopartículas *in-situ* apenas onde é necessário (no interior dos poros e na superfície dos substratos), evitando o desperdício de recursos como materiais e energia, e a necessidade de tratamento dos efluentes gerados. Além disso, como ele ocorre durante a etapa de secagem, há o aproveitamento da energia desta etapa, não sendo necessário despendê-la em uma etapa separada.

[0023] A presente invenção apresenta como primeiro objeto, o processo de impregnação de nanopartículas em substrato poroso que compreende as etapas de:

- a) Imersão de um substrato poroso em solução de impregnação;
- b) Remoção do substrato da solução e retirada do excesso da solução do substrato;
- c) Secagem do substrato obtido em b) por aquecimento.

[0024] A presente invenção apresenta como segundo objeto, o substrato poroso impregnado com nanopartículas obtido conforme o processo de

impregnação sendo que o substrato poroso é fio, fibra, tecido espuma ou combinação dos mesmos selecionados do grupo consistindo de algodão, viscose, nylon ou uma combinação dos mesmos e a nanopartícula é selecionada do grupo consistindo de nanoplaca, nanobastão, nanoestrutura formada a partir de óxidos metálicos, ou combinação dos mesmos, em que os óxidos metálicos são selecionados entre ZnO, AgO ou TiO₂.

[0025] A presente invenção apresenta como terceiro objeto, o uso do substrato poroso impregnado com nanopartículas para o aumento da resistência ao entrelaçamento de fios e aumento da resistência ao rasgo das fibras de tecidos.

[0026] A presente invenção apresenta como quarto objeto, o uso do substrato poroso impregnado com nanopartículas na produção de materiais hospitalares, de higiene pessoal ou de materiais têxteis.

[0027] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0028] São apresentadas as seguintes figuras:

[0029] A figura 1 mostra como o processo pode ser realizado em ambiente industrial, sendo facilmente aplicado às empresas. Infere-se pela figura que o substrato pode ser imerso de modo contínuo na solução, otimizando o tempo na fase de impregnação da fibra. O processo de secagem, que é a força motriz para síntese e para o crescimento das nanoestruturas, pode ocorrer, por exemplo, por meio de rolos de aquecimento gradual, possibilitando a formação de nanocristais.

[0030] A figura 2 mostra um difratograma dos nanocristais formados na síntese *in-situ*. De acordo com os dados obtidos pela análise os picos de difração em 2θ de 31,55°, 34,24°, 36,03°, 47,27°, 56,33°, 62,70°, 66,20° e 68,88°, são característicos de óxido de zinco (ZnO), a base de dados que confirma este resultado trata-se do PDF 36-1451.

[0031] A figura 3 mostra a Microscopia Eletrônica de Varredura de uma fibra de algodão tratada pelo método desenvolvido. Infere-se pela imagem que as nanopartículas de ZnO foram sintetizadas e crescidas diretamente na/sobre a fibra, e que as mesmas apresentam nanoestrutura hexagonal, característica da fase wurtzita do ZnO. Uma fibra não tratada apresenta superfície limpa sem a presença dos pontos de ZnO nucleados, que aparecem na cor branca.

Descrição Detalhada da Invenção

[0032] A presente invenção trata-se de um processo de síntese, no qual um substrato poroso, impregnado com solução contendo agentes precursores de óxido de metálico, como o ZnO, é seco por aquecimento em condições que propiciam a síntese *in-situ* de nanopartículas.

[0033] Devido as suas características o óxido de zinco pode adicionar aos substratos porosos propriedades como ação antibacteriana, proteção contra a radiação UV, proteção anti-chamas, etc. O método de síntese *in-situ* desenvolvido é de fácil implementação industrial, podendo ser efetuado de modo contínuo. A impregnação de nanopartículas de óxido de zinco em materiais porosos agrega a esta resistência e novas propriedades ao substrato poroso. O invento agiliza o processo de síntese e impregnação do substrato poroso e não necessita de equipamentos de alto custo, podendo ser aplicado em uma gama bastante diversificada de produtos.

[0034] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta o processo de impregnação de nanopartículas em substrato poroso que compreende as etapas de:

- a) Imersão de um substrato poroso em solução de impregnação;
- b) Remoção do substrato da solução e retirada do excesso da solução do substrato;
- c) Secagem do substrato obtido em b) por aquecimento.

[0035] Em uma concretização do processo, o substrato poroso é fio, fibra, tecido, espuma ou uma combinação dos mesmos selecionados do grupo

consistindo de algodão, viscose, nylon ou uma combinação dos mesmos, em que a composição do substrato pode ser natural, sintética ou de folhas celulósicas.

[0036] Em uma concretização do processo, a solução de impregnação compreende os agentes precursores da nanopartícula desejada.

[0037] Em uma concretização do processo, a nanopartícula selecionada do grupo consistindo de nanoplaca, nanobastão nanoestrutura formada a partir de óxidos metálicos, ou combinação das mesmas, em que os óxidos metálicos são selecionados entre ZnO, AgO ou TiO₂.

[0038] Em uma concretização do processo, os agentes precursores da nanopartícula de ZnO são selecionados entre nitrato de zinco (Zn (NO₃)₂ 6H₂O) e hexametilenotetramina (HMTA - C₆H₁₂N₄), os agentes precursores da nanopartícula de AgO são selecionados entre nitrato de prata, boroidreto de sódio e o agente precursor da nanopartícula de TiO₂ é tetracloreto de titânio.

[0039] Em uma concretização do processo, o tempo de imersão do substrato poroso em solução de impregnação na etapa a) é dependente da amostra e varia entre 5 minutos e 48 horas.

[0040] Em uma concretização do processo, a temperatura de secagem na etapa c) depende do solvente utilizado e varia de 40°C até ponto de ebulição do solvente e o solvente é selecionado entre acetona, etanol ou álcool isopropílico ou uma combinação destes.

[0041] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta o substrato poroso impregnado com nanopartículas obtido conforme o processo de impregnação sendo que o substrato poroso é ser fio, fibra, tecido espuma ou combinação dos mesmos selecionados do grupo consistindo de algodão, viscose, nylon ou uma combinação dos mesmos e pela nanopartícula ser selecionada do grupo consistindo de nanoplaca, nanobastão, nanoestrutura formada a partir de óxidos metálicos, ou combinação dos mesmos, em que os óxidos metálicos são selecionados entre ZnO, AgO ou TiO₂.

[0042] Em uma concretização, do substrato poroso impregnado com

nanopartículas o substrato poroso é tecido de algodão e as nanopartículas são de óxido de Zinco.

[0043] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o uso do substrato poroso impregnado com nanopartículas para o aumento da resistência ao entrelaçamento de fios e aumento da resistência ao rasgo das fibras de tecidos.

[0044] Em uma concretização do uso, os ditos tecidos são tecidos para proteção balística ou blindagem.

[0045] Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso do substrato poroso impregnado com nanopartículas, conforme definido no terceiro objeto, na produção de materiais hospitalares, de higiene pessoal ou de materiais têxteis.

[0046] Em uma concretização, o uso pode ser na produção de materiais hospitalares como gazes, compressas e ataduras ou materiais de higiene pessoal como papeis toalhas, fraldas e absorventes ou qualquer material que se deseje proporcionar a atividade antibacteriana.

[0047] Em uma concretização, o uso pode ser na produção de materiais têxteis como roupas em geral, roupas de banho, uniformes, roupas esportivas ou qualquer material que se deseje proporcionar a absorção da radiação UV.

Definições de termos

[0048] O termo “Impregnado” utilizado aqui deve ser entendido como substratos porosos que se tornam absorvidos, saturados, cheios ou embebidos após a imersão em solução contendo agentes precursores de óxido de zinco.

[0049] O termo “Saturação do substrato” aqui utilizado, deve ser entendido como a não ocorrência de variação do peso do substrato quando imerso em solução. A saturação do substrato ocorre através da imersão do mesmo em solução contendo os agentes precursores das nanopartículas.

[0050] O diferencial deste invento trata-se da saturação do substrato poroso em meio líquido e do uso da secagem por temperatura como etapa essencial para o processo de síntese *in-situ* de nanopartículas de óxido de zinco. Além

disso, a tecnologia desenvolvida propicia a nucleação dos nanocristais dentro dos microporos dos substratos e na superfície. Geralmente, nos processos de tratamento de materiais as sínteses de nanocristais são realizadas em meio líquido, pelo aquecimento da solução, formando apenas um recobrimento sobre o material tratado. O gasto energético para o aquecimento do material e o seu meio de tratamento é bastante elevado quando comparada com a tecnologia desenvolvida.

[0051] O presente invento também possibilita fazer uso de qualquer tipo solução precursora. Desde que esta trate da união entre um sal metálico e uma fonte que permita a precipitação do óxido, ativada por temperatura, garantindo o controle do produto gerado e sua pureza. O processo ocorre a baixas temperaturas não gerando danos ao material poroso utilizado como substrato. Este método viabiliza um processo simples e ágil no qual se há um controle rígido do produto formado. Destacamos como principais vantagens deste invento:

[0052] Não há necessidade de tratamentos prévios ao substrato poroso;

[0053] A síntese do óxido de metálico, como o óxido de zinco, ocorre diretamente sobre o substrato de interesse, eliminando a necessidade de uma etapa de tratamento de efluentes;

[0054] A concentração de óxido de zinco nanométrico no substrato é facilmente controlada pela técnica, apenas controlando o tempo de imersão do substrato poroso e/ou a concentração da solução;

[0055] O produto formado na síntese *in-situ* trata-se de óxido de zinco com alto grau de pureza;

[0056] A técnica utiliza-se do aquecimento da secagem para síntese de nanopartículas reduzindo o número de etapas do processo e o consumo de energia;

[0057] O processo permite, se houver interesse, posteriores tratamentos ao substrato poroso;

[0058] O subproduto do processo trata-se óxido de zinco nanométrico, material

não tóxico, que pode ser facilmente comercializado.

[0059] O volume de efluente gerado é mínimo, pois a solução é absorvida pelo substrato e posteriormente o solvente (tipicamente água) é evaporada durante a secagem.

[0060] O método de síntese *in-situ* desenvolvido é de fácil implementação industrial podendo o seu processo ser efetuado de modo contínuo. Os substratos porosos produzidos a partir desta técnica adquirem novas propriedades e, com isso, novas aplicações.

[0061] No campo do vestuário os produtos manufaturados tratados por este método podem ser aplicados em roupas de banho com proteção UV, equipamentos de proteção individual como uniformes de agentes com atuação em área externa, roupas de uso diário evitando maior exposição à radiação UV e vestimentas com propriedade anti-odor, tendo grande mercado em vestuário esportivo.

[0062] Além desta aplicação em potencial, os produtos gerados por esta técnica podem ser desenvolvidos tendo como foco ambientes hospitalares. Este tipo de produto é concebido para reduzir as taxas de infecções nosocomiais, auxiliar no processo de recuperação de pacientes transplantados, melhorar a qualidade de vida das pessoas com imunodeficiências, minimizar a contaminação em blocos cirúrgicos, entre outros.

[0063] Os produtos confeccionados a partir de substratos porosos impregnados com óxido de zinco tem um amplo mercado aplicações como roupas, colchões, materiais hospitalares/ farmacêuticos, entre outros.

[0064] No setor de confecções a empresa Mazzi Indústria Têxtil Ltda abrange toda a cadeia produtiva de tecidos, tratando desde a fibra até o produto acabado. Devido à tecnologia desenvolvida neste invento ser um processo simples e de fácil implementação pode haver interesse desta empresa em incorporar a invenção em sua linha de produção, tornando seus produtos funcionais.

[0065] Na área voltada para materiais hospitalares a Biotêxtil Indústria e

Comércio LTDA confecciona produtos de algodão, como gaze, compressas, ataduras, etc., que podem ser melhorados pela adição de um agente antibacteriano, como o óxido de zinco. Por isso, o invento desenvolvido, também, pode ser de interesse para esta empresa tendo em vista uma grande melhoria na qualidade de seus produtos.

[0066] Tendo como foco a higiene em ambientes públicos, como shoppings, o uso de papéis toalhas mostra-se mais eficaz do que os secadores de mãos, na redução de contaminações bacterianas. No entanto, com a impregnação de óxido de zinco em papéis toalha, fazendo uso do invento desenvolvido, obtém-se papéis toalha com proteção antibacteriana minimizando ainda mais o risco de contaminação. Empresas que fabricam papéis toalha como Bella Toalha Indústria e Comércio Eirelli – EPP e Biopel Indústria e Comercio de Papéis e Artefatos Ltda podem ter interesse na invenção tendo em vista sua fácil implementação e baixo custo em relação ao aumento da qualidade dos produtos que estas empresas oferecem.

[0067] Quando se trata de higiene pessoal o invento pode ser utilizado para o tratamento de fraldas e absorventes, principalmente, na camada que fica em contato com a pele evitando assaduras e a proliferação de fungos e bactérias. Entre as empresas que podem mostrar interesse em aplicar o invento desenvolvido em produção destacam-se a Johnson & Johnson do Brasil Indústria e Comércio de Produtos para Saúde Ltda e Kimberly-Clark Worldwide, Inc. fabricantes de faldas e absorventes descartáveis.

Exemplos

[0068] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1 - Processo *in-situ* de nanopartículas de óxido de zinco em substratos porosos

[0069] O invento refere-se à síntese *in-situ* de nanopartículas de óxido de zinco

em substratos porosos. No processo um substrato poroso é imerso, até sua saturação, em solução contendo agentes precursores de óxido de zinco, de modo que seus poros sejam completamente preenchidos pela solução. Posteriormente o substrato é seco por aquecimento em condições que propiciam a síntese *in-situ* de nanopartículas.

[0070] O processo de síntese tem seu início com a imersão do substrato poroso em solução de impregnação contendo os agentes precursores de óxido de zinco, pelo período mínimo necessário para a saturação do substrato. Posteriormente, o substrato é retirado da solução e o excesso de líquido é removido. O substrato poroso é então conduzido à secagem, realizada na faixa de temperatura, entre 40°C até ponto de ebulição do solvente utilizado, preferencialmente a 75°C (Figura 1). Durante a secagem se inicia a formação de nanocristais de óxido de zinco. Os nanocristais tendem a se formar em maior quantidade nas dentro dos poros do substrato.

[0071] Em uma concretização esse processo é realizado com amostras de tecido de algodão. As amostras de tecido são imersas em solução equimolar contendo os precursores nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca Sigma-Aldrich) e hexametilmetilenotetramina (HMTA - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, marca Dinâmica 100-97-0).

[0072] Estudos prévios com as concentrações de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ foram realizados para determinar a concentração ideal da solução de impregnação. Com o objetivo de se obter a maior estabilidade da solução e o maior teor de ZnO impregnado as amostras, optou-se por utilizar a solução de concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pois esta por apresentou a maior concentração de reagentes e maior estabilidade, dentro das condições do nosso laboratório. Essa concentração não é dependente do tipo de amostra.

[0073] Para estabelecer o período no qual as amostras de algodão permaneceriam em solução, avaliou-se o tempo de absorção das mesmas. O ensaio de absorção é baseado no princípio de Arquimedes. Um recipiente com

solução é colocado com auxílio de um suporte sobre uma balança analítica de precisão. Posteriormente, após os dados da balança estarem estabilizados o tecido é imerso na solução e a variação de dados registrados pela balança. O ensaio somente é finalizado quando os dados registrados pela balança voltam a ficar estáveis, sem variações.

[0074] O ensaio de absorção determinou qual seria a duração dos ciclos de impregnação. No caso do tecido de algodão, a fim de garantir a total saturação da amostra, estimou-se um tempo de ~35 min, por se tratar de um material natural que pode apresentar pequenas variações em sua taxa de absorção. Após o período estimado de impregnação, as amostras foram removidas da solução e secas utilizando uma chapa aquecida na temperatura de 75°C. Quando se faz uso de temperaturas próximas ao ponto de evaporação do solvente, neste caso a água (100°C), as nanoestruturas formam-se de modo semelhante à nanofolhas.

[0075] A técnica resulta na criação de substratos porosos com propriedades inovadoras. Em tecidos de fibra de algodão, por exemplo, foi observado um aumento da capacidade de absorção de radiação UV-A de 69% para 89%, enquanto que, na faixa UV-B a absorção subiu de 80% para 87%.

[0076] Análises realizadas em difração de raios X (DRX) e em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentadas abaixo, evidenciam que o produto final desta síntese consiste em nanopartículas do óxido de zinco. A presença de óxido de zinco com alto teor de pureza é detectada pelo difratograma, apresentado na Figura 2. Os picos de difração mostram a cristalização deste óxido na fase wurtzita. A imagem obtida em microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) torna mais evidente a presença do óxido de zinco na fase wurtzita, pois as nanopartículas formadas sobre a fibra de algodão apresentam estrutura hexagonal característica desta fase. Observa-se ainda, a partir desta técnica, que as nanopartículas detectadas são nanométricas e apresentam diâmetro médio entre ~ 100 e 200 nm.

Exemplo 2 – Teste de proteção UV

[0077] Dentre as possíveis propriedades adicionadas aos materiais pelo uso do óxido de zinco, as de maior interesse e necessidade, são as atividades de caráter protetivo como proteção UV e ação antibacteriana.

[0078] Para o cálculo do Fator de Proteção, utilizou-se uma média entre as leituras de transmitância espectral de três pontos de análise de uma mesma amostra. Nessas três medidas, a luz atinge a amostra em incidência normal (luz incidindo a 90º com respeito à superfície da amostra). A cada ponto medido, a amostra foi rotacionada por um ângulo de 45º com respeito à orientação do feixe de luz incidente, ou seja, na medida do primeiro ponto considera-se como posição 0º, depois a amostra sofreu uma rotação de 45º (ponto 2) e finalmente mais uma rotação de 45º (ponto 3). A equação 1 foi utilizada para o cálculo do Fator de Proteção.

$$UPF = \frac{\sum_{280nm}^{400nm} E\lambda \times S\lambda \times \Delta\lambda}{\sum_{280nm}^{400nm} E\lambda \times S\lambda \times T\lambda \times \Delta\lambda}$$

Equação 1

Onde:

$E\lambda$ = Eficiência espectral eritemática relativa (Tabela 1)

$S\lambda$ = Distribuição espectral da radiação (Tabela 2)

$T\lambda$ = Transmissão espectral do têxtil

$\Delta\lambda$ = Amplitude da faixa em nm

λ = Comprimento de onda em nm

Tabela 1 - Tabela de Função de Eficácia Eritemal Relativa ($E\lambda$)

Nm	Resposta	Nm	Resposta	Nm	resposta
280	1.00e+00	320	8,55e03	360	4,84e04
282	1.00e+00	322	5,55e03	362	4,52e04
284	1.00e+00	324	3,60e03	364	4,22e04
286	1.00e+00	326	2,33e03	366	3,94e04
288	1.00e+00	328	1,51e03	368	3,67e04
290	1.00e+00	330	1,36e03	370	3,43e04
292	1.00e+00	332	1,27e03	372	3,20e04

294	1.00e+00	334	1,19e03	374	2,99e04
296	1.00e+00	336	1,11e03	376	2,79e04
298	1.00e+00	338	1,04e03	378	2,60e04
300	6,49e-01	340	9,66e-04	380	2,43e-04
302	4,21e-01	342	9,02e-04	382	2,26e-04
304	2,73e-01	344	8,41e-04	384	2,11e-04
306	1,77e-01	346	7,85e-04	386	1,97e-04
308	1,15e-01	348	7,33e-04	388	1,84e-04
310	7,45e-02	350	6,84e-04	390	1,72e-04
312	4,83e-02	352	6,38e-04	392	1,60e-04
314	3,13e-02	354	5,96e-04	394	1,50e-04
316	2,03e-02	356	5,56e-04	396	1,40e-04
318	1,32e-02	358	5,19e-04	398	1,30e-04
				400	1,22e-04

Fonte: AATCC Test Method 183-2004 - Transmittance or Blocking of erythemally Weighted Ultraviolet Radiation through Fabrics.

Tabela 2 - Irradiação do espectro solar ao meio dia, 3 de julho, luz solar, Albuquerque, NM

Nm	Resposta	Nm	Resposta	Nm	resposta
280	4,12e-11	320	3,14e-05	360	5,64e-05
282	2,37e-11	322	3,32e-05	362	6,00e-05
284	3,14e-11	324	3,61e-05	364	6,48e-05
286	4,06e-11	326	4,45e-05	366	7,18e-05
288	6,47e-11	328	5,05e-05	368	7,62e-05
290	3,09e-10	330	5,32e-05	370	7,66e-05
292	2,85e-09	332	5,33e-05	372	7,50e-05
294	2,92e-08	334	5,23e-05	374	6,61e-05
296	1,28e-07	336	5,04e-05	376	6,66e-05
298	3,37e-07	338	4,99e-05	378	7,46e-05
300	8,64e-07	340	5,39e-05	380	7,54e-05
302	2,36e-06	342	5,59e-05	382	6,42e-05
304	4,35e-06	344	5,35e-05	384	5,85e-05
306	7,19e-06	346	5,34e-05	386	6,26e-05
308	9,68e-06	348	5,37e-05	388	6,72e-05
310	1,34e-05	350	5,59e-05	390	7,57e-05
312	1,75e-05	352	5,89e-05	392	7,16e-05
314	2,13e-05	354	6,13e-05	394	6,55e-05
316	2,43e-05	356	6,06e-05	396	6,81e-05
318	2,79e-05	358	5,38e-05	398	8,01e-05
				400	1,01e-04

Fonte: AATCC Test Method 183-2004 - Transmittance or Blocking of erythemally Weighted Ultraviolet Radiation through Fabrics.

[0079] De acordo com os dados obtidos após o cálculo do Fator de Proteção Contra a Radiação Ultravioleta (UPF), as amostras tratadas pelo método desenvolvido apresentam aumento no seu percentual de absorção UVA e UVB. Os resultados mostram que um tecido de algodão não impregnado com ZnO possui um percentual de absorção de UVA de 70% e de UVB de 79% enquanto que um tecido tratado apresenta um percentual de 95,5% e 89%, respectivamente. Estes dados fazem com que o Fator do tecido de algodão contra a radiação UV dobre o seu valor de absorção. Os estudos também mostram que quando o tecido é exposto ao procedimento desenvolvido mais de uma vez os resultados obtidos podem ser ainda melhorados.

[0080] A presente invenção propicia a adição destas propriedades em substratos porosos já utilizados comercialmente, podendo ser aplicado em:

[0081] Se tratando de cuidados com a saúde, os substratos impregnados com óxido de zinco podem ser utilizados em materiais hospitalares, atuando para minimizar os casos de infecções nosocomiais;

[0082] Tratamentos de vestuário, utilizados como EPI, de trabalhadores que atuam em área externa com intuito de reduzir os riscos de problemas de pele, como queimaduras e câncer;

[0083] A tecnologia é facilmente incorporada à cadeia produtiva, sendo um processo simples e de baixo custo de implementação.

Exemplo 3 – Testes de resistência ao entrelaçamento dos fios e /ou resistência ao rasgo das fibras.

[0084] O tratamento de substratos porosos, como materiais tecidos, impregnando com nanopartículas promove o aumento da resistência ao entrelaçamento dos fios e /ou resistência ao rasgo das fibras.

[0085] Em uma concretização o uso pode ser no tratamento de tecidos para proteção balística ou blindagem, como kevlar, tecidos de poliéster e/ou qualquer material que se deseje aumentar a resistência entre o entrelaçamento dos fios e/ou resistência ao rasgo, seja pelo tipo de uso a que ele está sujeito, seja por esforço ou força durante o uso ou, mesmo, por rompimento causado

por objeto pontiagudo.

[0086] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

Reivindicações

1. Processo de impregnação de nanopartículas em substrato poroso **caracterizado** por compreender as etapas de:

- a) Imersão de um substrato poroso em solução de impregnação;
- b) Remoção do substrato da solução e retirada do excesso da solução do substrato;
- c) Secagem do substrato obtido em b) por aquecimento.

2. Processo de impregnação de nanopartículas em substrato poroso, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo substrato poroso ser fio, fibra, tecido, espuma ou uma combinação dos mesmos selecionados do grupo consistindo de algodão, viscose, nylon ou uma combinação dos mesmos, em que a composição do substrato pode ser natural, sintética ou de folhas celulósicas.

3. Processo de impregnação de nanopartículas em substrato poroso, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela solução de impregnação compreender agentes precursores da nanopartícula.

4. Processo de impregnação de nanopartículas em substrato poroso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 3, **caracterizado** pela nanopartícula ser selecionada do grupo consistindo de nanoplaca, nanobastão nanoestrutura formada a partir de óxidos metálicos, ou combinação das mesmas, em que os óxidos metálicos são selecionados entre ZnO, AgO ou TiO₂.

5. Processo de impregnação de nanopartículas em substrato poroso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 3 ou 4, **caracterizado** pelos agentes precursores da nanopartícula de ZnO serem selecionados entre nitrato de zinco (Zn (NO₃)₂ 6H₂O) e hexametilmetilenoetetramina (HMTA - C₆H₁₂N₄), os agentes precursores da nanopartícula de AgO serem selecionados entre nitrato de prata, boridreto de sódio e o agente precursor da nanopartícula de TiO₂ ser tetracloreto de titânio.

6. Processo de impregnação de nanopartículas em substrato poroso, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo tempo de imersão do substrato poroso em solução de impregnação na etapa a) ser dependente da amostra e variar entre 5 minutos a 48 horas.

7. Processo de impregnação de nanopartículas em substrato poroso, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela temperatura da secagem na etapa c) ser entre 40°C até ponto de ebulição do solvente utilizado.

8. Substrato poroso impregnado com nanopartículas obtido conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo substrato poroso ser fio, fibra, tecido espuma ou combinação dos mesmos selecionados do grupo consistindo de algodão, viscose, nylon ou uma combinação dos mesmos e pela nanopartícula ser selecionada do grupo consistindo de nanoplaca, nanobastão, nanoestrutura formada a partir de óxidos metálicos, ou combinação dos mesmos, em que os óxidos metálicos são selecionados entre ZnO, AgO ou TiO₂.

9. Substrato poroso impregnado com nanopartículas de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo substrato poroso ser tecido de algodão e pelas nanopartículas serem de óxido de Zinco.

10. Uso do substrato poroso impregnado com nanopartículas, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 9, **caracterizado** por ser para o aumento da resistência ao entrelaçamento de fios e aumento da resistência ao rasgo das fibras de tecidos.

11. Uso, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelos ditos tecidos serem tecido para proteção balística ou blindagem.

12. Uso do substrato poroso impregnado com nanopartículas conforme definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 9, **caracterizado** por ser na produção de materiais hospitalares, de higiene pessoal ou de materiais têxteis.

13. Uso do substrato poroso impregnado com nanopartículas de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** por ser na produção de materiais hospitalares como gazes, compressas e ataduras ou materiais de higiene

peçoal como papeis toalhas, fraldas e absorventes ou qualquer material que se deseje proporcionar a atividade antibacteriana.

14. Uso do substrato poroso impregnado com nanopartículas de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** por ser na produção de materiais têxteis como roupas em geral, roupas de banho, uniformes, roupas esportivas ou qualquer material que se deseje proporcionar a absorção da radiação UV.

FIGURAS

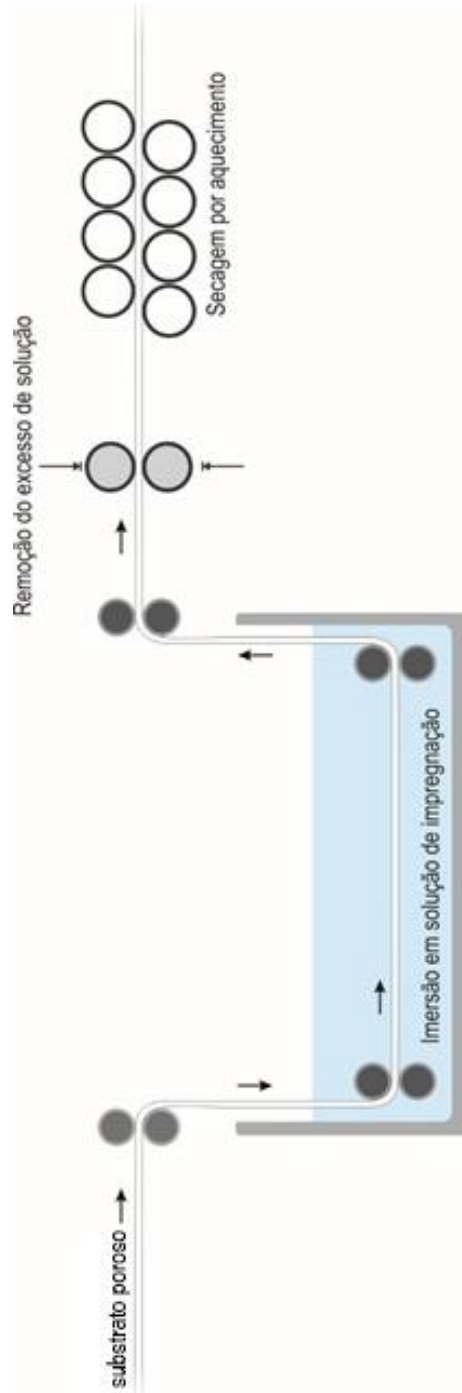


Figura 1

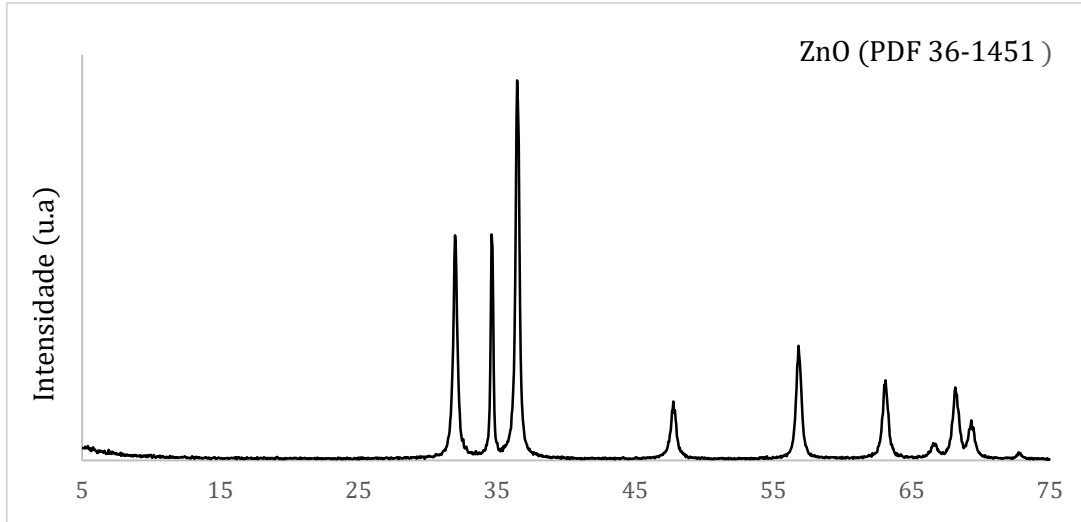


Figura 2

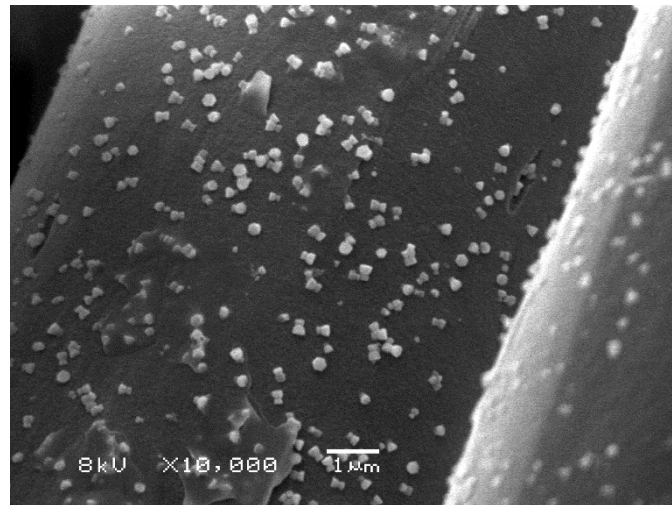


Figura 3

RESUMO**PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM SUBSTRATO POROSO, SUBSTRATO POROSO IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS E USO DO MESMO**

A presente invenção descreve um processo de síntese, no qual um substrato poroso, impregnado com solução contendo agentes precursores de óxido de zinco, é seco por aquecimento em condições que propiciam a síntese *in-situ* de nanopartículas. O método de síntese *in-situ* desenvolvido é de fácil implementação industrial, podendo ser efetuado de modo contínuo. Especificamente, a impregnação de nanopartículas de óxido de zinco em materiais porosos agrega a estas novas propriedades como, por exemplo, o aumento do fator de proteção UV. O invento agiliza o processo de síntese e impregnação do substrato poroso e não necessita de equipamentos de alto custo, podendo ser aplicado em uma gama bastante diversificada de produtos. A presente invenção se situa no campo da Química e da Engenharia.