

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DO CURSO ENGENHARIA TÊXTIL  
ENGENHARIA TÊXTIL**

**BIANCA BASTOS CARUZI**

**SÍNTESE DA ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA HKUST-1 SOBRE A  
SUPERFÍCIE DE LÃ**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

**APUCARANA**

**2017**

**BIANCA BASTOS CARUZI**

**SÍNTESE DA ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA HKUST-1 SOBRE A  
SUPERFÍCIE DE LÃ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil, da Coordenação de Engenharia Têxtil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fabricio Maestá Bezerra

Coorientador: Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés

**APUCARANA**

**2017**



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Apucarana



COENT – Coordenação do curso superior em Engenharia Têxtil

### **TERMO DE APROVAÇÃO**

**Título do Trabalho de Conclusão de Curso:**

**Síntese da estrutura metal-orgânica HKUST-1 sobre a superfície da lã**

por

**BIANCA BASTOS CARUZI**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos sete dias do mês de junho do ano de dois mil e dezessete, às onze horas, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Têxtil do curso de Engenharia Têxtil da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela banca examinadora composta pelos professores abaixo assinado. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

**PROFESSOR(A) FABRÍCIO MAESTÁ BEZERRA – ORIENTADOR**

---

**PROFESSOR (A) TAÍS LARISSA DA SILVA – EXAMINADOR(A)**

---

**PROFESSOR(A) ALESANDRO BAIL – EXAMINADOR(A)**

\*A Folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meus pais, Márcia e Lafayete, e minha irmã, Laís, por todo apoio e esforços realizados desde o início desta fase acadêmica.

Ao meu orientador, Fabricio Maestá Bezerra, e coorientador, Murilo Pereira Moisés, que ofereceram todo o suporte necessário para a realização e conclusão deste trabalho.

Aos professores Samira Mendes, Dayane Carvalho e Alessandro Martins pela ajuda na formação deste trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e Universidade Estadual de Maringá pelo espaço fornecido para a realização dos experimentos, também à DIRGRAD-Apucarana pelo apoio financeiro.

Ao meu namorado, Jeferson, e meus amigos, luki, Arissa e Thalles pelos bons momentos compartilhados ao longo de toda essa caminhada.

## RESUMO

CARUZI, Bianca Bastos. **Síntese da estrutura metal-orgânica HKUST-1 sobre a superfície de lã** 2017. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Têxtil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2017.

O acabamento têxtil pode ser realizado por métodos físicos, químicos ou biológicos. Dentre estes, os métodos químicos são utilizados quando as propriedades que se pretende adquirir não podem ser obtidas de nenhum outro modo. Este método, porém, enfrenta grandes limitações quanto às interações entre produto químico e material têxtil, principalmente quando se relaciona com a durabilidade do acabamento. A utilização de nanotecnologia na área de acabamentos vem crescendo e com isso, modificações superficiais feitas com nanoestruturas vem tomando maior espaço a fim de melhorar o desempenho do material tratado. Estruturas metal-orgânicas, ou MOFs, se apresentam como exemplo dessas nanoestruturas. As MOFs são estruturas sólidas altamente cristalinas formadas por compostos orgânicos e inorgânicos. Esses sólidos cristalinos possuem diversas aplicações, dentre elas encontram-se aplicações em catálise, liberação de fármacos e adsorção de gases. Este trabalho tem como objetivo realizar a síntese de MOFs usando cobre e ácido trimésico, diretamente na superfície de lã. Esta síntese foi realizada pelo método solvotérmico com a utilização de uma estufa laboratorial. Os materiais desenvolvidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV,) difratometria de raio-X (DRX), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), termogravimetria (TGA), análise de intensidade colorística e foram avaliados frente a realização de uma lavagem. Os resultados obtidos com a realização destas caracterizações possibilitaram verificar a presença de MOFs sobre o tecido mesmo após o teste de lavagem, indicando que é possível o desenvolvimento dessas estruturas sobre a lã.

**Palavras-chave:** Acabamento têxtil, estrutura metal-orgânica, cobre, lã

## ABSTRACT

CARUZI, Bianca Bastos. **Synthesis of metal-organic frameworks HKUST-1 on the surface of wool**. 2017. 36 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bachelor in Textile Engineering) – Federal University of Technology - Paraná. Apucarana, 2017.

The textile finishing can be performed by physical, chemical or biological methods. Among these, the chemical method is used when the required properties cannot be accomplished by any other way. However, this method faces many limitations in interactions between chemical products and textile material, mainly when is related to the durability of the finishing. The use of nanotechnology in the finishing field is increasing and, then, surface modifications using nanostructures has been taking more space in order to improve the treated material performance. Metal-organic frameworks (MOFs) are presented as an example of those nanostructures. The MOFs are highly crystalline solid structures that are composed with organic and inorganic compounds. Those crystalline solids have many applications, such as catalysis, drug delivery and gas storage. This paper aims perform the synthesis of MOFs with copper and trimesic acid directly on the textile surfaces of wool. The synthesis was carried out by the solvothermal method, using a laboratory stove. The developed materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), color analysis and were evaluated after one washing cycle. The results of the characterizations showed the presence of the MOFs over the fabric even after the washing test, indicating that is possible to develop those structures over the wool fabric.

**Key-words:** Textile finishing, metal-organic framework, copper, wool

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Cargas da lã de acordo com o pH .....	12
TABELA 2 – Métodos de síntese de estruturas metal-orgânicas .....	15
TABELA 3 – Resultados de cor antes da lavagem.....	26
TABELA 4 – Resultados de cor após a lavagem.....	26

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Estrutura helicoidal da fibra de lã.....	10
FIGURA 2 – Representação das principais ligações hipotéticas entre duas cadeias peptídicas.....	11
FIGURA 3 – Representação de grupos de Zn <sub>4</sub> O e ácido tereftálico (esquerda) e várias dessas estruturas empilhadas tridimensionalmente (direita) .....	14
FIGURA 4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das MOFs sobre o tecido antes do enxágue com ampliação de 2900x (a), ampliação de 4376x (b), ampliação de 4628x (c), ampliação de 2199x (d), ampliação de 2199x (e), ampliação de 2068x (f), ampliação de 2068x (g), ampliação de 1261x (h) e ampliação de 1253x (i) .....	21
FIGURA 5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das MOFs posterior ao enxágue sobre o tecido com ampliação de 2900x (a), ampliação de 4376x (b), ampliação de 4628x (c), ampliação de 2199x (d), ampliação de 2199x (e), ampliação de 2068x (f), ampliação de 2068x (g), ampliação de 1261x (h) e ampliação de 1253x (i) .....	22
FIGURA 6 – Verificação da morfologia octaédrica da MOF após 48 horas .....	23
FIGURA 7 – MEV da amostra 3 com tomadas em quatro pontos diferentes. ....	24
FIGURA 8 – Gráficos do EDS do espectro 1 (a) e 3 (b) da amostra antes da lavagem .....	24
Figura 9 – Gráficos do EDS do espectro 1 (a) e 2 (b) da amostra após a lavagem ..	25
FIGURA 10 – Leituras de cor das amostras 3, 6 e 9 antes (a) e depois (b) da lavagem.....	27
FIGURA 11 – Análise TGA da MOF HKUST-1.....	28
FIGURA 12 – DRX do tecido de lã sem o tratamento, da MOF HKUST-1 e das amostras 3, 6 e 9 antes de depois (L) da lavagem.....	30



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>6</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b> .....	<b>7</b>
1.1.1 Objetivo Geral .....	7
1.1.2 Objetivos Específicos.....	7
<b>1.2 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>8</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1 ESTRUTURA DAS FIBRAS DE LÃ</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2 ACABAMENTO TÊXTIL</b> .....	<b>12</b>
<b>2.3 ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS</b> .....	<b>13</b>
2.3.1 Métodos de Síntese.....	15
2.3.2 Aplicações .....	16
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1 SÍNTESE DE HKUST-1 SOBRE A LÃ</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2 CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>18</b>
3.2.1 Morfologia.....	18
3.2.2 Análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	18
3.2.3 Avaliação de cor .....	19
3.2.4 Análise termogravimétrica .....	19
3.2.5 Análise de difratometria de raios-x .....	20
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>4.1 MORFOLOGIA</b> .....	<b>21</b>
<b>4.2 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA</b> .....	<b>23</b>
<b>4.3 ANÁLISE DE INTENSIDADE COLORÍSTICA</b> .....	<b>25</b>
<b>4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</b> .....	<b>27</b>
<b>4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X</b> .....	<b>28</b>
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>31</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>32</b>
<b>7 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>33</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A estrutura química das fibras determina algumas das propriedades que elas naturalmente apresentam. A fim de melhorar e acrescentar novos atributos, essas fibras passam por um processo de acabamento, podendo este ser físico, químico ou biológico. O acabamento químico, normalmente, é utilizado para obter características que seriam impossíveis de serem alcançadas de qualquer outro modo, sendo a técnica mais apropriada deve ser escolhida de acordo com cada tipo de fibra (LAVADO, 2012).

A utilização de nanotecnologia para acabamentos vem crescendo na área têxtil, gerando superfícies com novas propriedades e funcionalizando o artigo tratado (GULRAJANI e GUPTA, 2011). Um exemplo de funcionalização, é a utilização de redes metal-orgânicas como acabamento em superfícies poliméricas (CENTRONE *et al.*, 2010).

De acordo com Roswell e Yaghi (2014), redes metal-orgânicas, *metal organic frameworks* (MOFs), são estruturas altamente porosas, formadas por uma parte orgânica e uma parte inorgânica. Esses sólidos podem ser usados em catálise, liberação de fármacos e armazenamento de gases, sendo esta última, uma das aplicações mais promissoras. Algumas técnicas podem ser utilizadas para a fabricação de MOFs, dentre elas o método solvotérmico, um dos mais utilizados devido à criação de estruturas mais robustas.

Autores como Rodenas *et al.* (2015) e Rodríguez *et al.* (2014) utilizaram MOFs como acabamento em superfícies têxteis a fim de melhorar seu desempenho por meio de adsorção de gases e atividade bactericida, respectivamente. Sendo assim, este trabalho consiste em observar e caracterizar a formação de MOFs sobre um artigo de lã (WO).

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 *Objetivo Geral*

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar a formação de MOF de cobre, HKUST-1, na superfície de lã (WO).

### 1.1.2 *Objetivos Específicos*

Para que se possa atingir o objetivo geral apresentado, serão necessários os seguintes objetivos específicos:

- Obter o crescimento de MOFs HKUST-1 na superfície de lã;
- caracterizar as MOFs obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), difratometria de raio-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA);
- avaliar a intensidade colorística;
- avaliar o acabamento frente à lavagem.

## 1.2 Justificativa

A utilização de processos químicos para acabamentos têxteis está ganhando maior espaço, pois a aplicação de diferentes produtos garante ao substrato propriedades que não seriam possíveis de se obter por outros meios (BELLINI *et al.* 2001). Todavia, a aplicação de acabamentos, por meio desses processos, enfrenta dificuldades relacionadas às interações que ocorrem, limitando as aplicações e os produtos a serem utilizados. Outro problema associado à baixa interação com o tecido é a durabilidade que este acabamento terá sobre o artigo tratado, principalmente a respeito da quantidade de ciclo de lavagens aos quais o artigo pode ser submetido, tornando sua aplicação inviável.

Com isso, *metal-organic frameworks* (MOFs), ou seja, estruturas metal-orgânicas, aparecem como uma opção de acabamento químico, sendo aplicadas em têxteis com a finalidade de promover um acabamento funcional, podendo ser utilizadas para captura de gases devido a sua alta porosidade. As MOFs são utilizadas como substitutas de materiais adsorventes convencionais devido à sua maior capacidade de adsorção. No entanto, vários compostos possuem uma baixa estabilidade química, tornando-as inviáveis. No entanto, a síntese de MOFs com metais de transição agrega ao material uma melhor estabilidade, viabilizando seu uso (SK, BHOWAL e BISWAS, 2015).

Os autores Yu *et al.* (2016) chamam a atenção para o fato de que as MOFs, que se apresentam como nanopartículas, podem apresentar dificuldade em criar interações com os substratos têxteis tratados. Em contrapartida, os autores Pinto, Sierra-Avila e Hinstroza (2012), relatam que é possível essa interação, aplicando MOFs diretamente na superfície de um tecido de algodão.

Uma vez que se mostrou possível o crescimento dessas estruturas em têxteis, escolheu-se a MOF composta por cobre e ácido trimésico, também conhecida como HKUST-1 para ser sintetizada sobre a superfície de lã. Segundo Lin e Hsieh (2015), a MOF HKUST-1 chama atenção por poder ser sintetizada com reagentes disponíveis comercialmente e por possuir grande área específica e alta estabilidade química.

A fibra de lã foi selecionada devido à presença de grupos funcionais que podem alterar sua carga de acordo com o meio aquoso em que se encontra, ampliando a gama de produtos que podem ser aplicados à essa fibra (BURKINSHAW, 2016). Outro

motivo que justifica a escolha da fibra, foi devido à necessidade de desenvolver o acabamento sobre este material, visto que grande parte dos trabalhos de MOF sobre substratos têxteis se dá em fibras de algodão. Sendo assim, a aplicação de MOFs com base de cobre em um artigo de lã, proporcionará um acabamento de alta porosidade favorecendo diversas aplicações, como por exemplo, nas áreas de adsorção, catálise heterogênea e liberação de fármacos.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

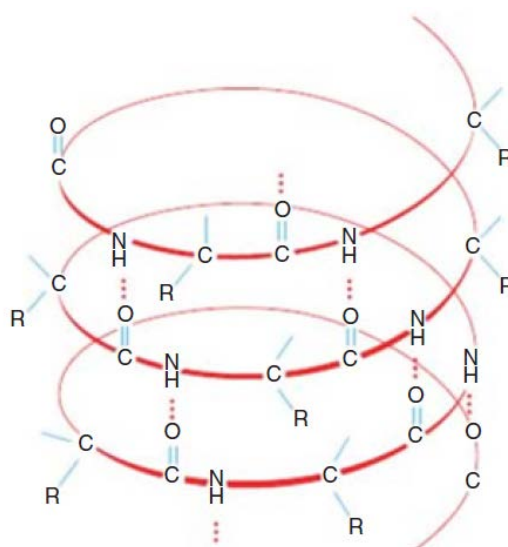
### 2.1 Estrutura das Fibras de Lã

As fibras têxteis são formadas por átomos ligados uns aos outros formando longas cadeias moleculares. Essas cadeias são formadas por meio de polimerização, processo responsável pela formação de polímeros. Como qualquer polímero, as fibras também possuem regiões amorfas e cristalinas, definindo seu grau de orientação (KADOLPH, 2010).

A autora Kadolph (2010), classifica as fibras em dois grandes grupos: naturais e químicas, sendo as fibras naturais de origem vegetal ou animal, enquanto as químicas podem ser divididas em regeneradas ou sintéticas.

Dentro da classificação de fibras animais, a mais conhecida é a lã, fibra proteica composta por queratina. As proteínas são formadas por diversos aminoácidos ligados por grupos amida ( $-NHCO-$ ), no caso de proteínas, essas ligações são denominadas ligações peptídicas. A queratina é proteína responsável pela característica higroscópica da fibra e é caracterizada pelo seu alto teor de enxofre e ligações dissulfídicas ( $-S-S-$ ), podendo ser classificada em  $\alpha$ - e  $\beta$ -queratina. A  $\alpha$ -queratina é que promove a estrutura helicoidal da fibra (BURKINSHAW, 2016), representada na Figura 1.

**FIGURA 1** – Estrutura helicoidal da fibra de lã.

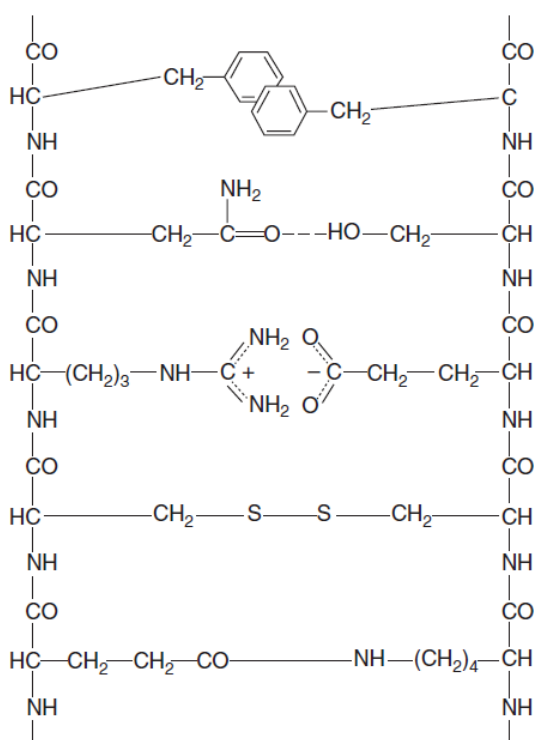


Fonte: Burkinshaw (2016)

Burkinshaw (2016) ainda afirma que devido aos aminoácidos presentes na lã e seu arranjo helicoidal, várias ligações podem ocorrer entre as ligações peptídicas, apresentadas na Figura 2, por exemplo:

- Ligações covalentes que podem ocorrer como ligações dissulfídicas entre cisteínas e ligações peptídicas entre lisinas e ácido glutâmico ou aspártico;
- ligações de hidrogênio;
- interações iônicas (ligações salinas) entre grupos amino ionizados ( $\text{-NH}_3^+$ ) e grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ );
- interações hidrofóbicas entre grupos apolares e forças de van de Waals presentes.

**FIGURA 2** – Representação das principais ligações hipotéticas entre duas cadeias peptídicas



Fonte: Burkinshaw (2016)

Em seu trabalho, o autor considera que as cargas de um material proteico, como a lã, se alteram de acordo com o pH em que se encontram. No caso da fibra de lã, os grupos  $\text{-NH}_2$  podem ser protonados, tornando-se  $\text{-NH}_3^+$  e os grupos  $\text{-COOH}$

podem ionizar para  $-\text{COO}^-$ . A Tabela 1 apresenta a quantidade de resíduos dos aminoácidos e dos grupos ionizados conforme a mudança de pH.

**TABELA 1** – Cargas da lã de acordo com o pH

		<b>pH</b>			
		2.0	5.0	7.0	14.0
<b>Aminoácidos</b>		2.0	5.0	7.0	14.0
<b>Ácido Aspártico</b>	$-\text{COOH}$	93,6	6,8	0,1	0
	$-\text{COO}^-$	1,4	93,2	99,9	100
<b>Lisina</b>	$-\text{NH}_3^+$	30	30	29,7	0
	$-\text{NH}_2$	0	0	0,3	30
<b>Arginina</b>	$-\text{NH}_3^+$	50	50	50	6,8
	$-\text{NH}_2$	0	0	0	43,2
<b>Carga</b>		+78,6	-13,2	-20,2	-93,2

Fonte: Adaptado de Burkinshaw (2016)

O conhecimento das estruturas químicas de cada fibra é de extrema importância na determinação de muitas características associadas ao seu processamento, desempenho e aplicações finais (WILDING, 1995). Assim como, as modificações superficiais a serem realizadas no setor de acabamento devem levar em considerações as particularidades de cada fibra para que se consiga ter êxito nesta etapa.

## 2.2 Acabamento Têxtil

Os processos de acabamentos têxteis consistem em uma série de operações aplicadas em tecidos a fim de melhorar suas propriedades. Esta etapa pode ocorrer por três modos: físicos, químicos e biológicos. As técnicas utilizadas para os acabamentos vão depender basicamente da estrutura e do tipo de fibra (natural ou química) que será utilizada (SCHINDLER E HAUSER, 2004).

Os autores ainda afirmam que acabamentos químicos podem ser definidos como a utilização de produtos a fim de alcançar uma determinada propriedade, podendo alterar a composição química do têxtil a ser tratado. Este tipo de aplicação depende da interação entre os produtos e o substrato utilizado. Quando há uma maior



afinidade entre os produtos e o artigo têxtil, o processo de acabamento pode ser aplicado por meio de processos de foulardagem. No entanto, quando há uma afinidade baixa, os processos de acabamentos podem ser realizados por imersão do têxtil em uma solução química ou por meios mecânicos.

Algumas das propriedades desejadas são adquiridas com acabamentos funcionais, como: propriedades bactericidas (ABBASI, AKHBARI e MORSALI, 2011), liberação de fármacos (TAVRA *et al.*, 2016) e adsorção de gases (ETHIRAJ *et al.*, 2015). Segundo Machado (2008), os processos mais utilizados na área têxtil são: incorporação de aditivos funcionais na massa polimérica, na hora da extrusão, a fim de garantir a funcionalidade permanente, integração de aditivos funcionais na superfície têxtil por meio de métodos químicos ou físicos e revestimento funcional.

Conforme Paul (2015), a nanotecnologia é uma das áreas a serem exploradas para garantir a funcionalização de têxteis, tanto para aperfeiçoar métodos já existentes como para criar novas técnicas. A aplicação de acabamentos com base em nanopartículas tem como objetivo produzir artigos com desempenho aprimorado (GOWRI *et al.*, 2010). Os autores Ventura, Carneiro e Souto (2011), também afirmam que os nanomateriais aplicados em têxteis são uma opção inovadora que permitem a produção de materiais multifuncionais. Dentro dos acabamentos químicos, as estruturas metal-orgânicas são nanopartículas que podem ser aplicadas em têxteis a fim de modificar superficialmente o material, promovendo um acabamento com capacidade de adsorção de gases (RODENAS *et al.*, 2015).

### **2.3 Estruturas Metal-Orgânicas**

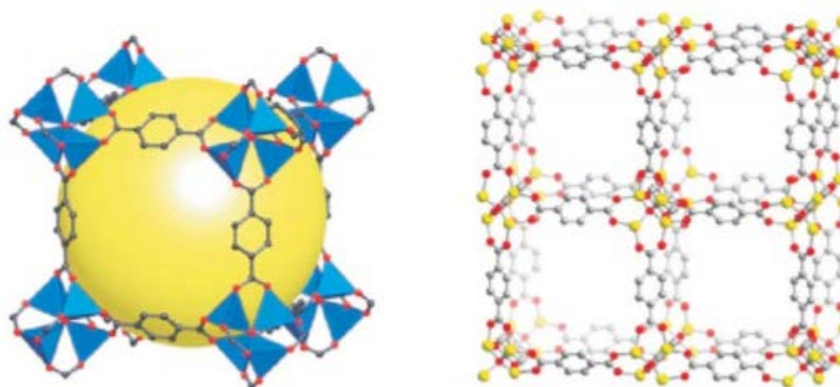
Ao longo das décadas, muitos sólidos que continham íons metálicos ligados por outros compostos moleculares receberam diversas nomenclaturas: estruturas metal-orgânicas, polímeros de coordenação e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Para um sólido ser definido como estruturas metal-orgânicas, *metal-organic framework* (MOF), ele deve apresentar particularidades inerentes que este termo implica: ligações fortes que promovem rigidez e unidades ligantes que podem ser modificadas por sínteses orgânicas (ROWSELL E YAGHI, 2014).

As MOFs são sólidos cristalinos compostos de ligantes orgânicos e aglomerados inorgânicos, como sais metálicos, que formam uma rede tridimensional

altamente porosa. Segundo Rowsell e Yaghi (2014), essas MOFs ainda, por serem parte orgânica e parte inorgânica, apresentam uma alta adsorção proveniente de materiais porosos orgânicos, e estruturas altamente ordenadas, como os materiais porosos inorgânicos.

Para maior esclarecimento dessas estruturas, Vaidhyanathan (2014) afirma que esses materiais são como cristais. Assim, o autor faz uma analogia dizendo que cada cristal é composto por várias células unitárias e que, cada uma dessas células é como um tijolo em uma parede. Assim, como uma parede é formada por vários tijolos, um cristal terá milhões de células unitárias unidas tridimensionalmente, como apresentado na Figura 3.

**FIGURA 3** – Representação de grupos de  $Zn_4O$  e ácido tereftálico (esquerda) e várias dessas estruturas empilhadas tridimensionalmente (direita)



Fonte: Adaptado de Vaidhyanathan (2014).

Entretanto, as MOFs apresentam alguns pontos fracos que impedem o uso de todo seu potencial. Estes pontos consistem na baixa estabilidade que algumas MOFs possuem em condições úmidas e também, por poder possuir uma fraca força de dispersão, devido à grande quantidade de espaços vazios, podendo levar ao vazamento do material adsorvido, em casos de aplicações para captura de gases (PETIT *et al.*, 2011).

De acordo com Vilela (2009), as dimensões de uma MOF dependem em grande parte da geometria molecular do metal escolhido. Os metais de transição, como cobre, permitem obter diversos tipos de geometrias: tetraédricas, quadrado planares e octaédricas, por exemplo. Além disso, metais que apresentam geometrias tetraédricas e octaédricas, normalmente, produzem estruturas tridimensionais. O autor ainda

estabelece que os ligantes orgânicos podem variar na complexidade e nos grupos funcionais que possuem. Eles podem conter na sua estrutura átomos de oxigênio, enxofre e fósforo, que podem estar associadas a um ou mais grupos funcionais, como: ácidos carboxílicos, aminas e ésteres.

### 2.3.1 Métodos de Síntese

Os métodos de síntese encontrados na literatura estão apresentados na Tabela 2.

**TABELA 2 – Métodos de síntese de estruturas metal-orgânicas**

<b>Método</b>	<b>Características</b>	<b>Referências</b>
<b>Difusão Lenta</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dissolução dos reagentes principais em um determinado solvente;</li> <li>• sistema aberto e temperatura ambiente;</li> <li>• formação dos cristais por evaporação do solvente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Campos (2014);</li> <li>• Pinto, Avila e Hinestroza (2012).</li> </ul>
<b>Hidro/Solvotérmica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Água ou solvente orgânico;</li> <li>• temperaturas mais elevadas;</li> <li>• maior tempo de reação quando comparada com o método anterior.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Campos (2014);</li> <li>• Dang <i>et al.</i> (2016);</li> <li>• Silva <i>et al.</i> (2016).</li> </ul>
<b>Mecanoquímica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Livre de solvente;</li> <li>• reagentes sólidos;</li> <li>• moagem dos reagentes;</li> <li>• tempo de moagem que determinará a</li> <li>• formação das MOFs.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vilela (2009);</li> <li>• Klimakow <i>et al.</i> (2010).</li> </ul>
<b>Método</b>	<b>Características</b>	<b>Referências</b>
<b>Eletroquímica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Célula eletroquímica;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vilela (2009);</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• placas metálicas de cargas opostas;</li> <li>• solução com o ligante dissolvido;</li> <li>• carga elétrica com determinada voltagem e intensidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schafer, Veen e Domke (2016).</li> </ul>
<b>Camada-por-camada</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução com o sal metálico;</li> <li>• solução com o ligante;</li> <li>• imersão alternada do substrato;</li> <li>• enxágue entre as etapas de imersão;</li> <li>• formação de MOFs definida pela quantidade de imersões.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Shekhah (2010);</li> <li>• Meilikhov <i>et al.</i> (2011);</li> <li>• Abbasi, Akhbari e Morsali (2011).</li> </ul>

Fonte: Autor (2017)

### 2.3.2 Aplicações

Os autores Centrone *et al.* (2010), afirmam que a área específica, estabilidade química e poros de tamanhos adaptáveis são características que fazem das MOFs materiais com promissoras aplicações em diversas áreas, como: armazenamento de hidrogênio, separação de gases, catálise e liberação de fármacos. Abdelhameed *et al.* (2016) ainda complementam que essas características tornam as MOFs mais eficientes quando comparados com materiais compostos de carbono ativado ou sílica mesoporosa.

Sabendo dessas principais aplicações, Gentsblum (2011), diz que o desenvolvimento dessas estruturas apresenta uma nova perspectiva para o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de gases. Com isso, Borfecchia *et al.* (2012), realizou a síntese da MOF HKUST-1 com a finalidade de adsorver amônia, afirmando que a captura deste gás envolve problemas de relevância tecnológica.

### 3 METODOLOGIA

Para que os objetivos descritos fossem atingidos, inicialmente recortou 9 amostras (6x2 cm) de um tecido 100% WO (*Style 537*, ISO 105-F01), *Test Fabrics Inc.* (USA).

#### 3.1 Síntese de HKUST-1 sobre a lã

A metodologia para a obtenção das MOFs de cobre baseou-se no trabalho de Silva *et al.* (2016) e estas foram sintetizadas na presença do tecido de lã. Inicialmente foi preparado uma solução de 450 mL de dimetilformamida (DMF) (73,09 g/mol). Metade desta solução foi utilizada para diluir 18 g de nitrato de cobre e a outra metade, para dissolver 9 g do material ligante, ácido trimésico, com o auxílio de um agitador magnético. Tendo dissolvido completamente os dois reagentes, estes foram misturados, formando a solução final.

Posteriormente, cada uma das amostras de tecido recortadas foi inserida dentro de recipientes com capacidade de 100 mL. Logo após, 50 mL da solução final, composta por nitrato de cobre e ácido trimésico, foram adicionados ao recipiente com os tecidos. Uma vez distribuído toda a solução para as 9 amostras, estas foram fechadas e colocadas dentro de uma estufa aquecida à  $85^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante 48 horas e retiradas em 9 intervalos de tempo, sendo estes a partir de 3, 6, 9, 12, 15, 24, 30, 36 e 48 horas.

Ao final de cada intervalo, as amostras foram retiradas da estufa e brandamente enxaguadas com DMF (73,09 g/mol) a fim de retirar o excesso de material da superfície do tecido e secadas em temperatura ambiente. Além disso, os banhos residuais de cada amostra foram separados, medido o pH, com o auxílio de um medidor de pH de bancada, e filtrados a fim de se obter somente as MOFs ainda presentes na solução. E a fim de verificar a resistência frente a lavagem, tendo as nove amostras devidamente secas, estas foram enxaguadas sob agitação constante em 50 mL de água destilada durante 5 minutos e, colocadas novamente para secar.

## 3.2 Caracterização

Para atender os objetivos específicos, as amostras obtidas foram caracterizadas por: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), avaliação de cor, análise termogravimétrica (TGA) e difratometria de raios X (DRX).

### 3.2.1 Morfologia

Para a análise da morfologia dos materiais (lã@MOF), utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, Quanta 250, do Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP) na Universidade Estadual de Maringá, *Campus Maringá*. Foram obtidas 3 imagens por amostra.

As amostras foram presas em um suporte, *stub*, por uma fita de carbono e, posteriormente, metalizadas com ouro. Uma vez metalizadas as amostras foram levadas até o campo de leitura para análise. As imagens obtidas foram utilizadas para determinar a morfologia das MOFs e analisar a quantidade dessas estruturas sobre o tecido com o decorrer do tempo de síntese.

### 3.2.2 Análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia foi utilizada para verificar a composição dos materiais presentes na superfície da lã após o experimento. Para isso, foi utilizado um acessório EDS acoplado ao MEV, modelo x-act e o *software* AZtec 3.0 SP2 fornecido por *Oxford Instruments*, do COMCAP na Universidade Estadual de Maringá, *Campus Maringá*.

As amostras utilizadas foram as mesmas preparadas para as leituras do MEV, com o mesmo método de preparação. Os gráficos obtidos pelo programa foram utilizados para averiguar a presença de cobre na lã.

### 3.2.3 Avaliação de cor

A avaliação da cor das amostras foi realizada em um espectrofotômetro, modelo Delta Vista 450 G, e *software* i7 Delta Color, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Apucarana, sendo utilizada como amostra padrão uma amostra de um artigo 100% WO (*Style* 537, ISSO 105-F01), *Test Fabrics Inc.* (USA). Foram realizadas quatro tomadas de cor no espectrofotômetro, sob iluminante D65, que geraram coordenadas tricromáticas, dispostas no espaço CIE Lab.

Os valores de  $L^*$  indicam que quanto maior o número, maior será a luminosidade da amostra, ou seja, mais clara. Para a coordenada  $a^*$  os valores positivos indicam que a cor está mais próxima do vermelho, enquanto os valores negativos, mais próxima do verde. E para a coordenada  $b^*$ , os valores positivos indicam que a cor está mais próxima do amarelo, enquanto os valores negativos, mais próxima do azul.

Esta avaliação permitiu a comparação entre as amostras sem a presença de MOFs e com a inserção dessas estruturas em sua superfície, demonstrando a presença de cobre no material têxtil, uma vez que este modifica a coloração do substrato. A avaliação também possibilitou comparar a mudança de cor entre as amostras antes e depois de ser realizado a lavagem final.

### 3.2.4 Análise termogravimétrica

A análise da estabilidade térmica das MOFs foi realizada com o equipamento de Análise Termogravimétrica, Shimatzu TG50, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Apucarana. O método utilizado apresentava velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , faixa de temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de argônio. Esta análise foi realizada a fim de se analisar o comportamento térmico da MOF HKUST-1.

### 3.2.5 Análise de difratometria de raios-x

A análise por difração de raios-x foi realizada a fim de verificar a presença de MOFs sobre a lã e avaliar a cristalinidade destes compostos. Esta análise foi realizada no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM).

Para isso, utilizou-se um tubo de irradiação de cobre e a análise foi realizada a 40 kV e 30 mA na região de 2 theta de 5 a 40° com contagem de 2deg/min. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo XRD-6000.

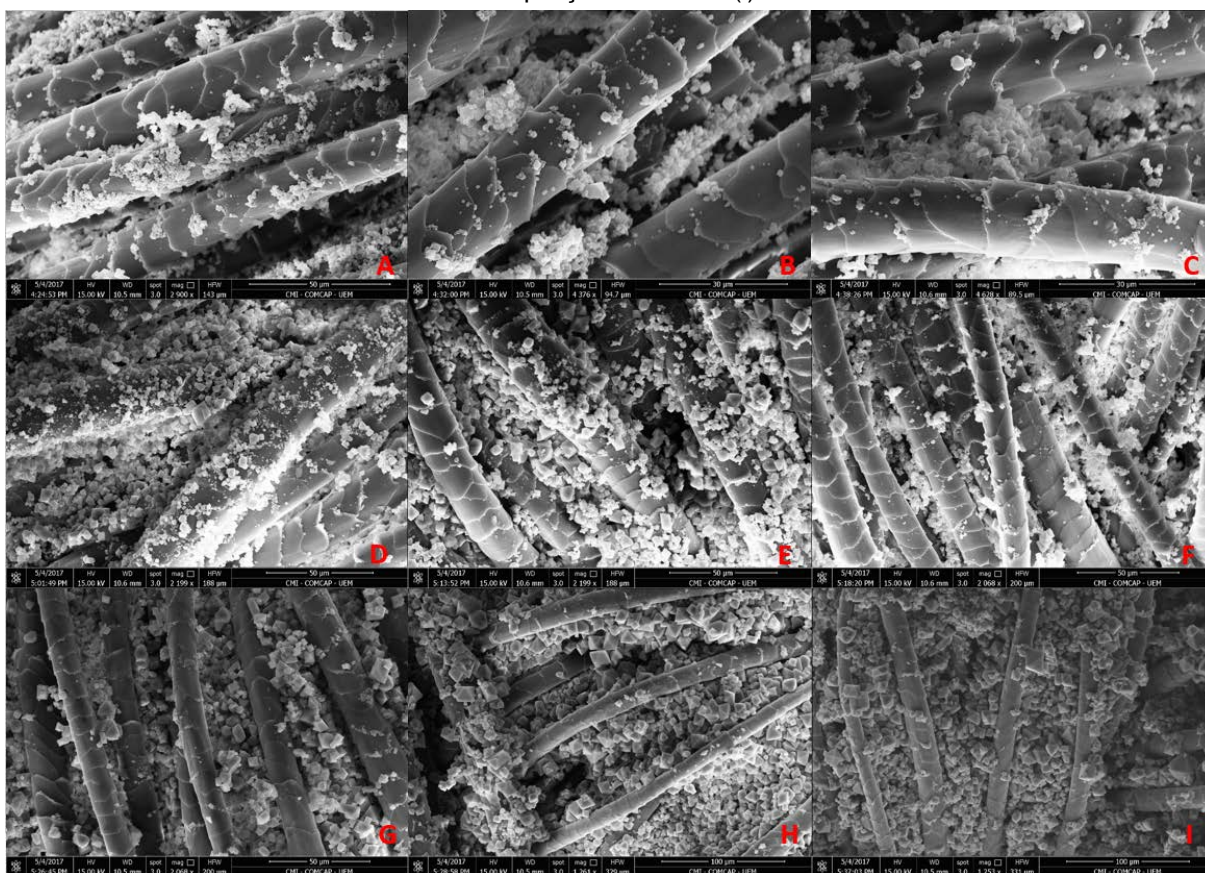


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Morfologia

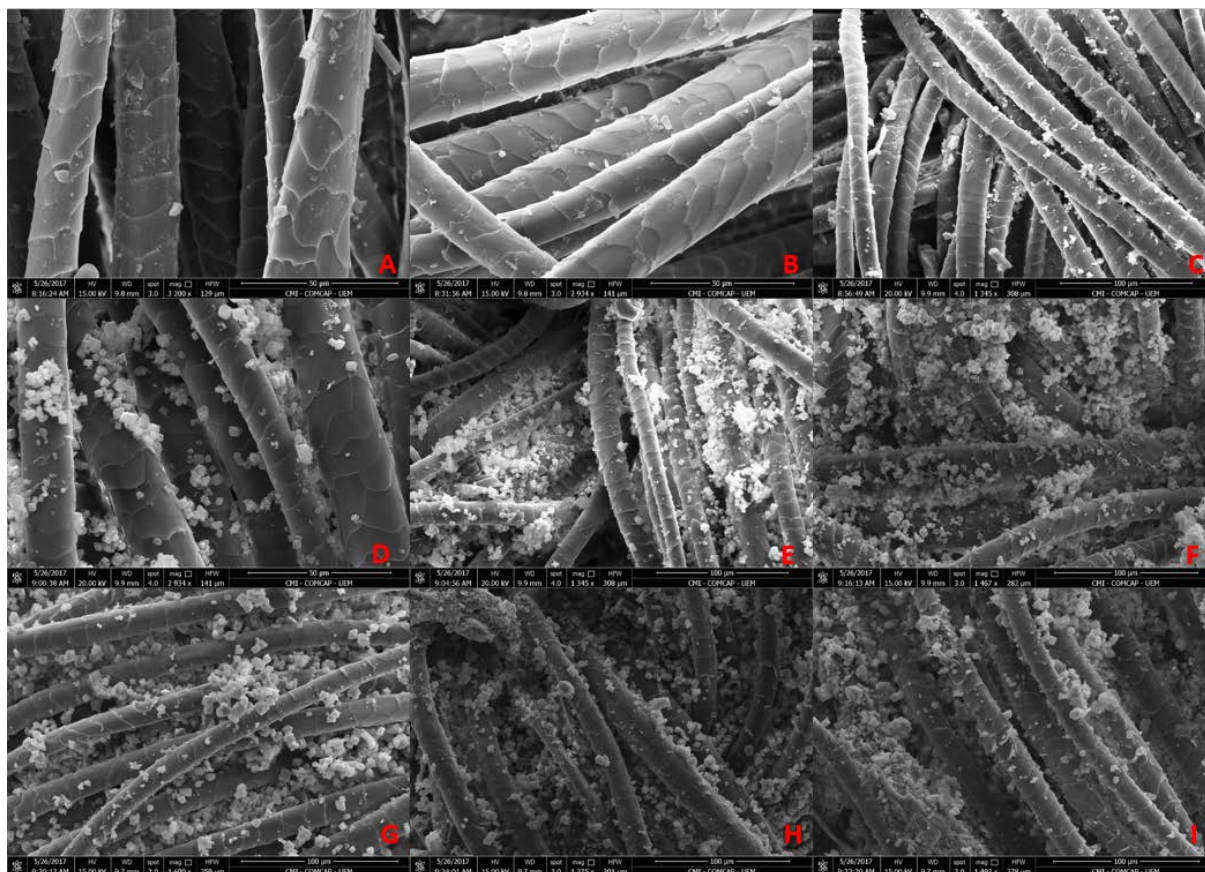
Uma vez realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se observar que houve o desenvolvimento da MOF sobre o tecido de lã. Na Figura 4 e 5 estão representadas as imagens das amostras retiradas após 3 (a), 6 (b), 9 (c), 12 (d), 15 (e), 24 (f), 30 (g), 36 (h) e 48 (i) horas. Sendo que a Figura 5 representa as amostras antes do enxágue e a Figura 6, posterior ao enxágue. Analisando estas imagens, observa-se uma relação direta com o tempo de banho e a presença de MOFs na superfície do tecido.

**FIGURA 4** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das MOFs sobre o tecido antes do enxágue com ampliação de 2900x (a), ampliação de 4376x (b), ampliação de 4628x (c), ampliação de 2199x (d), ampliação de 2199x (e), ampliação de 2068x (f), ampliação de 2068x (g), ampliação de 1261x (h) e ampliação de 1253x (i)



Fonte: Autor (2017)

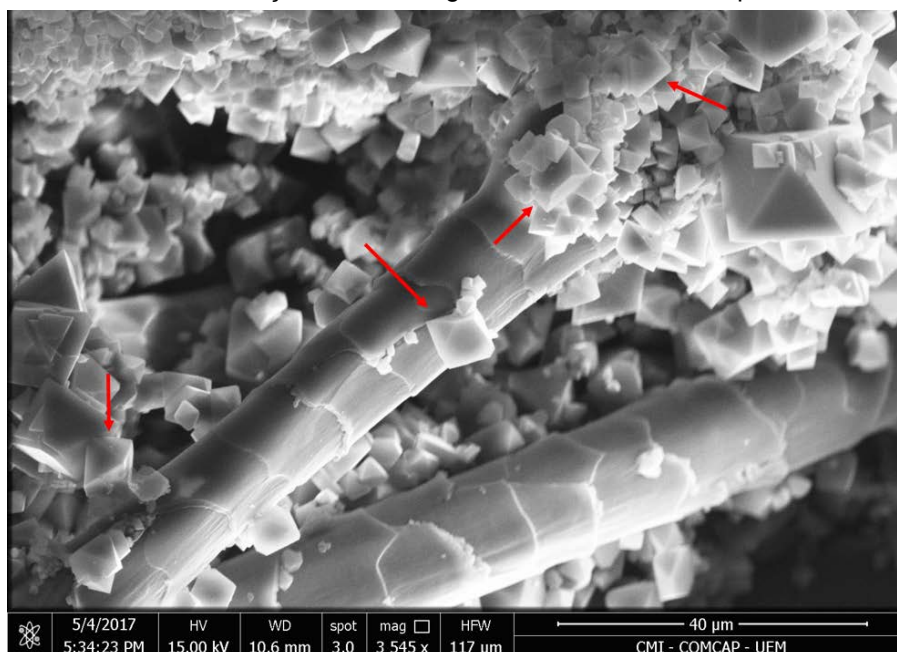
**FIGURA 5** – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das MOFs posterior ao enxágue sobre o tecido com ampliação de 2900x (a), ampliação de 4376x (b), ampliação de 4628x (c), ampliação de 2199x (d), ampliação de 2199x (e), ampliação de 2068x (f), ampliação de 2068x (g), ampliação de 1261x (h) e ampliação de 1253x (i)



Fonte: Autor (2017)

Após a lavagem, ao comparar a Figura 4 com a Figura 5, vê-se que houve uma diminuição na quantidade de MOF sobre a lã. No entanto, ainda se nota a presença dessas estruturas, inferindo que a MOF não estava somente depositada sobre o tecido.

O polímero de lã possui em sua estrutura dois potenciais sítios de coordenação, o nitrogênio amínico e o grupo carboxila. Verificando que a solução do nitrato de cobre apresenta pH 2, vê-se que a superfície da lã pode tornar-se positivamente carregada devido a protonação dos grupos amino e ainda, pode ocorrer a desprotonação de grupos carboxilatos. De acordo com Burkinshaw (2016), os grupos carboxilatos desprotonados presentes na fibra em meio ácido podem se ligar por coordenação com os íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

**FIGURA 6** – Verificação da morfologia octaédrica da MOF após 48 horas

Fonte: Autor (2017)

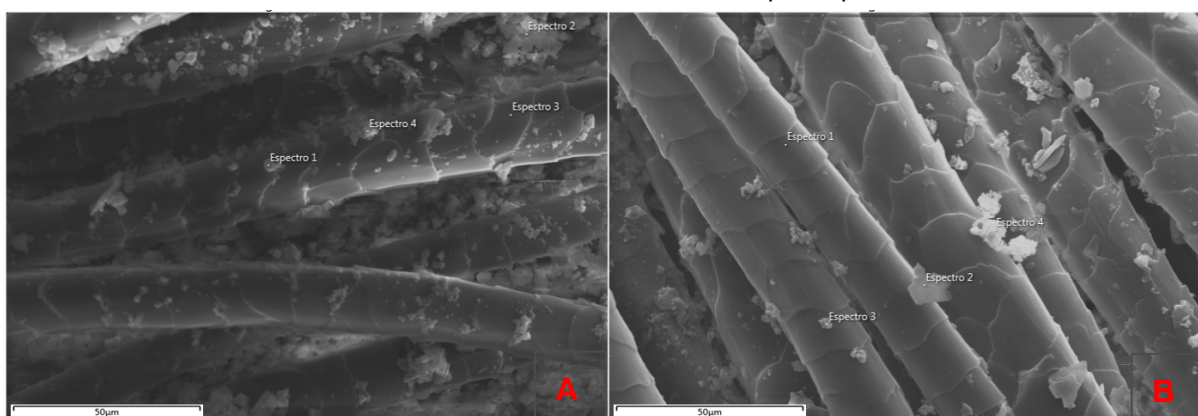
Ao observar a Figura 6, representada pela amostra retirada após 48 horas, é possível verificar que a morfologia das MOFs se assemelha à uma estrutura octaédrica, sendo este o mesmo resultado apresentado pelos autores Hosseini, Zeinali e Sheikhi (2016) e Toyao *et al.* (2015).

#### 4.2 Espectroscopia De Raios X Por Dispersão Em Energia

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foi realizada a fim de evidenciar a presença de cobre na superfície do material. A amostra em que foi realizada a espectroscopia foi a amostra 3 antes da lavagem, retirada do banho após 9 horas, e a mesma amostra posterior à lavagem. Na Figura 7 observa-se a microscopia antes (a) e depois (b) da lavagem com a tomada em quatro pontos diferentes para a realização do EDS.



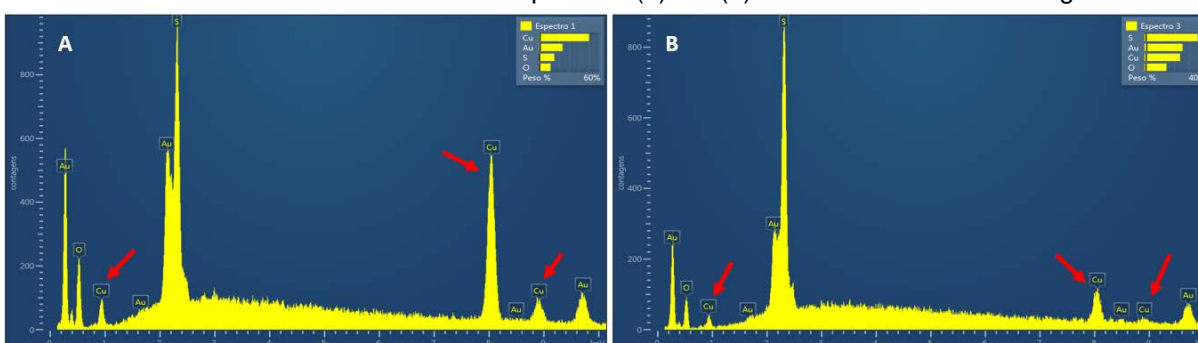
**FIGURA 7** – MEV da amostra 3 com tomadas em quatro pontos diferentes.



Fonte: Autor (2017)

Abaixo, a Figuras 8 representa os gráficos dos espectros 1 (a) e 3 (b) da amostra 3 antes da lavagem, enquanto a Figura 9 representa os gráficos dos espectros 1 (a) e 2 (b) da terceira amostra posterior à lavagem.

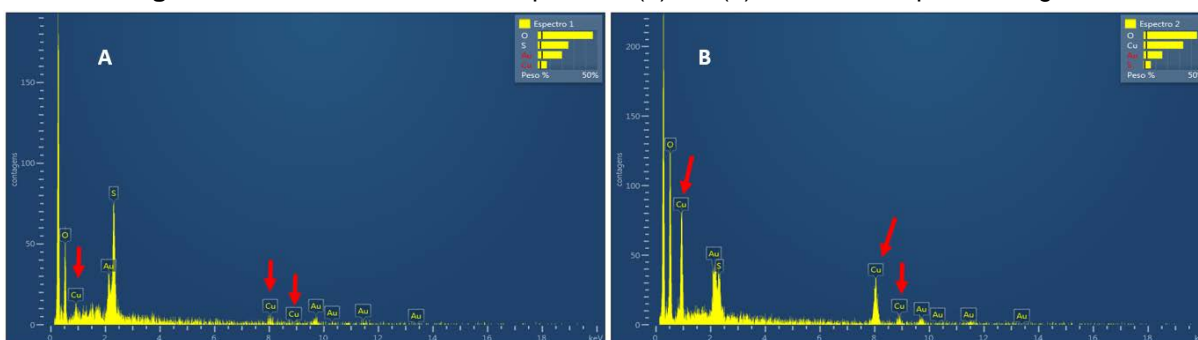
**FIGURA 8** – Gráficos do EDS do espectro 1 (a) e 3 (b) da amostra antes da lavagem



Fonte: Autor (2017)

Analisando os gráficos da Figura 8 com a Figura 7-A, observa-se que o espectro 1 foi retirado em cima de um aglomerado de cobre, enquanto o espectro 3 foi retirado sobre a fibra de lã. Com isso, pode-se afirmar que os picos menores indicados na Figura 8-B representam somente o cobre que estava depositado sobre tecido. Ao passo que os picos maiores indicados na Figura 8-A inferem que aquele aglomerado é uma partícula que contém cobre concentrado, sendo possível afirmar que é MOF.

**Figura 9 – Gráficos do EDS do espectro 1 (a) e 2 (b) da amostra após a lavagem**



Fonte: Autor (2017)

Ao avaliar a Figura 7-B juntamente com os gráficos apresentados na Figura 10, nota-se que o espectro 1 foi retirado em cima da fibra de lã, enquanto o espectro 2 foi retirado sobre uma MOF, explicando a presença de picos de cobre maiores na Figura 9-B do que na Figura 9-A. Como pode-se observar, na amostra precedente à lavagem os picos de cobre são maiores, representando maior quantidade do material presente no substrato. Enquanto nos gráficos da amostra posterior à lavagem, os picos são menores devido a interação do cobre com a água, levando à remoção do cobre que estava parcialmente adsorvido.

Mesmo que em menor quantidade, observa-se que após a lavagem há a presença de MOF na superfície da lã. A verificação da presença dessas estruturas no tecido sustenta o fato de que esses sólidos não estão somente depositados, mas ligados à lã.

### 4.3 Análise de Intensidade Colorística

A análise de cor foi realizada a fim de verificar a presença da MOF HKUST-1 na superfície da lã, uma vez que o cobre presente no tecido altera a coloração do substrato para tons de azul. Também foi possível averiguar a mudança de cor e intensidade colorística das amostras 3, 6 e 9 antes e depois da lavagem, utilizando como amostra padrão uma amostra do tecido de lã antes do tratamento.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os valores de cor obtidos para as amostras antes da lavagem e depois. Nelas são apresentados os valores obtidos de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  que se referem a luminosidade, coordenada vermelho/verde e coordenada amarelo/azul, respectivamente.

**TABELA 3** – Resultados de cor antes da lavagem

<b>AMOSTRA</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
<b>Padrão</b>	83,94	-0,47	11,68
<b>3</b>	57,52	-24,88	0,20
<b>6</b>	56,35	-41,64	4,60
<b>9</b>	55,81	-42,43	-4,44

Fonte: Autor (2017)

Analisando os valores da Tabela 3, inicialmente, nota-se que antes da lavagem, os valores referentes à luminosidade apresentados foram de 83,94, valor referente à amostra padrão, para 57,52, referente à amostra 3, até 55,81, valor referente à última amostra, revelando que as amostras foram perdendo luminosidade, ou seja, ficando mais escuras.

Devido ao aumento de exposição no banho e quantidade de MOFs na superfície, pode-se observar, na Tabela 3, que as coordenadas do eixo a\* passaram de -0,47 para -42,43 e as coordenadas do eixo b\* foram de 11,68 para 4,60, indicando que as amostras foram adquirindo cores verdes mais intensas quando comparadas com a amostra padrão. Essa coloração é resultante dos tons amarelos que o tecido já possui e tons azuis e verdes que o tecido foi adquirindo.

**TABELA 4** – Resultados de cor após a lavagem

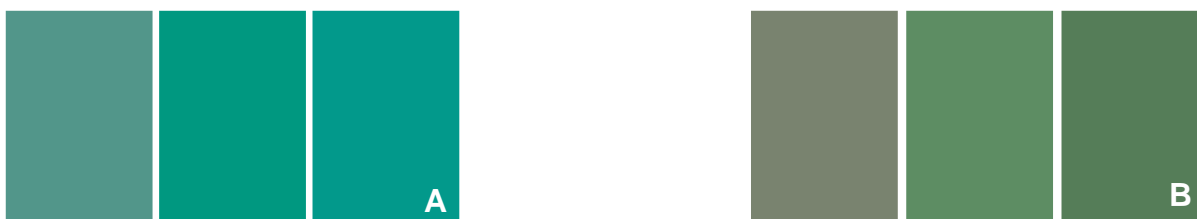
<b>AMOSTRA</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
<b>Padrão</b>	83,94	-0,47	11,68
<b>3</b>	53,72	-9,02	11,38
<b>6</b>	54,25	-25,20	17,52
<b>9</b>	48,55	-21,76	15,56

Fonte: Autor (2017)

Após a lavagem, como visto nas Tabelas 3 e 4, as amostras perderam ainda mais luminosidade, os valores diminuíram de 57,52 a 53,72 para a amostra 3, de 56,35 a 54,25 para a amostra 6 e de 55,81 a 48,55 para a amostra 9. De um modo geral, pode-se afirmar que as amostras lavadas ainda obtiveram uma mudança na coloração. Essa alteração pode ser explicada pela mudança de 55,81 para 48,55 no eixo de cromaticidade  $a^*$  (vermelho/verde) e de -4,44 para 15,56 no eixo de cromaticidade  $b^*$  (amarelo/azul), para a amostra 9, por exemplo.

As cores aferidas no espectrofotômetro das amostras 3, 6 e 9 antes (a) e posterior (b) à lavagem podem ser observadas da Figura 10. Essas mudanças de cor apontam a presença de cobre no tecido de lã, já que todos os substratos obtiveram mudança de tonalidade.

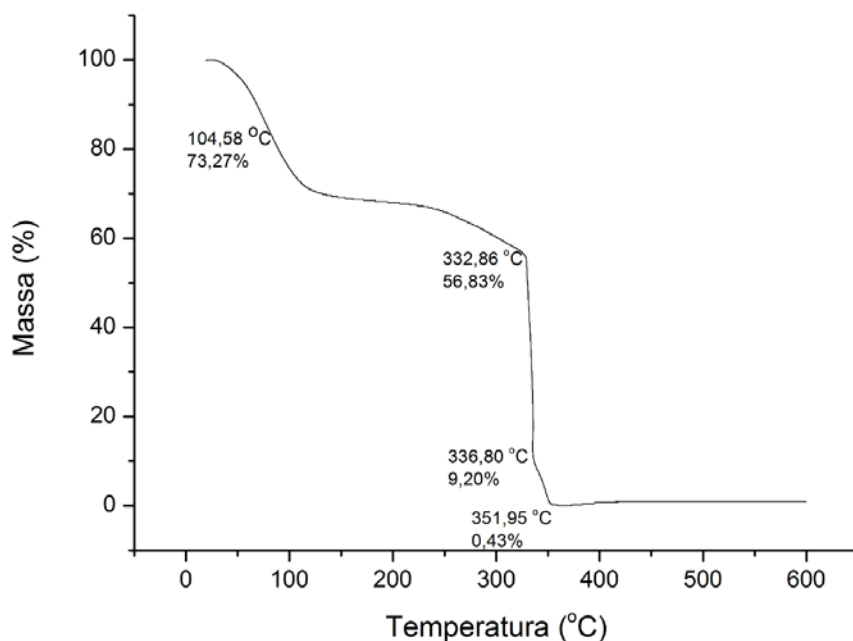
**FIGURA 10** – Leituras de cor das amostras 3, 6 e 9 antes (a) e depois (b) da lavagem.



Fonte: Autor (2017)

#### 4.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada a fim de verificar o comportamento térmico da MOF HKUST-1 e avaliar as faixas de temperatura que provocam a decomposição do material. Analisando a Figura 11, nota-se que, em um primeiro estágio, com o aumento da temperatura até 104,58°C, ocorre uma perda de 26,73% da massa do material. Essa queda deve-se à perda da massa de água residual presente na MOF HKUST-1.

**FIGURA 11** – Análise TGA da MOF HKUST-1

Fonte: Autor (2017)

No intervalo de 104,58 a 332,86°C observa-se, que num segundo estágio teve início uma degradação estrutural da MOF com perda de 16,44% de massa. O terceiro estágio, que se inicia aos 332,86°C com 56,83% de massa e termina aos 336,80°C com 9,20% de massa, representa a faixa de temperatura em que o material foi decomposto.

Os dados obtidos nessa análise se assemelham aos resultados apresentados nos trabalhos de Lin e Hsieh (2015) e Azhar *et al.* (2016), cujas estruturas iniciaram sua decomposição por volta dos 300°C com, aproximadamente, 50% de perda de massa.

#### 4.5 Difratometria De Raios X

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada a fim de determinar a cristalinidade das estruturas e confirmar a presença de HKUST-1 na superfície do tecido. A Figura 12 representa os difratogramas do tecido de lã sem o tratamento, da MOF HKUST-1 (método convencional) e das amostras 3, 6 e 9 antes e depois (L) da lavagem.

É possível observar nos gráficos da lã e da MOF dois picos característicos, em  $2\theta \approx 10^\circ$  para a lã e dos  $2\theta \approx 13^\circ$  para a MOF. O difratograma da MOF sintetizada pode ser verificado pelos trabalhos de Rodríguez *et al.* (2014) e Toyao *et*

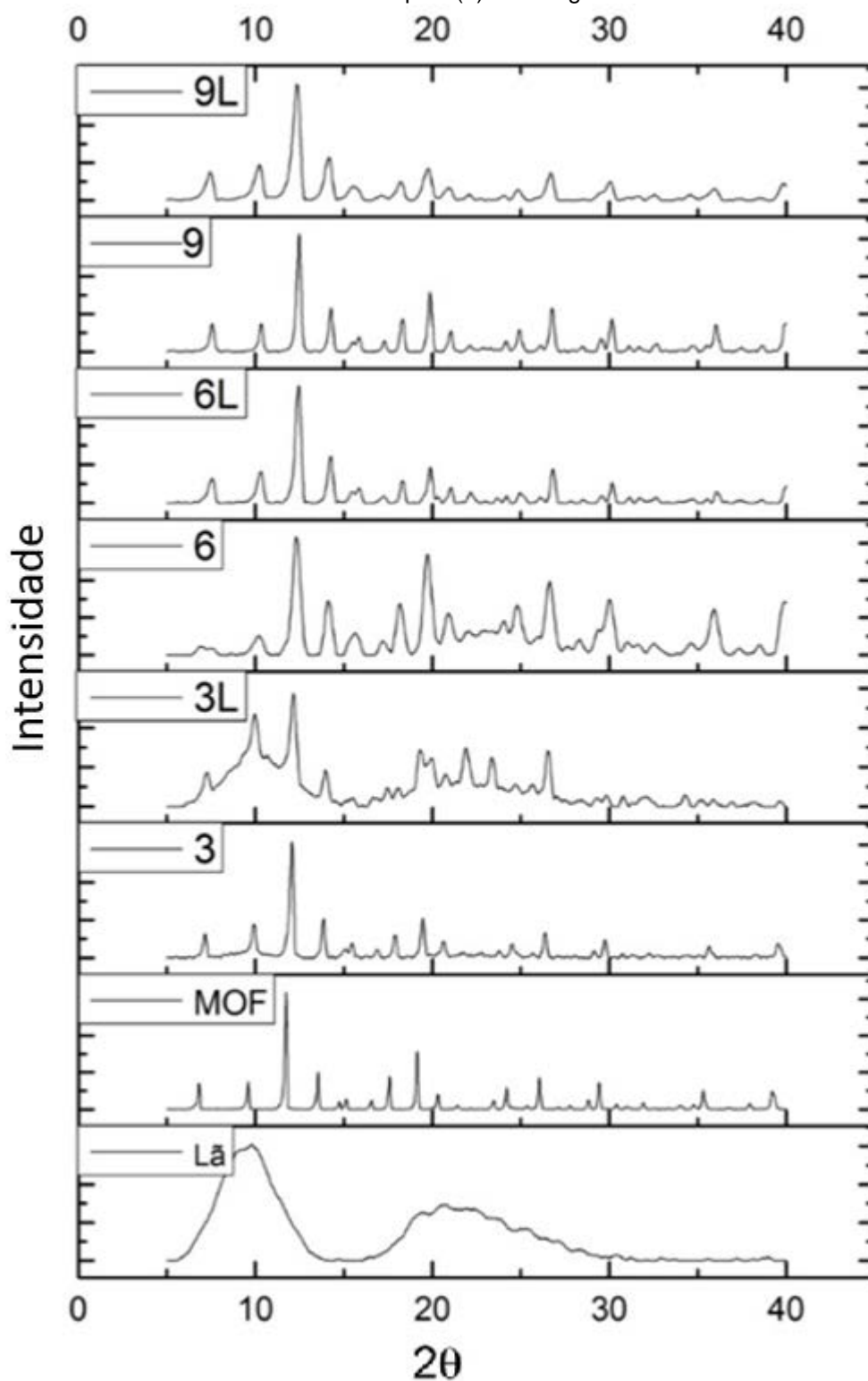


*al.* (2015), que apontam os mesmos picos, principalmente o apresentado em  $2\theta \approx 13^\circ$ .

Analisando a amostra 3, nota-se que antes de lavar, seu gráfico apresentou comportamento muito próximo ao da MOF, obtendo picos acentuados próximos aos  $2\theta \approx 13^\circ$  e aos  $2\theta \approx 20^\circ$ . Porém, uma vez que houve a lavagem, seu gráfico obteve picos similares ao da lã nas regiões de  $2\theta \approx 10^\circ$  e de  $20$  a  $2\theta \approx 25^\circ$ , resultado das sobreposições com os picos de difração do tecido e da MOF. Essa diferença indica que, uma vez lavado o material, a quantidade de estruturas cristalinas na superfície do tecido diminuiu.

Ao examinar os difratogramas das amostras 6 e 9 antes e depois de lavar, pode-se observar que, nos dois casos para as duas amostras, estão evidenciados o pico da HKUST-1 em  $2\theta \approx 13^\circ$  e em  $2\theta \approx 20,5^\circ$ . No entanto, após a lavagem, estes mesmos picos sofrem pequenas alterações devido à redução de sólidos na superfície do tecido. De um modo geral, é possível observar o pico em  $2\theta \approx 13^\circ$  presente nas 3 amostras antes e depois da lavagem e o pico em  $2\theta \approx 20,5^\circ$ . Sendo este último resultante da sobreposição do pico em  $19^\circ$  da MOF com o gráfico do tecido.

**FIGURA 12** – DRX do tecido de lã sem o tratamento, da MOF HKUST-1 e das amostras 3, 6 e 9 antes de depois (L) da lavagem



Fonte: Autor (2017)

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se verificar o inédito crescimento de estruturas metal-orgânicas sobre o tecido de lã. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram o aumento da quantidade dessas estruturas no tecido com o aumento do tempo de síntese. Também ficou evidenciado que mesmo após serem submetidas à uma lavagem, as amostras ainda apresentaram MOF em sua superfície. Esses resultados ainda foram confirmados pela realização de EDS, análise de cor e DRX. As leituras do EDS, análises de cor e DRX, revelaram a presença de cobre na superfície do substrato têxtil antes e depois da lavagem, provando que esses sólidos cristalinos não se encontravam apenas depositados, mas ligados à lã. A caracterização feita pelo TGA auxiliou como indicador das faixas de temperatura em que a MOF HKUST-1 começa a se degradar.

Com isso, este trabalho apresentou uma nova alternativa de funcionalização de substratos têxteis, inserindo MOF HKUST-1 sobre o tecido de lã. Os experimentos realizados demonstraram que este tipo de acabamento pode ser reproduzido em escala industrial, já que se utiliza de reagentes comercialmente disponíveis e apresenta variáveis que são fáceis de serem controladas. Além disso, o produto final pode apresentar características diferenciadas, como capacidade de adsorção de gases e liberação de fármacos.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões de temas que poderão ser estudados a fim de dar continuidade a este trabalho:

- Realização de estudos de adsorção/dessorção de gás por meio de testes de fisissorção;
- Realização de teste de solidez à lavagem da MOF sobre a lã;
- Realização de teste de solidez à abrasão da MOF sobre a lã;
- Realização de testes termodinâmicos;
- Utilização do método BET para definição de área específica da MOF.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABBASI, A. R.; AKHBARI, K.; MORSALI, A., Dense coating of surface mounted CuBTC Metal-Organic Framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, p. 846-852, 2011
- ABDELHAMEED, R. M.; GAWAD, H. A.; ELSHAHAT, M.; EMAM, H. E., Cu-BTC@cotton composite: design and removal of ethion insecticide from water. **RSC Advances**, 2016
- AZHAR, M. R.; ABID, H. R.; SUN, H.; PERIASAMY, V.; TADÉ, M. O.; WANG, S., One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2016
- BELLINI, P.; BONETTI, F.; FRANZETTI, E.; ROSACE, G.; VAGO, S., Textile Reference Book for Finishing. Milão, Fundação ACIMIT, 2001
- BORFECCHIA, E.; MAURELLI, S.; GIANOLIO, D.; GROppo, E.; CHIESA, M.; BONINO, F.; LAMBERTI, C., Insights into Adsorption on NH<sub>3</sub> on HKUST-1 Metal-Organic Framework: A Multitechnique Approach. **Journal of Physical Chemistry**, 2012
- BURKINSHAW, S. M., Physico-chemical Aspects of Textile Coloration. Wiley, 2016
- CAMPOS, V. O., Síntese e Caracterização de Redes Metalorgânicas baseadas em Zinco e Ácidos Benzenodicarboxílicos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014
- CENTRONE, A.; YANG, Y.; SPEAKMAN, S.; BROMBERG, L.; RUTLEDGE, G. C.; HATTON, T. A., Growth of Metal-Organic Frameworks on Polymer Surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, 2010
- DANG, G. H.; LAM, H. Q.; NGUYEN, A. T.; LE, D. T.; TRUONG, T.; PHAN, N. T. S., Synthesis of indolizines through aldehyde-amine-alkyne couplings using metal-organic framework Cu-MOF-74 as an efficient heterogeneous catalyst. **Journal of Catalysis**, 2016
- ETHIRAJ, J.; BONINO, F.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S., H<sub>2</sub>S interaction with HKUST-1 and ZIF-8 MOFs: A multitechnique study. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2015
- GENTERSBLUM, Y., H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Sorption on Cu-BTC Metal Organic Frameworks at Pressures up to 15 Mpa and Temperatures between 273 and 318 K. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, 2011

GOWRI, V. S.; ALMEIDA, L.; AMORIM, M. T. P.; PACHECO, N. C.; SOUTO, A. P.; ESTEVES, M. F.; SANGHI, S. K., Functional finishing of polyamide fabrics using ZnO-PMMA nanocomposites. **Springer Science**, 2010

GULRAJANI, M. L.; GUPTA, D., Emerging techniques for functional of textiles. **Indian Journal of Fiber & Textile Research**, 2011

HOSSEINI, M. S.; ZEINALI, S.; SHEIKHI, M. H., Fabrication of capacitive sensor based on Cu-BTC (MOF-199) nanoporous film for detection of ethanol and methanol vapors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2016

KADOLPH, S. J., Textiles. Pearson Education, 11<sup>a</sup> ed, 2010

KLIMAKOV, M.; KLOBES, P.; THUNEMANN, A. F.; RADEMANN, K.; EMMERLING, F., Machenochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. **Chemistry of Materials**, 2010

LAVADO, F. E. L.; La indústria têxtil y su control de calidad: Ennoblecimiento textil. Volume IV. Out, 2012

LIN, K.Y., A.; HSIEH, Y.T., Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove *p*-nitrophenol from water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2015

MACHADO, M. J. S., Ativação e Funcionalização de Superfícies Têxteis através de Descargas Plasmáticas. Dissertação de mestrado. Universidade do Porto, 2008.

MEILIKHOV, M.; YUSENKO, K.; SCHOLLMAYER, E.; MAYER, C.; BUSCHMANN, H. J.; FISCHER, R. A., Stepwise deposition of metal organic frameworks on flexible synthetic polymer surfaces. **Dalton Transactions**, 2011

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

PETIT, C.; LEVASSEUR, B.; MENDOZA, B.; BANDOSZ, T. J., Reactive Adsorption of Acidic Gases of MOF/graphite oxide Composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2011

PINTO, M. S.; SIERRA-AVILA, C. A.; HINESTROZA, J. P., In situ synthesis of a Cu-BTC metal-organic framework (MOF 199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton. **Springer Science and Business Media**, 2012

RODENAS, T.; LUZ, I.; PRIESTO, G.; SEOANE B.; MIRO, H.; CORMA, A.; KAPTEJIN, F.; XAMENA, F. X. L. X.; GASCON, J., Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. **Europe PMC Funders Group**, 2015

RODRIGUEZ, H. S.; HINESTROZA, J. P.; PUENTES, C. O.; SIERRA, C. A.; SOTO, C. Y., Antibacterial Activity Against *Escherichia coli* of Cu-BTC (MOF-199) Metal-Organic Framework Immobilized onto Cellulosic Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, 2014

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M., Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. **Coordination Chemistry Reviews**, 2014

SCHAFER, P.; VEEN, M. A.; DOMKE, K. F., Unraveling a two-step oxidation mechanism in electrochemical Cu-MOF synthesis. **Chemical Communications**, 2016

SCHINDLER, W. D.; HAUSER, P. J., Chemical finishing of textiles. Cambridge, 2004

SHEKHAH, O., Layer-by-Layer Method for the Synthesis and Growth of Surface Mounted Metal-Organic Frameworks (SURMOFs). **Materials**, 2010

SILVA, C. T. P.; VEREGUE, F. R.; AGUIAR, L. W.; MENEGUIN, J. G.; MOISÉS, M. P.; FÁVARO, S. L.; RINALDI, A. W., AuNp@MOF composite as electrochemical materials for determination of bisphenol A and its oxidation behavior study. **New Journal of Chemistry**, 2016

SK, M.; BHOWAL, S.; BISWAS, S. Synthesis, characterization, stability and gas adsorption characteristics of a highly stable zirconium mesaconate framework material. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2015

TAVRA, C. O.; MARSHALL, R. J.; BAXTER, E. F.; LÁZARO, I. A.; TAO, A.; CHEETHAM, A. K.; FORGAN, R. S.; JIMENEZ, D.F., Drug delivery controlled release from biocompatible metal-organic frameworks using amosphization. **Journal of Materials Chemistry B**, 2016

TOYAO, T.; LIANG, K.; OKADA, K.; RICCO, R.; STYLES, M. J.; TOKUDOME, Y.; HORIUCHI, Y.; HILL, A. J.; TAKAHASHI, M.; MATSUOKA, M.; FALCARO, P., Positioning of the HKUST-1 metal-organic framework ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ) through conversion from insoluble Cu-based precursor. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2015

VAIDHYANATHAN, R., Metal Organic Framework: Crystalline Stacked Molecular Containers. **Resonance**, 2014

VENTURA, S.; CARNEIRO, N.; SOUTO, A. P., Acabamento de têxteis multifuncionais com nanocompósitos poliméricos. **Nova Têxtil**, 2011

VILELA, S. M. F., Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação com Lantanídeos. 2009. Dissertação de Mestrado, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2009

YU, M.; LI, W.; WANG, Z.; ZHANG, B.; MA, H.; LI, L.; LI, J., Covalent immobilization of metal-organic frameworks onto the surface of nylon – a new approach to the functionalization and coloration of textiles. **Scientific Reports**, 2016

WILDING, M. A., Chemistry of the Textiles Industry. **Chapman & Hall**, 1<sup>a</sup> ed., 1995