

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

BRAIAN LOBO DA COSTA

**SÍNTESE DE HKUST-1 EM TECIDO DE ALGODÃO E ANÁLISE DA
ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS**

APUCARANA

2021

BRAIAN LOBO DA COSTA

**SÍNTESE DE HKUST-1 EM TECIDO DE ALGODÃO E ANÁLISE
DA ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
QUÍMICAS**

**Direct synthesis of HKUST-1 in cotton, and analysis of alteration of
tissue properties**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Rafael Block Samulewski

Coorientador(a): Prof(a). Dr(a). Fabricio Maesta Bezerra

APUCARANA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es).

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



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 DE HKUST-1 EM TECIDO DE ALGODÃO E ANÁLISE DA ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS

Por

BRAIAN LOBO DA COSTA

Monografia apresentada às 18:00 horas do dia 04 de maio de 2021, como requisito parcial, para conclusão do Curso de Engenharia Têxtil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação e conferidas, bem como achadas conforme, as alterações indicadas pela Banca Examinadora, o trabalho de conclusão de curso foi considerado **APROVADO**.

PROFESSOR RAFAEL BLOCK SAMULEWSKI – ORIENTADOR

PROFESSOR MURILO PEREIRA MOISES – EXAMINADOR

PROFESSOR FABIO ALEXANDRE PEREIRA SCACCHETTI – EXAMINADOR

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

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas e instituições às quais presto minha homenagem.

Primeiramente a minha família, pelo carinho, incentivo e total apoio em todos os momentos da minha vida.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e a Universidade Estadual de Maringá (UEM), pelo espaço fornecido para os experimentos e também a DIRGRAD-Apucarana pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador professor Rafael Block por todo suporte e paciência ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

Ao coorientador professor Fabrício Maesta, que me acompanhou durante dois anos de iniciação científica e teve grande influência em minha vida acadêmica.

A todos os professores e colegas que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Aos meu amigos Márcia, Ângelo, Luiz, Jefferson e Daniel, por todos os bons momentos ao longo desses anos.

RESUMO

O acabamento têxtil tem por finalidade alterar ou adicionar propriedades ao artigo. O acabamento com nanomateriais embora apresente excelentes resultados nas funcionalizações, possui algumas limitações quanto as interações químicas entre o acabamento e o substrato têxtil. Essas limitações são verificadas principalmente na baixa durabilidade desses acabamentos. Redes metalorgânicas, ou MOFs, são nanoestruturas cristalinas formadas por um metal intercalado por um ligante orgânico. Esses materiais metalorgânicos são exemplos de nanomateriais aplicados a artigos têxteis em busca de novas funcionalidades. O algodão é uma fibra celulósica de grande importância comercial, e possui boa capacidade de absorção e boa respirabilidade contudo, devido a isso é suscetível a desenvolver microrganismos em sua superfície. Este trabalho tem como objetivo analisar as influências da síntese direta de HKUST-1 em tecido de algodão nas propriedades químicas e físicas da fibra. O material obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura a fim de se obter sua morfologia, espectrofotometria a fim de verificar a alteração de cor, teste biológico a fim de avaliar a ação antibacteriana e por fim teste de tração unidirecional para verificar sua resitência mecânica. Com isso foi possível provar a formação de MOFs com a morfologia de nanobastões (nanorods), verificou-se um percentual de inibição de 100% na bactéria *Escherichia coli*. Verificou-se a presença da MOF mesmo após lavagem, porém a perda de 75% da resitência mecânica do artigo inviabiliza seu potencial de acabamento têxtil.

Palavras-chave: Algodão; Redes Metalorgânicas; Modificação de superfície; Acabamento antimicrobiano.

ABSTRACT

The purpose of textile finishing is to alter or add properties to the article. Finishing with nanomaterials, although presenting excellent results in functionalizations, has some limitations regarding the chemical interactions between the finish and the textile substrate. These limitations are seen mainly in the low durability of these finishes. Metal organic frameworks (MOFs), are crystalline nanostructures formed by a metal interspersed by an organic binder. These metal-organic materials are examples of nanomaterials applied to textile articles in search of new functionalized articles. Cotton is a cellulosic fiber of great commercial importance, and has good absorption capacity and good breathability, however, due to this characteristics it is susceptible to develop microorganisms on its surface. This work aims to analyze how the direct synthesis of HKUST-1 in cotton fabric, modify chemical and physical properties of the fiber. The material obtained was characterized by scanning electron microscopy in order to obtain its morphology, spectrophotometry in order to verify the color change, biological test in order to verify its resistance to microorganisms and finally unidirectional traction test to verify the change in its mechanical resistance . With that it was possible to prove the formation of MOFs with the morphology of nanorods, it was found a percentage of inhibition of 100 % in the bacteria textit Escherichia coli. The presence of MOF was verified even after washing, but the loss of 75 % in the mechanical resistance of the article unviable its potential for textile finishing.

Keywords: Cotton; Metal Organic Framework; Surface modification; Antimicrobial Textile Finishing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fibras têxteis	14
Figura 2 – Estrutura da celulose	15
Figura 3 – Hidrólise ácida da celulose	15
Figura 4 – Morfologia da fibra de algodão	16
Figura 5 – Algumas possíveis modificações no algodão, no sentido horário: esterificação com ácido sulfúrico, esterificação com haleto de ácido carboxílico, esterificação com anidrido ácido, eterificação com epóxido, uretanização com cianatos, carboxilação com n-oxil tetrametilpiperidina (TEMPO), carboximetilação com ácido acético halogenado, silanização com clorossilanos.	18
Figura 6 – Mapa morfológico dos cristais de ZIF-8, sintetizados em função da concentração de CTAB e da relação molar de H ₂ O/Hmin.	22
Figura 7 – Estrutura do HKUST-1	22
Figura 8 – Morfologia do HKUST-1	23
Figura 9 – MEV de uma fibra de algodão	27
Figura 10 – MEV da amostra 2480, a) antes da lavagem e b) após a lavagem	28
Figura 11 – Nanobastões de HKUST-1	28
Figura 12 – Morfologia das MOFs a) Cúbica b) Octaédrica c) Ponta de flecha d) Esférica e) Prisma Hexagonal f) Placas g) Nanobastão h) Fibras e i) Tubos	29
Figura 13 – Gráfico com as médias	30
Figura 14 – Gráfico com as médias	31
Figura 15 – Comparativo de cores entre a amostra sem tratamento a as amostras com tratamento, sendo a)1880, b)2480, c)4880, d)18100, e)24100, f)48100 e h)branco.	33
Figura 16 – Placas de petri do teste antimicrobiano, sendo a primeira coluna o Branco, a segunda coluna as amostras 2480 e 1880, a ultima coluna as amostras 24100 e 18100	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Médias dos dados dos testes de tração e seus desvios padrões,	30
Tabela 2 – Valores médios de L*, a* e b* do espaço CIE Lab e seus desvios padrões (Dp).	32
Tabela 3 – Diferença entre as coordenadas Lab das amostras e a amostra Branco. . . .	32
Tabela 4 – Análise antimicrobiana	33

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

SIGLAS

COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa
IUPAC	<i>International Union of Pure Applied Chemistry</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	<i>Metal Organic Framework</i>
SNA	Sociedade Nacional de Agricultura
UEM	Universidade Estadual de Maringá

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3	JUSTIFICATIVA	12
4	REFERENCIAL TEÓRICO	13
4.1	FIBRAS TÊXTEIS	13
4.2	FIBRA DE ALGODÃO	14
4.3	MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE	17
4.4	ACABAMENTO ANTIMICROBIANO	18
4.5	NANOTECNOLOGIA	19
4.6	REDES METAL-ORGÂNICAS	20
4.6.1	HKUST-1	22
5	METODOLOGIA	24
5.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	24
5.1.1	Síntese in situ	24
5.2	TESTES E CARACTERIZAÇÕES	24
5.2.1	Morfologia	25
5.2.2	Espectrofotometria	25
5.3	PROPRIEDADE MECÂNICA	25
5.3.1	Teste de tração	25
5.4	PROPRIEDADE QUÍMICA	26
5.4.1	Teste biológico	26
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
6.1	MORFOLOGIA	27
6.2	ANÁLISE DA RESISTÊNCIA MECÂNICA	29
6.3	AVALIAÇÃO DA COR	31
6.4	ANÁLISE ANTIMICROBIANA	33
7	CONCLUSÕES	35
8	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	36
	REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais bactericidas conquista cada vez mais espaço nos últimos anos. Isso ocorre devido a alta resistência que os patógenos estão criando à maioria dos métodos antimicrobianos disponíveis no mercado. Os nanomateriais metálicos vem se destacando como agentes bactericidas por apresentarem múltiplos mecanismos de ação, o que acaba dificultando a mutação dos microrganismos (ZILLE *et al.*, 2014).

O processo de acabamento na indústria têxtil tem por finalidade melhorar ou adicionar propriedades ao artigo tratado, por meio de métodos físicos, químicos ou biológicos (CARUZI, 2017). Segundo Yetisen *et al.* (2016) a nanoengenharia aparece como uma nova parceira do acabamento têxtil, isto porque a partir dela é possível a obtenção de artigos funcionalizados sem que haja alterações nas características de confortabilidade.

Um exemplo de funcionalização é o uso de redes metalorgânicas (*Metal Organic Framework* (MOF)). Esses materiais possuem um núcleo metálico intercalado por um ligante orgânico, formando uma estrutura cristalina. Além da extensa área superficial e capacidade de armazenamento, o que lhes confere a habilidade de serem utilizados na liberação de medicamentos ou armazenamento de gases, os MOFs podem apresentar propriedades antimicrobianas, dependendo do metal escolhido para a síntese (WYSZOGRODZKA *et al.*, 2016), tornando-o um excelente candidato para o acabamento antimicrobiano. Porém, esse material tem uma baixa capacidade de fixação em outros materiais, tornando a escolha da fibra onde será realizado o acabamento algo de extrema importância (NEUFELD *et al.*, 2015).

O algodão é a segunda fibra têxtil mais consumida no mundo, ficando atrás apenas do poliéster (TEXTILE EXCHANGE, 2018). Sua boa respirabilidade e capacidade de absorção o transformam em um promissor sítio de proliferação de microrganismo. O crescimento desses seres pode ocasionar uma degradação do substrato, e ainda ocasionar problemas para a pessoa que utiliza o têxtil contaminado (WANG *et al.*, 2015; VHANBATTE *et al.*, 2017). Sendo assim esse trabalho busca a síntese direta de HKUST-1 em tecido de algodão, analisando como ela influencia nas propriedades do artigo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a síntese direta de HKUST-1 em tecido de algodão, analisando a influência do acabamento nas propriedades físicas e químicas da fibra.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral proposto é necessário satisfazer os seguintes objetivos específicos.

- Síntese in-situ da MOF;
- Caracterizar as amostras de tecido com e sem acabamento por microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-x, espectrofotometria, teste biológico, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e teste de tração;
- Verificar a resistência do acabamento à lavagem;
- Verificar a ação antimicrobiana.

3 JUSTIFICATIVA

O uso de nanomateriais e processos baseados em nanotecnologia vem crescendo aceleradamente nos mais variados campos da ciência. A indústria têxtil também experimenta esses avanços que vão desde a criação de nanocompósitos e nanofibras até funcionalizações, permitindo o desenvolvimento de novos acabamentos. As principais vantagens da utilização de compostos em escala nano estão relacionadas à reprodutibilidade, homogeneidade e durabilidade dos acabamentos (VHANBATTE *et al.*, 2017).

Dentre os nanoacabamentos, pode-se chamar a atenção das MOFs, que são uma classe de materiais relativamente novos que apresentam grande potencial de aplicação. Pode-se destacar que os MOFs apresentam extensa área superficial, estrutura porosa, cristalinidade e uma forte interação entre o metal e o ligante orgânico (RAMOS *et al.*, 2014). Além disso algumas MOFs apresentam características bactericidas, dependendo do metal utilizado em sua síntese (WYSZOGRODZKA *et al.*, 2016).

Assim sendo, as MOFs são uma alternativa para o acabamento têxtil, permitindo a funcionalização deste. Contudo, segundo Yu *et al.* (2016), a maioria das interações entre a MOF e o substrato têxtil são oriundas de interações de natureza física, ou seja, é uma interação mais fraca, o que torna este acabamento pouco durável e com restrições mercadológicas.

Diante do exposto, será realizado o acabamento em tecido de algodão, pois é uma fibra com grande volume comercial, que sofre ataques de microrganismos. A modificação será feita através da inserção, no tecido, da MOF HKUST-1, que tem como núcleo metálico o cobre e ligante orgânico o ácido trimésico. Esta MOF apresenta simplicidade de síntese, reagentes de utilização comercial, uma elevada área superficial e alta estabilidade química (CARUZI, 2017). Após o processo espera-se que o tecido tenha propriedade antimicrobiana e tenha baixa alteração em suas propriedades físicas e mecânicas.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 FIBRAS TÊXTEIS

Fibras são elementos filiformes e possuem uma alta relação entre seu comprimento e diâmetro, são formadas por milhões de grandes cadeias moleculares, sendo assim materiais poliméricos¹, a estrutura e a morfologia dessas grandes cadeias impactam diretamente nas propriedades das fibras (LOCKUÁN, 2013).

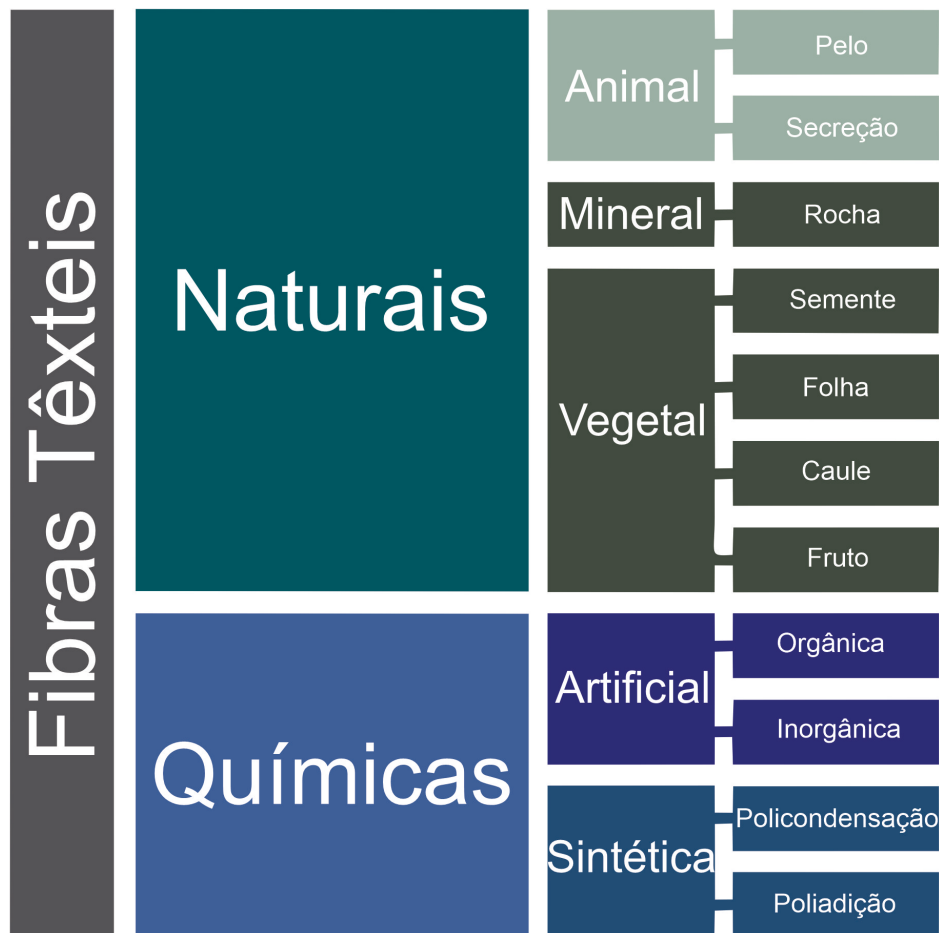
Para que uma fibra seja considerada têxtil, ela deve cumprir com alguns requisitos como flexibilidade, elasticidade e resistência. Essas características permitem a fabricação de fios para aplicações têxteis, além disso existem fibras descontínuas e contínuas. Elas se diferenciam em seu comprimento, as primeiras apresentando comprimentos limitados, enquanto que as contínuas possuem comprimento teoricamente ilimitado, sendo limitado por razões técnicas (MIÚRA; MUNOZ, 2015; LOCKUÁN, 2013).

As fibras têxteis são utilizadas como matéria prima a milhares de anos. Primeiro servindo como uma forma de proteger o ser humano do frio e posteriormente, com o desenvolvimento das civilizações, suas aplicações se ampliaram para além do vestuário, contemplando áreas como a médica, proteção pessoal, aeronáutica, entre outras (GORDON; HSIEH, 2006; PEZZOLO, 2007).

São divididas basicamente em dois grandes grupos, o das fibras naturais e o das fibras químicas. As fibras naturais podem ser de origem animal, mineral ou vegetal. As fibras têxteis de animais também são chamadas de fibras protéicas, elas são obtidas a partir da tosquia de animais ou da secreção de alguns insetos. As de origem mineral provêm de rochas, constituídas basicamente por silicatos. As fibras vegetais são conhecidas como celulósicas e são separadas pela forma como são obtidas podendo ser do caule, da folha, do fruto ou da semente (BURKINSHAW, 2016; MIÚRA; MUNOZ, 2015). Uma representação dessa divisão é indicado na Figura 1

¹ Os polímeros são macromoléculas compostas por muitas unidades de repetição denominadas meros. (MANO, 1991)

Figura 1 – Fibras têxteis



Fonte: MIÚRA e MUNOZ (2015)

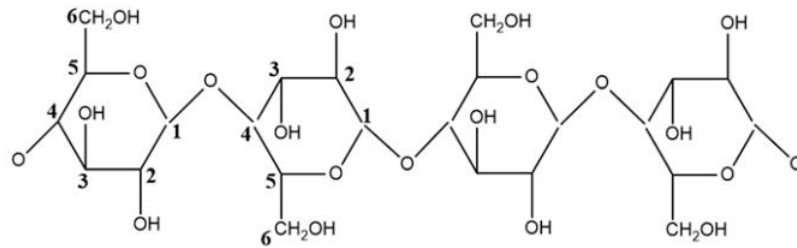
4.2 FIBRA DE ALGODÃO

O algodão é utilizado como fibra têxtil há mais de 7.000 anos. É a fibra natural mais empregada no mundo (LOBO *et al.*, 2014) e segundo a Sociedade Nacional de Agricultura (SNA) a safra de 2019/2020 coloca o Brasil na quarta posição mundial em produção de algodão e na segunda colocação em exportação da fibra.

A fibra de algodão, por ser obtida a partir de sementes precisa passar por um processo de limpeza, é constituída majoritariamente por celulose, 88% a 96% (WAKELYN *et al.*, 2006). O monômero da celulose apresenta três hidroxilas livres, o que confere um caráter hidrofílico à celulose (TAIPINA *et al.*, 2012). Possui boa resistência aos álcalis² e devido a essa propriedade a maioria dos reagentes utilizados durante os processos de tratamento e acabamento têm natureza alcalina (PITA, 1996). A estrutura molecular da celulose pode ser observada na Figura 2.

² Álcali vem de base, base em química significa dizer que são aqueles compostos que quando se dissolvem em água, origina um pH maior do que 7 (ANALYTICS BRASIL, 2020).

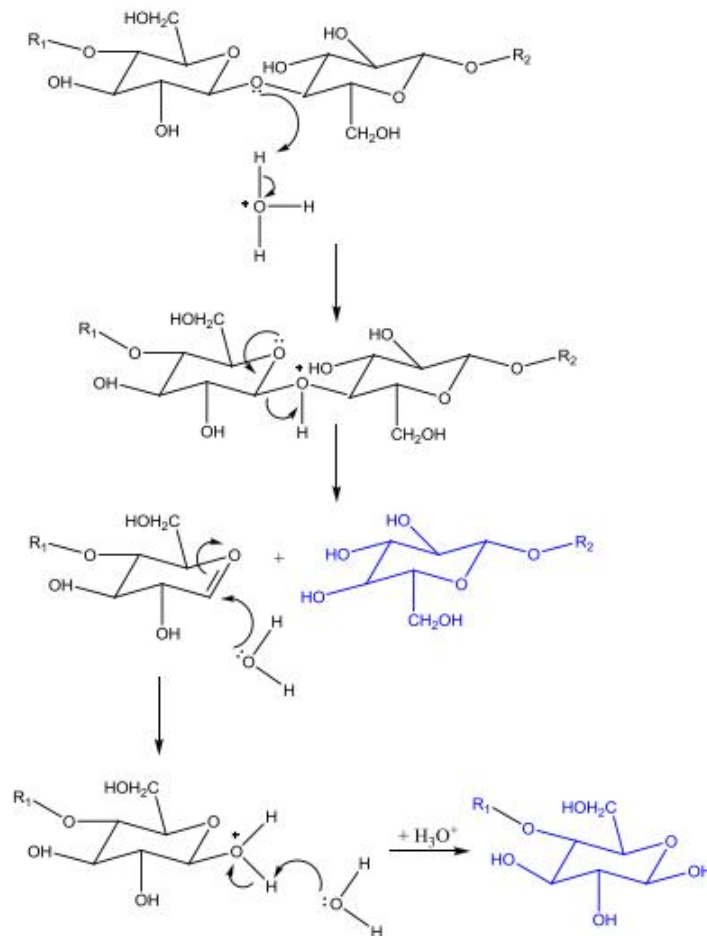
Figura 2 – Estrutura da celulose



Fonte: Fang (2018)

O algodão não possui boa resistência aos ácidos, se degradando por completo nos ácidos minerais fortes, e de maneira mais lenta nos ácidos diluídos. Sendo que neste último é imperceptível em uma análise imediata, observar o dano causado à fibra. Entretanto com o incremento da temperatura ou tempo de exposição, o processo de degradação é acelerado (PITA, 1996; MATTHEWS, 1909). O mecanismo de degradação da celulose em meio ácido é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Hidrólise ácida da celulose

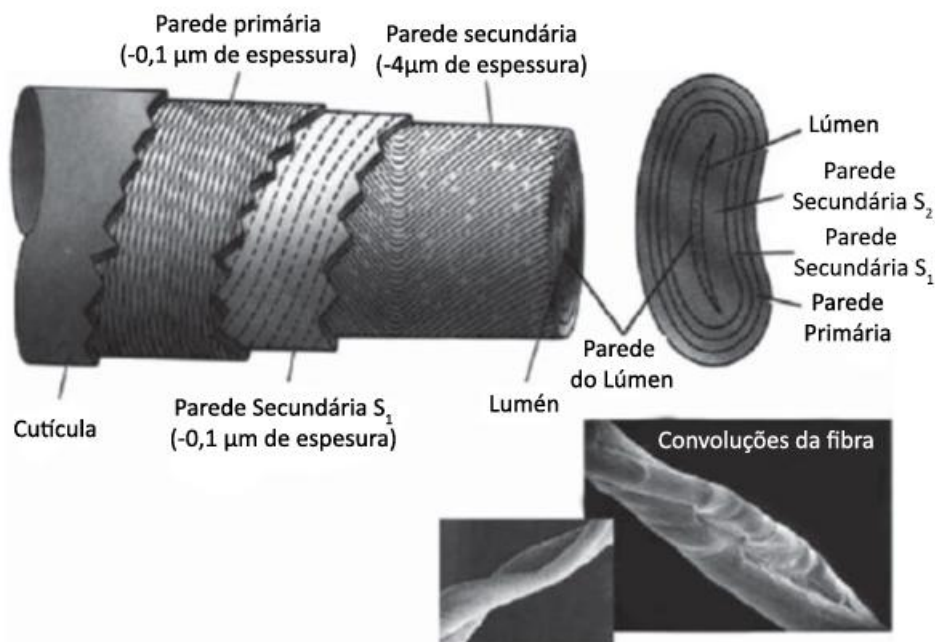


Fonte: Taipina *et al.* (2012)

Outro ponto importante a se destacar da fibra de algodão está relacionado aos microrganismos, por ser composta majoritariamente por celulose, possui a susceptibilidade à degradação microbiana, o que causa manchas no tecido e diminuição de suas propriedades mecânicas. Esse defeito é potencializado pela absorção do suor pelo tecido, que serve como fonte de nutrientes para alguns microrganismos (SILVA, 2018). Sendo assim a realização de acabamentos antimicrobianos no tecido tem grande importância quando se busca a proteção das fibras e de quem utiliza os artigos de vestuário confeccionados.

Segundo Burkinshaw (2016) a fibra de algodão tem a forma de uma fita com convoluções e a seção transversal na forma de rins. Essas convoluções, de acordo com Fang (2018), causam pontos de estresse na fibra, por isso embora a fibra de algodão seja constituída em grande parte por celulose, quando comparada com um material 100% celulose, ela possui uma resistência a fratura inferior a proposta teoricamente. A morfologia da fibra de algodão pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 – Morfologia da fibra de algodão



Fonte: Burkinshaw (2016)

Devido a sua composição rica em celulose o algodão possui uma grande quantidade de hidroxilas, o que lhe confere um aspecto hidrófilico, limitando seus processos a materiais solúveis em água. Logo para uma interação com materiais hidrófobicos buscando ampliar a gama de possibilidades de interações, se faz necessário uma modificação de superfície (TAIPINA *et al.*, 2012).

4.3 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Durante a reação de modificação, o agente de modificação realiza interações com os centros ativos presentes na superfície do material, geralmente sendo grupos hidroxilas. Essa reação de fixação de moléculas orgânicas na superfície, em sua grande maioria, proporciona novas propriedades ao material, muitas delas vantajosas (SILVA FILHO *et al.*, 2008).

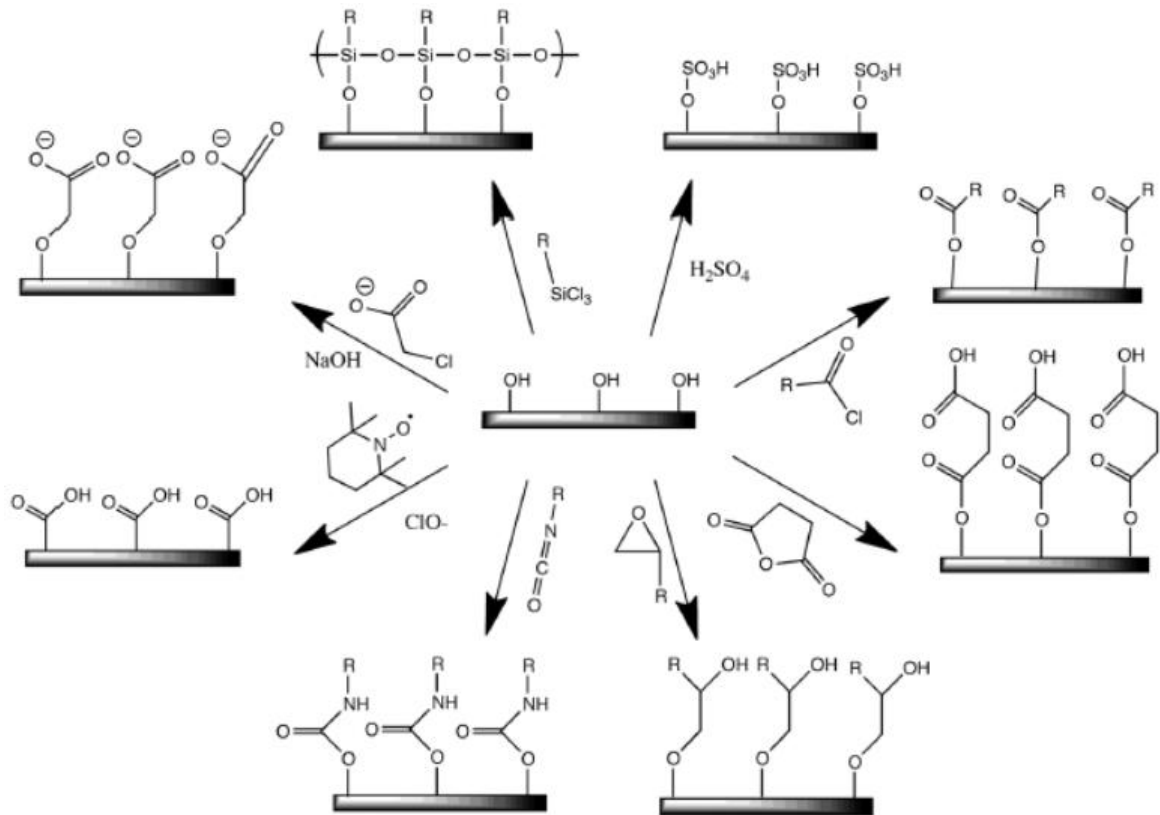
Segundo Taipina *et al.* (2012) a obtenção de nanocompósitos³ embora tenha alguns processos de simples obtenção, possui um grande obstáculo que são os grupos químicos presentes na superfície do material. Esses grupos influenciam nos tipos e na intensidade das interações químicas, entre a matriz e a carga nanométrica.

Ao se realizar uma modificação de superfície em um polímero sólido, um reagente causa um ancoramento ou uma imobilização, que ocasiona uma reação única ou uma cadeia de reações. Neste processo há a interação entre o reagente e os grupos ativos da superfície, que normalmente são grupos hidroxilas. A modificação de superfície de um polissacarídeo segue o mesmo mecanismo. No entanto as hidroxilas da celulose são pouco reativas. Dentre essas a hidroxila primária presente no carbono 6 é bem mais reativa que as secundárias presentes nos carbonos 2 e 3.

Ao se modificar a superfície do material não apenas as interações químicas são alteradas mas todas as propriedades derivadas destas como: caráter hidrofílico ou hidrofóbico, elasticidade, adsorção em geral, resistência a ataques microbiológicos, resistência térmica ou mecânica. As modificações mais comuns na celulose ocorrem por halogenação, oxidação e esterificação (SILVA FILHO *et al.*, 2008). A Figura 5 traz algumas modificações realizadas em algodão.

³ Nanocompósitos: Materiais formados por uma matriz polimérica reforçada com uma carga nanométrica (ALCÂNTRA,).

Figura 5 – Algumas possíveis modificações no algodão, no sentido horário: esterificação com ácido sulfúrico, esterificação com haleto de ácido carboxílico, esterificação com anidrido ácido, eterificação com epóxido, uretanização com cianatos, carboxilação com n-oxil tetrametilpiperidina (TEMPO), carboximetilação com ácido acético halogenado, silanização com clorossilanos.



Fonte: Taipina *et al.* (2012)

Alguns desses processos expostos na Figura 5, como a esterificação e a acetilação, ainda são inviáveis economicamente devido a baixa reatividade das hidróxilas da celulose. Esses dois processos são realizados com a utilização de grande quantidade de anidrido acético, com piridina como catalisador básico. Ácidos mais fortes podem ser utilizados para a esterificação, porém ocasionam a degradação da celulose, tornando o processo inviável (FRIAS *et al.*, 2014; TAKEUCHI; TAKASU, 2019).

4.4 ACABAMENTO ANTIMICROBIANO

Infecções causadas por microrganismos vem se tornando um sério problema de saúde. Devido à resistência que estes organismos vêm criando aos principais métodos de prevenção e combate, tem crescido a procura por novas alternativas de combate a microrganismos. As fibras celulósicas e suas derivadas, como as fibras carboximetiladas, possuem potencial de aplicação devido as características de estabilidade térmica, biocompatibilidade e superfícies funcionalizada

(DUAN *et al.*, 2018).

Os têxteis que possuem acabamento antimicrobiano tem como função a inibição ou a inativação de microrganismos, pois estes na presença de umidade podem causar a descoloração do artigo, odores desagradáveis ou até mesmo infecções. Dependendo de seu método de ação são classificados em duas categorias: materiais bacteriostáticos ou materiais bactericidas. Os bacteriostáticos inibem a proliferação dos microrganismos no tecido, o que previne a biodegradação da fibra, contudo seu efeito se restringe a proteção do artigo. Já os artigos bactericidas inativam os microrganismos, o que esteriliza o material e pode proteger o usuário de um possível ataque biológico (SOUZA, 2018).

Ainda segundo Souza (2018), existem diversas tecnologias antimicrobianas disponíveis na indústria têxtil, que vão desde compostos orgânicos como o triclosan, metais e sais metálicos a substâncias derivados de materiais naturais como a quitosana. Devido a ação biológica desses compostos a avaliação da sua segurança é alvo de constante pesquisa.

Um bom têxtil antimicrobiano é aquele que apresenta baixa toxicidade para o consumidor, e seja eficiente contra uma ampla quantidade de microrganismos. Dentre a grande gama de materiais utilizados para conferir características antimicrobianas aos artigos têxteis, pode-se citar compostos orgânicos e sintéticos como triclosan, sais metálicos e metais como cobre, prata e zinco.

Segundo Vhanbatte *et al.* (2017) alguns materiais nanoparticulados, como tecidos tratados com nanopartículas de prata, podem apresentar excelente característica antimicrobiana, o que acarreta na impossibilidade da proliferação de microrganismos no substrato têxtil.

4.5 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia é a ciência e a tecnologia dos materiais que possuem ao menos uma de suas dimensões menores do que cem nanômetros. Uma das vantagens da utilização de materiais nanométricos está no fato de que o material em escala nano pode apresentar propriedades físicas e químicas incomuns quando em comparação com o material em escala microscópica ou macroscópica. Por exemplo, um material relativamente inerte quimicamente, pode se tornar reativo quando transformado em nanopartícula, como o ouro, material inerte, que quando transformado em nanopartículas se torna muito reativo (MELO; PIMENTA, 2010).

A indústria têxtil vem usufruindo dos benefícios da nanotecnologia nos mais variados campos de aplicação, como na fabricação de nanocompósitos fibrosos, nanofibras e revesti-

mentos poliméricos inteligentes. Estes materiais não estão restritos apenas a aplicações de alto desempenho, mas também já existem aplicações para os têxteis convencionais, onde através de nanopartículas os têxteis adquirem novas funcionalidades como também melhoras de performance (VHANBATTE *et al.*, 2017). Alguns exemplos dessas funcionalizações são tecidos auto-remendantes, à prova de insetos, resistente a odores, fibras de elevada dureza e antimicrobiano (SILVA, 2012).

Ainda segundo Vhanbatte *et al.* (2017), a nanotecnologia abriu uma infinidade de possibilidades para o acabamento têxtil, resultando em novos acabamentos, bem como em novas técnicas de aplicação. O grande diferencial dessas técnicas está em tornar os processos de acabamento mais controláveis, duráveis e melhorar significativamente a funcionalização dos artigos pela incorporação de nanopartículas ou criando nanoestruturas na superfície do artigo.

4.6 REDES METAL-ORGÂNICAS

As MOFs são materiais cristalinos nanoporosos, formados por núcleos metálicos interligados por um ligante orgânico. Esses ligantes acabam criando espaços, formando uma estrutura tridimensional porosa, com elevada área superficial e volume de poros. Essa arquitetura híbrida abre possibilidade para sintetizar uma grande variedade de novos materiais porosos, que podem ser utilizados nas mais variadas aplicações, como captura de gases, óptica não linear, trocas de iônicas, entre outros (PRESTIPINO *et al.*, 2006).

Segundo Wyszogrodzka *et al.* (2016), dependendo do metal escolhido para síntese, a MOF pode apresentar características antimicrobianas. Os principais exemplos de MOFs com características bactericidas são aquelas que possuem como núcleo metálico a prata, o cobre, o zinco ou o cobalto. Esses metais possuem múltiplas ações antimicrobianas como acúmulo na parede celular diminuindo sua permeabilidade, destruição do DNA, influência no funcionamento da membrana plásmica.

O termo MOF foi utilizado pela primeira vez apenas em 1995 nos trabalhos de Yaghi. A nomenclatura para essa classe ainda não está muito bem definida, sendo tratado muitas vezes como uma subclasse de polímeros de coordenação, porém em 2009 a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC)*) iniciou um estudo para a nomenclatura e terminologia (BATTEN *et al.*, 2012), sendo que em 2013 liberou algumas recomendações provisórias sobre a diferença entre essas duas classes.

Sendo assim as MOFs são comumente nomeadas com algum acrônimo, como o nome

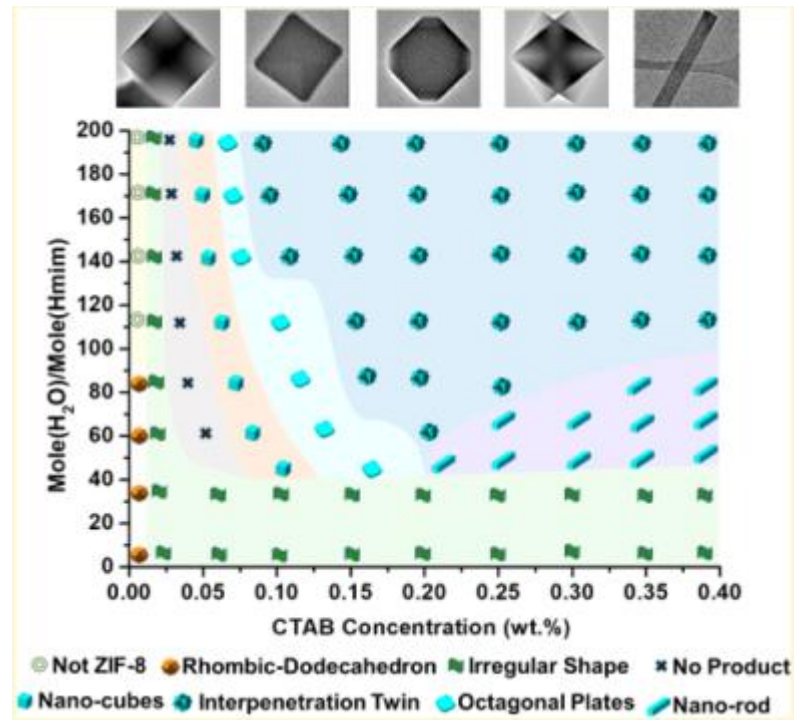
das instituições onde sua síntese foi realizada, como HKUST-n para a Hong Kong University of Science and Technology e UIO-n para a University of Oslo (FERREIRA, 2018) ou com o tipo de sua estrutura, como por exemplo ZMOF para MOFs com estruturas similares de zeólitas, IRMOF para o MOF isoreticular⁴ (RAMOS *et al.*, 2014).

Sua síntese é relativamente simples, em temperaturas inferiores a 200°C, devido a alta estabilidade termodinâmica. Podendo ser realizada em temperatura ambiente ou em condições solvotérmicas, com solvente puro ou mistura. A grande dificuldade do processo de síntese é prever como ocorrerá o processo de auto-montagem (*self-assembly*) entre o metal e o ligante orgânico (RAMOS *et al.*, 2014).

Yang *et al.* (2018) estudou como as concentrações de solvente alteravam a morfologia da mof ZIF-8, chegando a conclusão que a escolha da concentração correta no processo de síntese é de extrema importância, pois altera com facilidade a morfologia da MOF obtida, como pode-se observar na Figura 6.

⁴ Materiais com estruturas geométricas similares (SCHUKRAFT *et al.*, 2017)

Figura 6 – Mapa morfológico dos cristais de ZIF-8, sintetizados em função da concentração de CTAB e da relação molar de $H_2O/Hmim$.

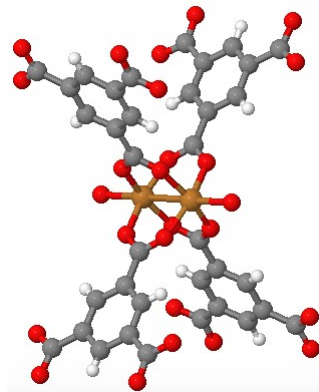


Fonte: Yang *et al.* (2018)

4.6.1 HKUST-1

A MOF HKUST-1 foi sintetizada pela primeira vez em 1999, é formada pela intercalação tridimensional entre íons de cobre (II) e o ligante orgânico 1,3,5 benzeno tricarboxílico (BTC), mais conhecido por ácido trimésico (CHUI *et al.*, 1999). É possível observar a célula unitária da HKUST-1 na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura do HKUST-1

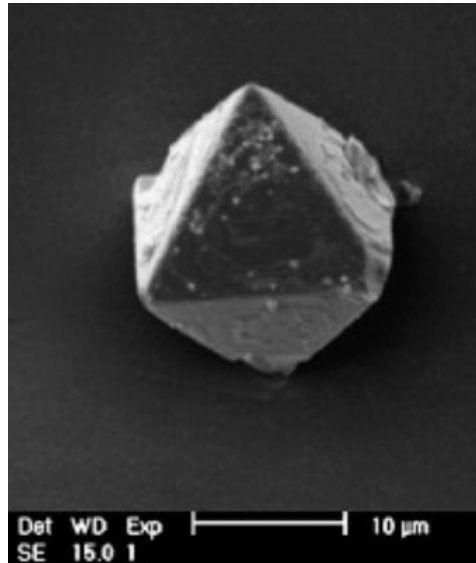


Fonte: University of Liverpool (2019)

O HKUST-1 possui extensa área superficial e uma estrutura porosa com poros retangulâ-

res que chegam a $9 \times 9 \text{ \AA}$ (PRESTIPINO *et al.*, 2006). É um material extramamente hidrofílico, sua cor varia do azul escuro, quando desidratado, ao azul claro, devido a interação entre moléculas de água com os centros de cobre (II) (GASCON *et al.*, 2008). Possui característica bactericida⁵ e bacteriostática⁶ (WYSZOGRODZKA *et al.*, 2016). A morfologia mais comum para a HKUST-1 é a octaédrica, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Morfologia do HKUST-1



Fonte: Gascon *et al.* (2008)

Os autores Pinto *et al.* (2012), Neufeld *et al.* (2015) realizaram com sucesso a síntese de HKUST-1 em algodão efetuando carboximetilação da superfície do tecido. Este processo de modificação de superfície altera as hidroxilas da celulose através da oxidação para ácidos carboxílicos, melhorando a interação entre a MOF e a fibra. Com isso a MOF, que foi sintetizada in situ, fixa-se com maior intensidade ao substrato têxtil.

Já Wang *et al.* (2015), realizou a síntese direta sem uma etapa prévia de modificação, realizando a síntese in situ direto sobre as hidroxilas da celulose, em seu trabalho foi adicionado primeiramente o nitrato de cobre (II) diluído em água, e posteriormente o ácido trimésico diluído em etanol, para a formação da MOF. Como resultado foi obtido uma material com características bactericidas.

⁵ Ocorre a morte do microorganismo.

⁶ Inibi o crescimento do microorganismoo.

5 METODOLOGIA

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: nitrato de cobre (II) (Vetec, 98%), ácido trimésico (Vetec, 98%) e detergente não iônico (Golden Technology). O tecido utilizado tinha composição 100% algodão e gramatura $210 \pm 5g/m^2$.

5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Primeiramente cortou-se as amostras em formato de ampulheta de dimensões 6x20 cm, logo após realizou-se enxague nas amostras com uma relação de banho 1:40(m:v), e 1 mL/L de detergente não iônico, por dez minutos a $40 \pm 2^\circ C$

5.1.1 Síntese in situ

A síntese da MOF foi baseada nos processos hidrotermal descritos por Wang *et al.* (2015) e Lis *et al.* (2019). Colocou-se a amostra em uma solução de nitrato de cobre 18,67 g/L e reagiu-se por 30 minutos a $40 \pm 2^\circ C$, adicionou-se 15 mL de uma solução 28g/L de ácido trimésico diluído em etanol, manteve-se essa solução a $80 \pm 2^\circ C$ 24, 36 e 48 horas.

Após cada intervalo de reação enxaguou-se brandamente as amostras em relação de banho 1:40 de água destilada a temperatura ambiente para retirada do excesso de reagentes, após secou-se em estufa a $60 \pm 2^\circ C$ por 24 horas. E ainda filtrou-se os banhos residuais e os de enxague de pós reação de cada um dos tempos, a fim de se obter as MOFs presentes na solução. Com o intuito de verificar a resistência a lavagem, realizou-se um processo de lavagem adaptado da ABNT NBR ISO 105 C06, após secas enxaguou-se as amostras, em uma solução com relação de banho 1:40 de água destilada por 5 minutos a temperatura ambiente, e secou-se temperatura ambiente.

5.2 TESTES E CARACTERIZAÇÕES

Para caracterizar o material realizou-se microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-x, espectrofotometria, teste biológico, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e teste de tração.

5.2.1 Morfologia

Para análise morfológica realizou-se uma Microscopia eletrônica de varredura (MEV) Quanta 250, no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP) na Universidade Estadual de Maringá (UEM), Campus Maringá.

Prendeu-se as amostras em um suporte com uma fita de carbono, posteriormente metalizados com ouro. Realizado este processo acondicionou-se as amostras na área de análise. Utilizou-se as imagens geradas para verificar a morfologia e a quantidade de MOF na superfície.

5.2.2 Espectrofotometria

Para análise de alteração de cor das amostras utilizou-se um espectrofotômetro (Delta Vista 450 G), observador 10°, Iluminate D₆₅ e abertura de 2mm, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Apucarana. Aferiu-se cada amostra três vezes, gerando coordenadas cromáticas, dispostas no espaço CIE Lab. O valor de L* indica a luminosidade da amostras, isto é, quanto maior seu valor mais clara será. Já a coordenada a* representa a proximidade com o vermelho para valores positivos, e verde para valores negativos. E para a coordenada b*, temos os valores positivos indicando uma cor próxima do amarelo, e azul para os valores negativos.

5.3 PROPRIEDADE MECÂNICA

5.3.1 Teste de tração

Verificou-se a alteração de resistência mecânica das amostras por um teste de tração uniaxial com taxa de deslocamento constante de 20mm/min, na direção do urdume, utilizando a máquina de ensaio universal WDW-300E produzida pela Time-Shijin Group.

Colocou-se as amostras em forma de ampulheta nas garras e apartir dos dados gerados calculou-se a média e o desvio padrão dos dados e construiu-se um gráfico com o valor médio da força aplicada no tecido.

5.4 PROPRIEDADE QUÍMICA

5.4.1 Teste biológico

A atividade antimicrobiana dos tecidos foi realizada de acordo com uma adaptação a ASTM E2149-13A - Método de Teste Padrão para Determinação da Atividade Antimicrobiana de Agentes Antimicrobianos Imobilizados sob Condições Dinâmicas. Este método de teste é adotado para avaliar agentes antimicrobianos que não são removidos da superfície em condições aquosas. O método foi aplicado para a bactéria *Escherichia coli* AATCC® 25922TM.

Para a realização do teste, uma nova cultura de bactérias em Caldo (TSB) estéril foi ativada por 24 horas a $37\pm 2^\circ\text{C}$. Após, a cultura foi diluída em solução tampão estéril a fim de obter uma concentração de aproximadamente $1,5 \times 10^5$ UFC/mL (0,5 McFarland). As amostras (15mm x 15mm) esterilizadas por radiação ultravioleta (UV), foram colocadas em um frasco e inoculadas com a suspensão de microrganismos (volume de 50 mL) em shaker ($37\pm 2^\circ\text{C}$ por 1h) e imediatamente diluídas em série, as amostras foram semeadas em agar (em duplicata).

Como controle positivo (inóculo no tempo “0”), a mesma concentração de UFC/mL foi diluída em série e posteriormente houve a contagem de placas padrão. Os resultados foram expressos em média de UFC/mL. A porcentagem de redução e redução do log bacteriano foi determinada de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Redução}^{\%} (\text{UFC}/\text{mL}) = \frac{(B - A)}{B} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\log_{10} \text{Redução de Bactérias} = \log_{10}(B) - \log_{10}(A) \quad (2)$$

Onde A indica o número de UFC mL⁻¹ para o frasco contendo a amostra têxtil com acabamento após o tempo de contato (1h) e B representa o número de UFC mL⁻¹ para o “inóculo somente” no tempo “0”. Como resultado, as médias dos valores obtidos na amostra com a contagem realizada de acordo com o método de contagem em placa de ágar

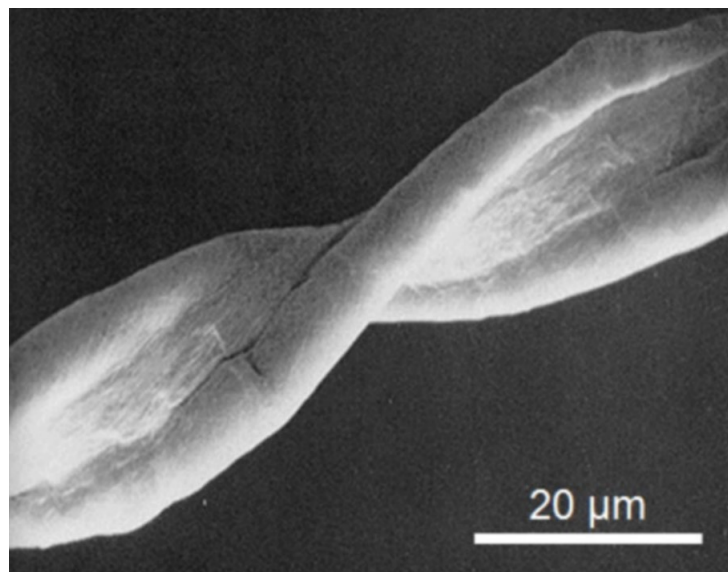
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras foram nomeadas com base em seu tempo e temperatura de síntese, sendo os dois primeiros dígitos referentes ao tempo e os outros dígitos a sua temperatura. A amostra sem acabamento foi nomeada de Branco.

6.1 MORFOLOGIA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos permite observar as mudanças de superfície que ocorrem no artigo têxtil. Um artigo de algodão sem tratamento deve apresentar as fibras em seu estado natural, sendo a superfície lisa e a fibra torcendo ao longo de seu eixo longitudinal. Como pode-se observar na Figura 9.

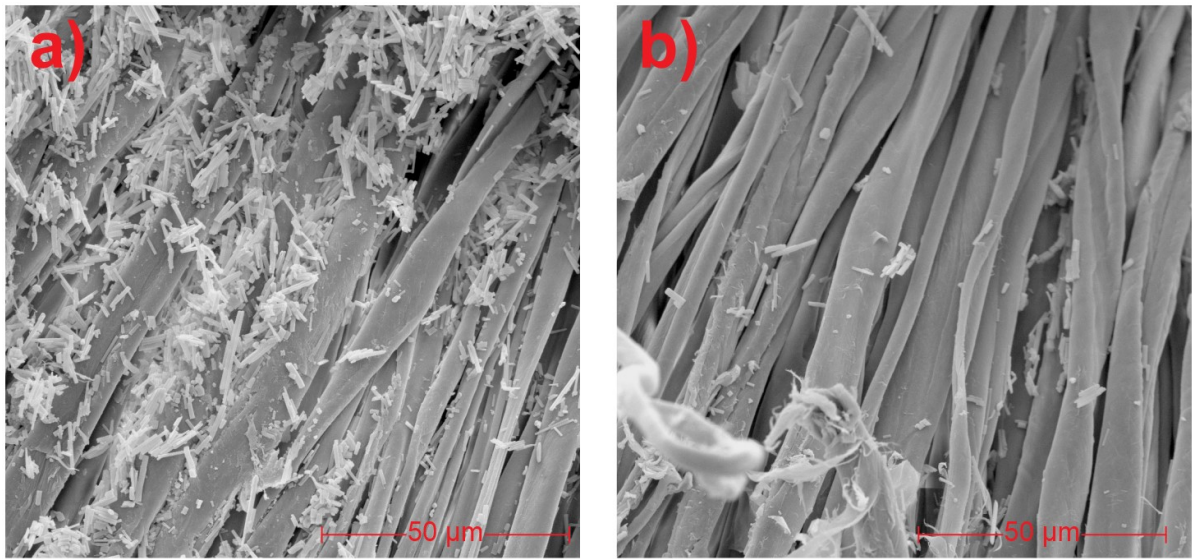
Figura 9 – MEV de uma fibra de algodão



Fonte: Bachelier e Gourlot (2018)

Na MEV do artigo tratado, é possível observar os cristais de HKUST-1 formados sobre a superfície do substrato. Em alguns pontos da fibra pode-se notar que o algodão deixa de apresentar uma superfície lisa, e passa a apresentar uma superfície mais rugosa. Este fator está ligado a hidrólise ácida causada pelos reagentes utilizados na síntese da MOF. Na Figura 10, pode-se observar a amostra 2480 antes e após a lavagem.

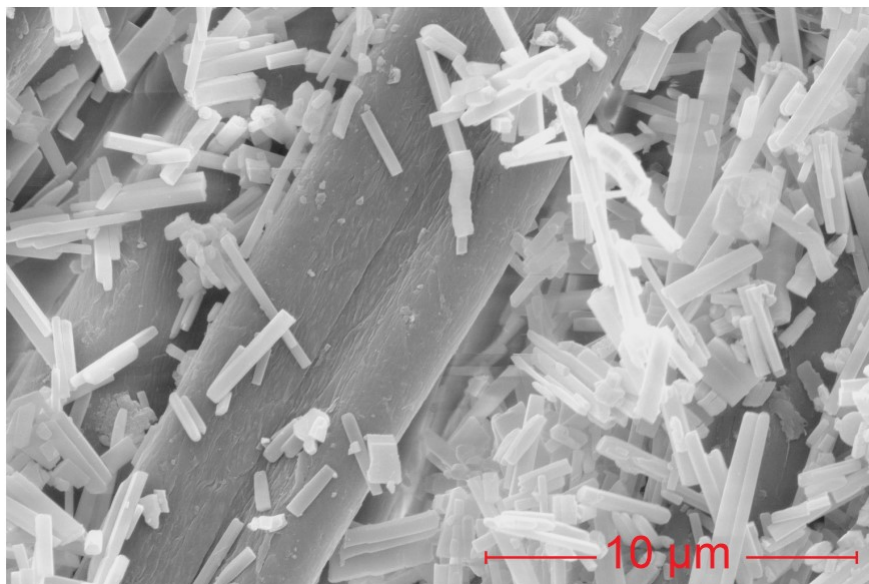
Figura 10 – MEV da amostra 2480, a) antes da lavagem e b) após a lavagem



Fonte: A autoria própria (2021)

Após a lavagem, observa-se que embora a quantidade de MOF tenha diminuído, ainda há MOF presente na superfície. Nas temperaturas de síntese usuais a morfologia mais comum encontrada para o HKUST-1 é a octaédrica, em temperaturas menores a morfologia é de cubos com bordas afiadas. Porém, a morfologia encontrada é a de nanobastões (*nanorod*), como mostra a Figura 11

Figura 11 – Nanobastões de HKUST-1

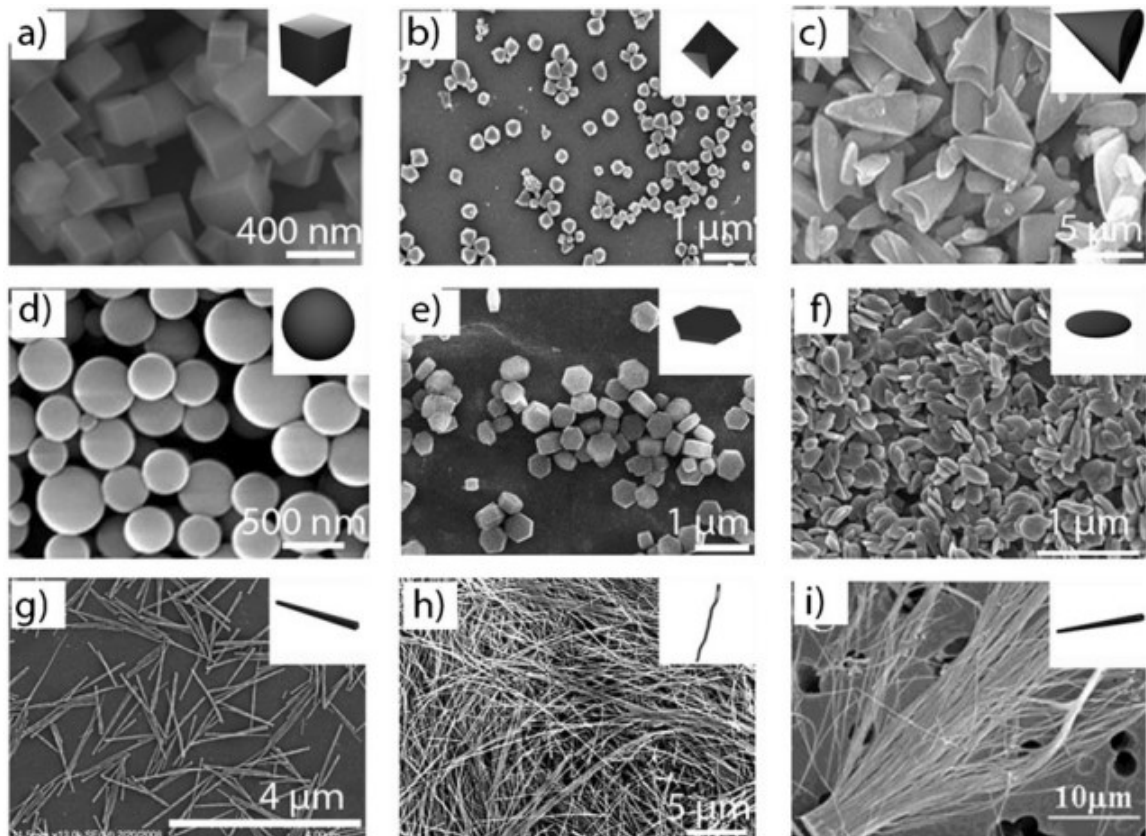


Fonte: A autoria própria (2021)

Segundo Yang *et al.* (2018), a variação de concentração do ligantes orgânicos, pode alterar com facilidade a morfologia de uma MOF. Ainda segundo o autor, a morfologia de

nanobastões apresenta uma excelente área superficial e cristalinidade. Vale ressaltar que, aliado as concentrações dos ligantes orgânicos a temperatura de síntese inferior as usuais e o maior tempo de reação, pode justificar o aumento da cristalinidade da morfologia encontrada. A Figura 12 apresenta as morfologias mais usuais para MOFs.

Figura 12 – Morfologia das MOFs a) Cúbica b) Octaédrica c) Ponta de flecha d) Esférica e) Prisma Hexagonal f) Placas g) Nanobastão h) Fibras e i) Tubos



Fonte: Carné *et al.* (2011)

Os autores Tehrani *et al.* (2015) e Martínez *et al.* (2018) relatam processos de sínteses para MOF, em que ocorreram a formação de nanobastões de HKUST-1. Esses mesmos autores descrevem sobre a similaridade entre as MOFs de zinco e cobre, o que reforça os resultados encontrados por Yang *et al.* (2018).

6.2 ANÁLISE DA RESISTÊNCIA MECÂNICA

Com o teste uniaxial, percebeu-se que houve queda considerável na resistência a tração dos artigos, como pode-se observar na Tabela 1

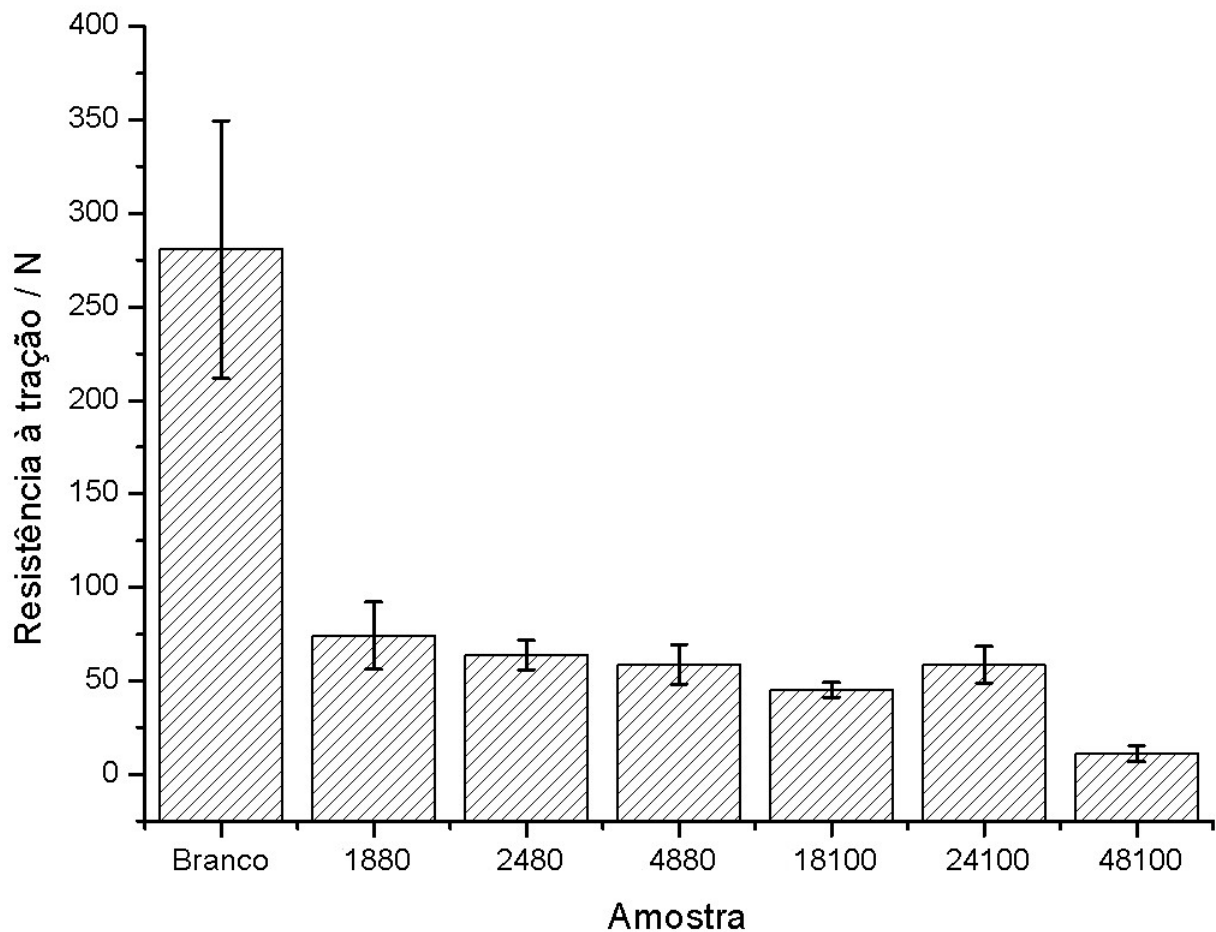
Tabela 1 – Médias dos dados dos testes de tração e seus desvios padrões,

Amostra	Média (N)	Desv. Pad.
Branco	280,80	68,86
1880	74,15	17,84
2480	63,78	7,73
4880	58,84	10,52
18100	45,29	3,98
24100	58,50	9,90
48100	10,97	4,25

Fonte: Autoria própria (2021)

Apartir dos dados da tabela foi construído um gráfico com os desvios padrões, como pode-se observar na Figura 13

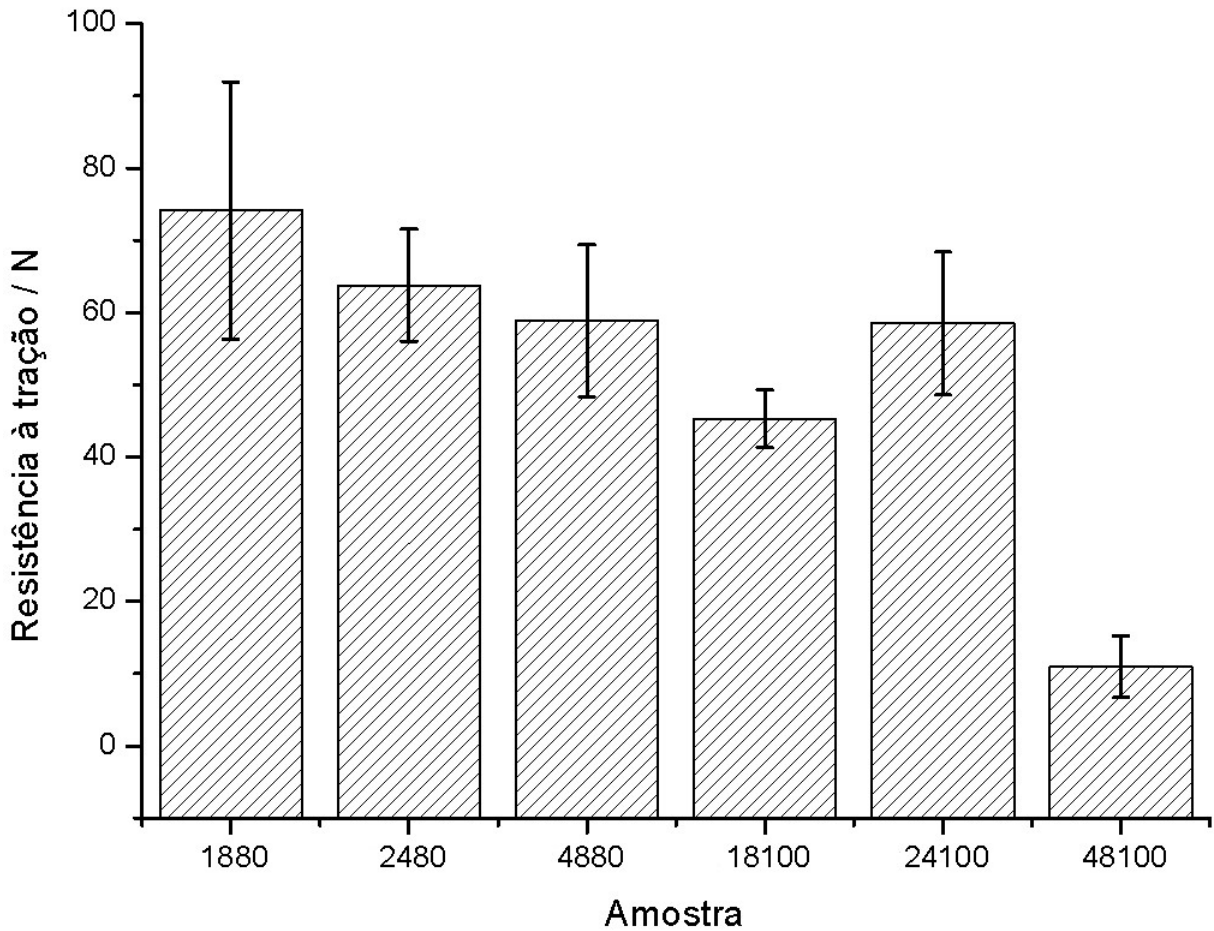
Figura 13 – Gráfico com as médias



Fonte: Autoria própria (2021)

Devido a grande diferença entre o branco e as amostras testadas, diminuição em torno de 75%, construiu-se um segundo gráfico sem o teste da amostra Branco para uma melhor comparação entre as amostras acabadas, como pode-se observar na Figura 14

Figura 14 – Gráfico com as médias



Fonte: Autoria própria (2021)

Nota-se que a temperatura e o tempo de reação influenciam negativamente na resistência das amostras, isso se deve ao caráter ácido das reações de síntese, na primeira etapa da reação quando o tecido de algodão teve interação com o nitrato de cobre, o pH medido foi de 4. Após a adição do ácido trimésico o pH medido foi 2. Segundo (PITA, 1996) e (MATTHEWS, 1909) o algodão na presença de ácido em combinação com a elevação da temperatura, tem perda de resistência mecânica devido a hidrólise da celulose, pois a cadeia polimérica da fibra se rompe devido a quebra da ligação 1,4- β -glicosídica. Essa despolimerização acaba diminuindo a quantidade de interações intramoleculares entre os polímeros de celulose, acarretando na sua perda de resistência.

6.3 AVALIAÇÃO DA COR

Apartir dos dados obtidos com o espectrofotômetro, foi calculado a média e o desvio padrão das três variáveis do espaço de cores L*a*b*, esse processo se faz necessário devido a vari-

abilidade que as medições podem ter, mesmo dentro de uma mesma amostra. Essa variabilidade é mostrada pelo desvio padrão, quanto mais próximo de zero menor é a variabilidade dos dados, enquanto que valores altos indicam uma grande variação dos dados. A partir da análise da média foi possível indentificar a variação de cor do tecido, na Tabela 2 pode-se observar os valores $L^*a^*b^*$ das amostras.

Tabela 2 – Valores médios de L^* , a^* e b^* do espaço CIE Lab e seus desvios padrões (Dp).

Amostra	L	Dp L	a	Dp a	b	Dp b
Branco	89,19	0,26	-1,42	0,16	0,14	0,45
1880	87,87	1,43	-9,52	1,59	-0,69	1,20
2480	85,72	2,62	-11,77	3,81	-3,68	3,90
4880	87,82	0,83	-10,75	2,13	-1,38	1,14
18100	89,55	1,41	-4,88	2,09	2,18	2,01
24100	88,18	2,65	-6,43	1,82	1,00	1,39
48100	89,06	1,22	-4,72	1,00	2,74	1,12

Fonte: Autoria própria (2021)

A partir dessas coordenadas calculo-se a diferença de cor (ΔE), este valor simboliza a distância que a coordenada está em relação a um ponto do espaço tridimensional $L^*a^*b^*$, sendo assim a distância entre as coordenadas das amostras acabadas e o tecido Branco sem acabamento, pode ser observada na Tabela 3

Tabela 3 – Diferença entre as coordenadas Lab das amostras e a amostra Branco.

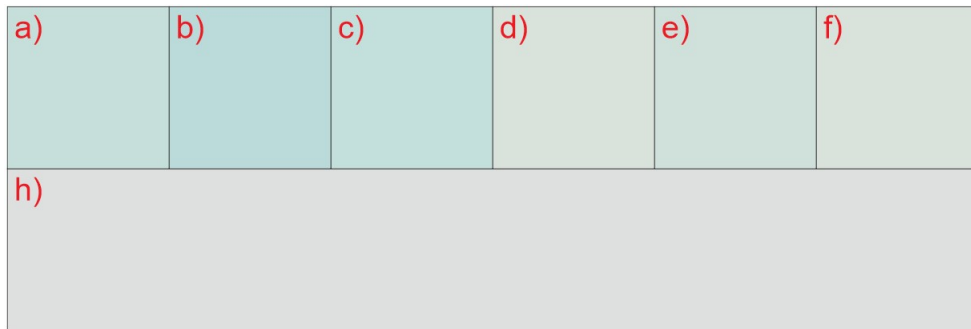
Amostras	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Branco	-	-	-	-
1880	-1,32	-8,09	-0,82	8,24
2480	-3,47	-10,35	-3,81	11,56
4880	-1,37	-9,33	-1,52	9,55
18100	0,36	-3,46	2,05	4,04
24100	-1,01	-5,01	0,87	5,18
48100	-0,12	-3,30	2,61	4,21

Fonte: Autoria própria (2021)

Devido a dificuldade de visualização da diferença de cor entre essas amostras no espaço tridimensional, e ainda como nesses valores de delta é possível notar a diferença visualmente e com facilidade, contruiu-se o comparativo mostrado na Figura 15

Assim é fácil indentificar a variação de cor que as amostras sofreram, tendo uma tendencia a tonalidades mais azuis. Segundo Gascon *et al.* (2008) a MOF HKUST-1 possui cor característica azulada, o que justifica as amostras com o acabamento terem uma variação de cor tendendo a tons mais azuis em relação ao substrato branco sem tratamento. As tonalidades mais amareladas apresentada pelas amostras sintetizadas a $100^{\circ}C$ podem ser justificadas pela maior degradação que essas amostras sofreram.

Figura 15 – Comparativo de cores entre a amostra sem tratamento a as amostras com tratamento, sendo a)1880, b)2480, c)4880, d)18100, e)24100, f)48100 e h)branco.



Fonte: Aatoria própria (2021)

6.4 ANÁLISE ANTIMICROBIANA

Primeiramente foi realizado o cálculo da concentração inicial de bactérias, chegando ao valor de 202.000 ou 2×10^5 UFC/mL, após comparou-se a quantidade inicial com a quantidade final e construiu-se a Tabela 4

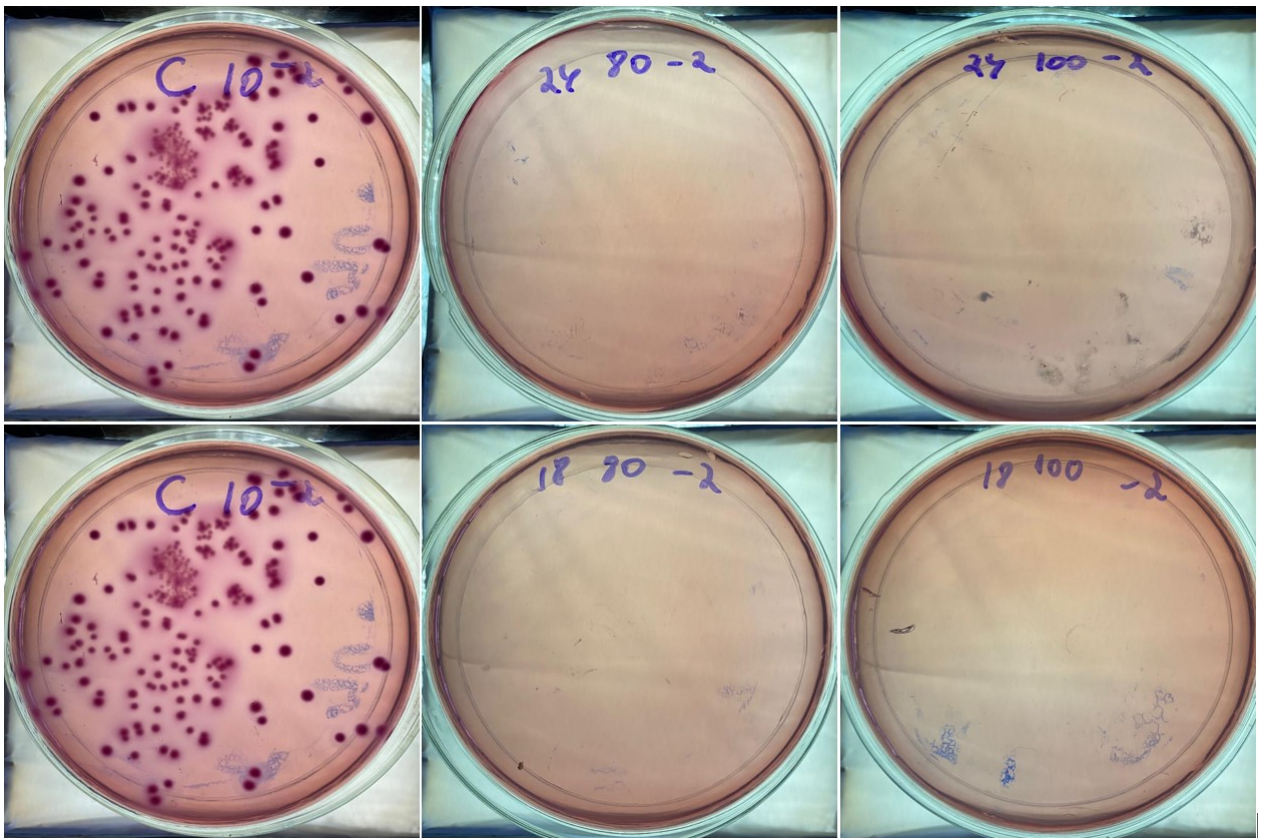
Tabela 4 – Análise antimicrobiana

Amostra	N. de bactérias (UFC mL-1) tempo “0”	N. de bactérias (UFC mL-1) tempo “1h”	Redução Logarítmica	Redução (%)
1880	2.0×10^5	0	5,31	100%
18100	2.0×10^5	0	5,31	100%
2480	2.0×10^5	0	5,31	100%
24100	2.0×10^5	0	5,31	100%

Fonte: Aatoria própria (2021)

A atividade antibacteriana foi muito efetiva, alcançando 100% de diminuição da cultura de bactéria *Escherichia coli* após uma hora de contato, indicando a excelente atividade antimicrobiana da MOF HKUST-1. Segundo Wyszogrodzka *et al.* (2016) isso se deve a ação dos íons metálicos do cobre que causam a ruptura da parede celular e conseqüentemente ocasionam a liberação do material intracelular. Isso acarreta na morte da bactéria, pois ela fica incapacitada em realizar suas atividades biológicas. A Figura 16 apresenta as placas de petri do teste.

Figura 16 – Placas de petri do teste antimicrobiano, sendo a primeira coluna o Branco, a segunda coluna as amostras 2480 e 1880, a ultima coluna as amostras 24100 e 18100



Fonte: Autoria própria (2021)

7 CONCLUSÕES

A busca por novos materiais com atividade antimicrobiana, encontrou nos nanomateriais metálicos um grande aliado, devido a alta capacidade e variabilidade de mecanismos de ações que esses materiais possuem. Assim sendo o presente trabalho foi efetivo na produção de um artigo têxtil com propriedade antimicrobiana.

A partir dos resultados obtidos pode-se verificar que houve a síntese direta da HKUST-1 no tecido de algodão. As imagens da MEV mostraram uma morfologia de nanobastões que apresenta excelente área superficial e cristalinidade. Verificou-se também que mesmo após as lavagens as amostras ainda apresentaram MOF em sua superfície. Esses resultados foram reforçados pela análise de cor do artigo têxtil.

Os resultados obtidos nos testes antimicrobiano, indicaram a excelente propriedade bactericida adquirida pelo substrato após o tratamento. Pela análise mecânica, constatou-se que houve uma considerável queda na resistência mecânica do artigo têxtil, sendo que a temperatura e o tempo de exposição tiveram relação direta e negativa com esse resultado.

Sendo assim, este trabalho apresenta uma das formas de se realizar a síntese direta de HKUST-1 em tecido de algodão. A baixa resistência mecânica do artigo têxtil após o acabamento tende a reduzir a sua vida útil. E ainda, como durante o processo de beneficiamento têxtil, o substrato é constantemente submetido à elevadas tensões, essa baixa resistência ocasionará eventuais problemas no processo produtivo. Esses fatores apresentados inviabilizam a produção desse acabamento em escala industrial.

8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir algumas sugestões de temas que podem ser estudados afim de dar continuidade a este trabalho:

- Realização de estudos sobre como diminuir o impacto na perda de resistência do artigo;
- Realização de BET para defenir a área superficial da MOF;
- Realização de estudo comparativo entre a morfologia encontrada e a octaédrica;
- Realização de estudos de resistência a lavagem e a abrasão.

REFERÊNCIAS

ALCÂNTRA, Alex Sander. **Nanocompósitos de PVC com argila**. Disponível em: <http://agencia.fapesp.br/nanocompositos-de-pvc-com-argila/10455/>.

ANALYTICS BRASIL. **Álcalis Cáusticos: O que é isso?** 2020. Disponível em: <https://www.analyticsbrasil.com.br/blog/alcalis-causticos-o-que-e-isso/>. Acesso em: 13 ago. 2020.

BACHELIER, Bruno; GOURLOT, Jean-Paul. A fibra de algodão: origem, estrutura, composição e caracterização. IMAmt, 2018.

BATTEN, Stuart R; CHAMPNESS, Neil R; CHEN, Xiao-Ming; GARCIA-MARTINEZ, Javier; KITAGAWA, Susumu; ÖHRSTRÖM, Lars; O'KEEFFE, Michael; SUH, Myunghyun Paik; REEDIJK, Jan. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.

BURKINSHAW, Stephen M. **Physico-chemical aspects of textile coloration**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.

CARNÉ, Arnau; CARBONELL, Carlos; IMAZ, Inhar; MASPOCH, Daniel. Nanoscale metal–organic materials. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 40, n. 1, p. 291–305, 2011.

CARUZI, Bianca Bastos. **Síntese da estrutura metal-orgânica HKUST-1 sobre a superfície de lã**. 2017. Monografia (Bacharel em Engenharia Têxtil), UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brazil).

CHUI, Stephen S-Y; LO, Samuel M-F; CHARMANT, Jonathan PH; ORPEN, A Guy; WILLIAMS, Ian D. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃] n. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 283, n. 5405, p. 1148–1150, 1999.

DUAN, Chao; MENG, Jingru; WANG, Xinqi; MENG, Xin; SUN, Xiaole; XU, Yongjian; ZHAO, Wei; NI, Yonghao. Synthesis of novel cellulose-based antibacterial composites of Ag nanoparticles@ metal-organic frameworks@ carboxymethylated fibers. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 193, p. 82–88, 2018.

FANG, David D. **Cotton Fiber: Physics, Chemistry and Biology**. [S.l.]: Springer, 2018.

FERREIRA, Gabriel Fernandes. A química das redes metal-orgânicas e seu potencial em questões ambientais. 2018.

FRIAS, Célia Ferreira *et al.* Cromatografia gasosa-espectrometria de massas e derivatização assistida por micro-ondas na identificação de isômeros de glicose: Uma prática para o ensino avançado em análise e caracterização de compostos orgânicos. **Quim. Nova**, v. 37, n. 1, p. S1, 2014.

GASCON, Jorge; AGUADO, Sonia; KAPTEIJN, Freek; JORGE. Manufacture of dense coatings of $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (hkust-1) on α -alumina. **Microporous and Mesoporous Materials**, Elsevier, v. 113, n. 1-3, p. 132–138, 2008.

GORDON, Stuart; HSIEH, You-lo. **Cotton: Science and technology**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2006.

LIS, Manuel J; CARUZI, Bianca Bastos; GIL, Guilherme Andreoli; SAMULEWSKI, Rafael Block; BAIL, Alesandro; SCACCHETTI, Fabio Alexandre Pereira; MOISÉS, Murilo Pereira; BEZERRA, Fabricio Maestá. In-situ direct synthesis of hkust-1 in wool fabric for the improvement of antibacterial properties. **Polymers**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 4, p. 713, 2019.

LOBO, Renato Nogueiro; LIMEIRA, ETNP; MARQUES, R do N; LOBO. Fundamentos da tecnologia têxtil: da concepção da fibra ao processo de estamparia. **São Paulo: Érica**, 2014.

LOCKUÁN, FE. La industria textil y su control de calidad ii fibras textiles. **Creative Commons Atribucion NoComercial-CompartirIgual**, v. 3, 2013.

MANO, Eloisa Biasotto. **Polímeros como materiais de engenharia**. [S.l.]: Editora Blucher, 1991.

MARTÍNEZ, L Marcela T; IVANOVA, Svetlana; BENOÎT, Louis; ODRIOZOLA, José Antonio. 2. synthesis and identification methods for zeolites and mofs. *In: Zeolites and Metal-Organic Frameworks*. [S.l.]: Amsterdam University Press, 2018. p. 25–52.

MATTHEWS, Joseph Merritt. **Laboratory manual of dyeing and textile chemistry**. [S.l.]: J. Wiley & sons, 1909.

MELO, Celso Pinto de; PIMENTA, Marcos. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias estratégicas**, v. 9, n. 18, p. 09–22, 2010.

MIÚRA, Marcelo; MUNOZ, Sandra PV. Manual técnico têxtil e vestuário: Fibras têxteis. **São Paulo: SENAI**, 2015.

NEUFELD, Megan J *et al.* Immobilization of metal–organic framework copper (ii) benzene-1, 3, 5-tricarboxylate (cubtc) onto cotton fabric as a nitric oxide release catalyst. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 7, n. 48, p. 26742–26750, 2015.

PEZZOLO, Dinah Bueno. Tecidos: História. **Tramas, Tipos e Usos. 2ª. ed. São Paulo: Senac São Paulo**, 2007.

PINTO, Marcia da Silva *et al.* In situ synthesis of a cu-btc metal–organic framework (mof 199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton. **Cellulose**, Springer, v. 19, n. 5, p. 1771–1779, 2012.

PITA, Pedro. Fibras têxteis. **Rio de Janeiro: Senai/Cetiqt**, v. 1, 1996.

PRESTIPINO, Carmelo; REGLI, Laura; VITILLO, Jenny Grazia; BONINO, F; DAMIN, A; LAMBERTI, Carlo; ZECCHINA, Adriano; SOLARI, PL; KONGSHAUG, KO; BORDIGA, Silvia. Local structure of framework cu (ii) in hkust-1 metallorganic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates. **Chemistry of materials**, ACS Publications, v. 18, n. 5, p. 1337–1346, 2006.

RAMOS, AL Dantas; TANASE, S; ROTHENBERG, G *et al.* Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123–133, 2014.

SCHUKRAFT, Giulia EM; AYALA, Sergio; DICK, Benjamin L; COHEN, Seth M. Isoreticular expansion of polymofs achieves high surface area materials. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 53, n. 77, p. 10684–10687, 2017.

SILVA, Deyse Coelho DA. **A Química e suas aplicações no mundo da moda**. 2012. Monografia (Bacharel em Licenciatura em Química), Faculdade Fortium (Faculdade Fortium, Brazil).

SILVA FILHO, Edson Cavalcanti *et al.* O polissacarídeo natural celulose quimicamente modificado no uso da remoção de cations e termoquímica da interação na interface solido/liquido. [sn], 2008.

SILVA, Márcia Gomes da. **Corantes naturais no tingimento e acabamento antimicrobiano e anti-UV de fibras têxteis**. 2018. Tese (Doutorado) — Universidade do Minho, 2018.

SOUZA, Augusto Ulson de. **TÊXTEIS ANTIMICROBIANOS PRODUZIDOS PELA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE TECIDOS DE ALGODÃO E IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMA PECTINOLÍTICA**. 2018. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

TAIPINA, Márcia Oliveira *et al.* **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície.** 2012. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

TAKEUCHI, Suzuka; TAKASU, Akinori. Facile rare-earth triflate-catalyzed esterification of cellulose by carboxylic anhydrides under solvent-free conditions. **Polymer**, Elsevier, p. 121916, 2019.

TEHRANI, Alireza Azhdari; SAFARIFARD, Vahid; MORSALI, Ali; BRUNO, Giuseppe; RUDBARI, Hadi Amiri. Ultrasound-assisted synthesis of metal–organic framework nanorods of zn-hkust-1 and their templating effects for facile fabrication of zinc oxide nanorods via solid-state transformation. **Inorganic Chemistry Communications**, Elsevier, v. 59, p. 41–45, 2015.

TEXTILE EXCHANGE. **Preferred Fiber & Materials Market Report 2018.** [S.l.], 2018.

UNIVERSITY OF LIVERPOOL. **HKUST-1 Metal Organic Framework.** 2019. Disponível em: <https://www.chemtube3d.com/mof-hkust-1-2/>. Acesso em: 25 out. 2019.

VHANBATTE, SB; LANDAGE, SM; WASIF, AI; DANSENA, B; KARCHE, NV. Nanotechnology for antimicrobial finishing of textiles. **International Journal of Advanced Research in Engineering and Applied Sciences (IJAREAS)**, v. 6, p. 14–23, 2017.

WAKELYN, Phillip J; BERTONIERE, Noelle R; FRENCH, Alfred D; THIBODEAUX, Devron P; TRIPLETT, Barbara A; ROUSSELLE, Marie-Alice; JR, Wilton R Goynes; EDWARDS, J Vincent; HUNTER, Lawrence; MCALISTER, David D *et al.* **Cotton fiber chemistry and technology.** [S.l.]: CRC Press, 2006.

WANG, Chen; QIAN, Xueren; AN, Xianhui; WANG. In situ green preparation and antibacterial activity of copper-based metal–organic frameworks/cellulose fibers (hkust-1/cf) composite. **Cellulose**, Springer, v. 22, n. 6, p. 3789–3797, 2015.

WYSZOGRODZKA, Gabriela; MARSZAŁEK, Bartosz; GIL, Barbara; DOROŻYŃSKI, Przemysław. Metal-organic frameworks: mechanisms of antibacterial action and potential applications. **Drug Discovery Today**, Elsevier, v. 21, n. 6, p. 1009–1018, 2016.

YANG, Fan; MU, Hao; WANG, Chongqing; XIANG, Long; YAO, Ke Xin; LIU, Lingmei; YANG, Yang; HAN, Yu; LI, Yanshuo; PAN, Yichang. Morphological map of zif-8 crystals with five distinctive shapes: Feature of filler in mixed-matrix membranes on c3h6/c3h8 separation. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 30, n. 10, p. 3467–3473, 2018.

YETISEN, Ali K; QU, Hang; MANBACHI, Amir; BUTT, Haider; DOKMECI, Mehmet R; HINESTROZA, Juan P; SKOROBOGATIY, Maksim; KHADEMHOSEINI, Ali; YUN,

Seok Hyun. Nanotechnology in textiles. **ACS nano**, ACS Publications, v. 10, n. 3, p. 3042–3068, 2016.

YU, Ming; LI, Wanxin; WANG, Ziqiang; ZHANG, Bowu; MA, Hongjuan; LI, Linfan; LI, Jingye. Covalent immobilization of metal–organic frameworks onto the surface of nylon—a new approach to the functionalization and coloration of textiles. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 6, p. 22796, 2016.

ZILLE, Andrea; ALMEIDA, Luís; AMORIM, Teresa; CARNEIRO, Noémia; ESTEVES, Maria Fátima; SILVA, Carla J; SOUTO, António Pedro. Application of nanotechnology in antimicrobial finishing of biomedical textiles. **Materials Research Express**, IOP Publishing, v. 1, n. 3, p. 032003, 2014.