

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DUANY CARRITO DE OLIVEIRA

**ENSAIOS DE CARBOXIMETILAÇÃO DE TECIDO DE ALGODÃO PARA
SUPORTE DE HKUST-1**

APUCARANA

2021

DUANY CARRITO DE OLIVEIRA

**ENSAIOS DE CARBOXIMETILAÇÃO DE TECIDO DE ALGODÃO PARA
SUPORTE DE HKUST-1**

COTTON FABRIC CARBOXIMETHYLATION ASSAYS FOR HKUST-1 SUPPORT

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciado em Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Rafael Block Samulewski.

APUCARANA

2021



Creative Commons 4.0

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem novas criações sob termos idênticos.

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

DUANY CARRITO DE OLIVEIRA

**ENSAIOS DE CARBOXIMETILAÇÃO DE TECIDO DE ALGODÃO PARA
SUPORTE DE HKUST-1**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título
de Licenciado em Licenciatura em Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Data de aprovação: 09 de dezembro de 2021

Rafael Block Samulewski
Doutorado em Química dos Recursos Naturais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Patrícia Salomão Garcia
Doutorado em Programa de Mestrado e Doutorado em Ciências de Alimentos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Ana Claudia Pedrozo da Silva
Mestrado em Química
Universidade Estadual de Maringá

A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso

APUCARANA

2021

AGRADECIMENTOS

Me expressar é, de certa forma, um desafio, mas durante meus anos na universidade, que não foram poucos por sinal, tive amigos, professores e familiares que me apoiaram e me incentivaram a chegar ao fim do curso. Uns fizeram o uso de palavras outros através de ações que despertaram em mim a vontade de viver a Química, a licenciatura em química.

Obrigado Prof. Dr. Rafael Block Samulewski por ter aceitado o desafio de me orientar, obrigado pelo incentivo e obrigado pelo conhecimento que o senhor me passou.

Obrigado Prof.^a Dr.^a Patrícia Salomão Garcia pelas palavras ditas, palavras que me fizeram acordar e entender a oportunidade que me foi dada e que eu não estava aproveitando.

Aos meus amigos e amigas que estiveram comigo que também não me deixaram desistir.

Mãe, obrigado pelo carinho, paciência e zelo que teve por mim.

A minha namorada por compreender e apoiar minhas decisões.

Peço desculpas a quem não citei, mas se de alguma maneira durante meus anos como graduando você fez parte de minha vida, eu te agradeço.

Mais uma vez obrigado a todos.

RESUMO

Modificações de superfície de materiais têxteis são realizadas como intuito de melhorar e aumentar as interações químicas entre as redes metalorgânicos (MOFs) e o substrato têxtil. O acabamento têxtil com nanomateriais embora apresente excelentes resultados nas funcionalizações, possui algumas limitações quanto as interações químicas. Essas limitações são verificadas principalmente na baixa durabilidade desses acabamentos. Redes metalorgânicas são estruturas cristalinas formadas por um metal intercalado por um ligante orgânico. Esses materiais metalorgânicos são exemplos de materiais 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 teve como objetivo a aplicação direta de HKUST-1 em tecido de algodão modificado por carboxilação. O material obtido por aplicação direta de HKUST-1 foi caracterizado quanto a Difractometria de Raios X, picos presentes nas coordenadas $2\theta=14,7^\circ$ e $16,5^\circ$ não são detectados possível consequência da carboximetilação que altera a estrutura da fibra de celulose, a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier não apresenta pico significativo devido a extensão da molécula de celulose, os resultados da Espectrofotometria CIELAB aponta o um maior ΔE em amostra não carboxilada e o pH_{PCZ} aponta a influência das cargas negativas na superfície do material. Com os resultados obtidos pode-se concluir que a aplicação direta da MOF gerou resultados passíveis de mais estudos, mas satisfatório.

Palavras-chave: acabamento textil; antimicrobiano; HKUST-1; rede metalorgânica.

ABSTRACT

Surface modifications of textile materials are carried out in order to improve and increase the chemical interactions between metalorganic networks (MOFs) and the textile substrate. The textile finishing with nanomaterials, although presenting excellent results in functionalizations, has some limitations regarding chemical interactions. These limitations are mainly verified in the low durability of these finishes. Metalorganic networks are crystal structures formed by a metal intercalated by an organic ligand. These metal-organic materials are examples of materials applied to textile articles in search of new features. Cotton is a cellulosic fiber of great commercial importance, and has good absorption capacity and good breathability, however, because of this it is susceptible to developing microorganisms on its surface. This work had as objective the direct application of HKUST-1 in cotton fabric modified by carboxylation. The material obtained by direct application of HKUST-1 was characterized by X-Ray Diffractometry, peaks present at coordinates $2\theta = 14.7^\circ$ and 16.5° are not detected as a possible consequence of carboxymethylation that alters the structure of the cellulose fiber, Fourier Transform Infrared Spectroscopy does not present a significant peak due to the extension of the cellulose molecule, the CIELAB Spectrophotometry results indicate a higher ΔE in non-carboxylated sample and pHPCZ indicates the influence of negative charges on the surface of the material. With the results obtained, it can be concluded that the direct application of the MOF generated results that could be further studied, but satisfactory.

Keywords: textile finish; antimicrobial; HKUST-1; metallorganic network.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Estrutura morfológica esquemática da fibra de algodão	19
Figura 02: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um corte transversal de fibra madura de algodão <i>G. hirsutum</i> L.	20
Figura 03: Algumas possíveis modificações no algodão	22
Figura 04: HKUST-1.	25
Figura 05: Difractogramas do Branco, C1, C2, H1, H2 e H3.	30
Figura 06: Mecanismo de carboxilação em fibra de algodão	31
Figura 07: Coloração do branco (A) e das amostras carboxiladas C1 (B) C2 (C)	33
Figura 08: Coloração do branco (A) e das amostras com acabamento em HKUST-1H1 (D);H2 (E); H3(F)	33
Figura 09: Espectro das amostras C1, C2, H1, H2 e H3.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 Composição das amostras	30
Tabela 02: Índice de cristalinidade das amostras com acabamento.	32
Tabela 03: Valores médios de L*a*b* do espaço CIE Lab	32
Tabela 04: ΔE das amostras em relação ao branco, conforme dados do CIELab	33
Tabela 05: Valores do pH _{pcz} para amostras	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTC	1,3,5 benzeno tricarbóxico
CrI	Índice de Cristalividade Relativa
DRX	Difratometria de raio X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourir
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	(Rede Metalorgânica) Metal Organic Framework
pH _{PCZ}	pH do Ponto de Carga Zero
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Rpm	Rotação por minuto
SNA	Sociedade Nacional de Agricultura
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

g	Gramas
M ²	Metro quadrado
M	Massa
V	Volume
°C	Graus Celsius
T	Temperatura
K	Potássio
Cl	Cloro
μ	Microns
Cm ⁻¹	Centímetro a menos um
Δ	Delta
Θ	Teta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	JUSTIFICATIVA.....	16
4	REVISÃO DA LITERATURA	18
4.1	Fibras têxteis	18
4.2	Fibra de algodão.....	18
4.3	Modificação de superfície.....	21
4.4	Acabamento antimicrobiano	22
4.5	Metal Organic Frameworks.....	24
4.6	HKUST-1	25
5	METODOLOGIA	27
5.1	Preparo da amostra.....	27
5.1.1	Carboxilação	27
5.1.2	Aplicação direta de HKUST-1.....	27
5.2	Testes e caracterização	28
5.2.1	Composição	28
<u>5.2.1.1</u>	<u>Difratometria de raio X</u>	28
<u>5.2.1.2</u>	<u>Espectrofotometria</u>	28
<u>5.2.1.3</u>	<u>Teste pH_{bcz}</u>	29
<u>5.2.1.4</u>	<u>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</u> ...	29
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
6.1	Difratometria de raio X	30
6.2	Classificação das cores	32
6.3	pH no ponto de carga zero	34
6.4	Análise do FTIR	35
7	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais bactericidas conquista cada vez mais espaço nos últimos anos. Isso ocorre devido à alta resistência que os patógenos estão criando à maioria dos métodos antimicrobianos disponíveis no mercado. Os nanomateriais metálicos tem 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 características bactericida, 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 causar problemas de saúde para a pessoa que utiliza o têxtil contaminado (WANG et al., 2015; VHANBATTE et al., 2017). De acordo com Pinto et al. (2012) e Neufeld et al. (2015) para uma melhor interação entre a fibra de algodão e o material que a funcionaliza, é necessário um processo de modificação da superfície da fibra que altere os grupos químicos de sua superfície, para um de maior

ou melhor reatividade. Sendo assim, esse projeto busca a aplicação direta de HKUST-1 em tecido de algodão com modificação estrutural através de reações de carboxilação, analisando como esse processo influencia nas propriedades do artigo e, futuramente, estudando suas propriedades bactericidas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Síntese direta de HKUST-1 em tecido de algodão carboxilado e estudo da ação antimicrobiana

2.2 Objetivos específicos

- Modificação de algodão através de reações de carboxilação e caracterização do produto obtido;
- Aplicação direta de HKUST-1 em algodão modificado.
- Caracterização dos tecidos obtidos por diferentes técnicas de microscópicas e espectroscópicas;
- Comparação das propriedades físicas dos tecidos com e sem a modificação proposta;
- Estudo da ação antimicrobiana dos tecidos com HKUST-1;
- Estudo da influência da lavagem nas propriedades do tecido após as modificações.

3 JUSIFICATIVA

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 nanoescala 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 e que apresentam grande potencial de aplicação. Dentre as características dos MOFs destacam-se a extensa área superficial, estrutura porosa, cristalinidade e a 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 excelente alternativa para o acabamento têxtil, permitindo a funcionalização e agregando valor comercial ao têxtil. Contudo, segundo Yu et al. (2016), a maioria das interações entre a MOF e o substrato têxtil são oriundas de interações de natureza física, o que torna este acabamento pouco durável e com restrições mercadológicas. Diante disso, melhorar esta interação se faz necessário para a utilização destes compostos nas mais diversas aplicações e assim garantir uma melhor fixação do acabamento. Para isso, uma alternativa é tornar o substrato têxtil mais reativo a partir de modificações de superfície como: a oxidação, a carboximetilação, a esterificação, a acetilação e a carboxilação. Esta última chama a atenção pois além de aumentar a reatividade da superfície da fibra em função da geração de cargas, os grupos carboxilato apresentam grande interação com diferentes centros metálicos, dentre eles o cobre, possibilitando maior interação com a MOF e conseqüentemente aumentando afixação no substrato (DAUL et al.,1952).

Diante do exposto, foi realizado o acabamento em tecido de algodão modificado, pois é uma fibra com grande volume comercial, que sofre ataques de microrganismos. A modificação foi realizada pela aplicação direta da MOF de cobre HKUST-1 no tecido modificado com reações de carboximetilação e sem

modificação. A MOF de cobre HKUST-1 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 propriedades antimicrobianas e tenha baixa ou nenhuma alteração em suas propriedades físicas e mecânicas, aumentando as possibilidades de aplicação do têxtil e agregando valor ao produto final.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Fibras têxteis

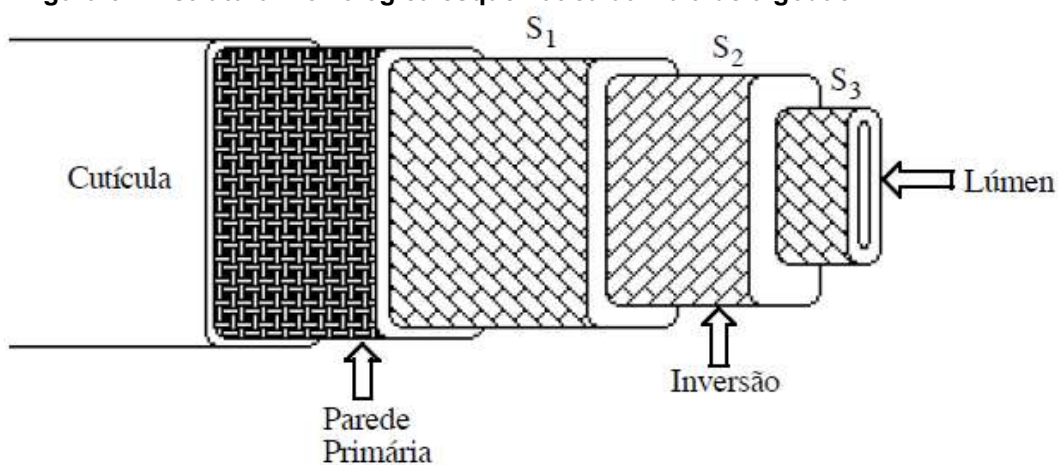
Para que seja possível a produção de determinados tipos de tecidos é necessário que haja um roteiro partindo da escolha da fibra, depois a trama dos fios, pelos acabamentos de tintura, estamparia se houver e então pelos processos de preparação final (GOMES, COSTA, MOHALLEM; 2016). As fibras são elementos filiformes formadas por milhões de grandes cadeias moleculares, sendo por isso considerados materiais poliméricos, cujas propriedades moleculares impactam diretamente em suas propriedades físico-químicas. (LOCKUÁN, 2013). Para que uma fibra seja considerada têxtil, ela deve cumprir com alguns requisitos como flexibilidade, elasticidade e resistência de modo que permitam a fabricação de fios para aplicações têxteis. As fibras têxteis são utilizadas como matéria prima a milhares de anos, servindo primitivamente 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).

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)(2020) 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 tem origem das sementes dos frutos de algumas espécies do gênero *Gossypium*, da família da *Malvacea*, sendo esta fibra um pêlo que se desenvolve em uma única célula epidérmica do tegumento (Maluf & Kolbe 2003). A fibra de algodão é constituída majoritariamente por celulose, 88% a 96% (WAKELYN et al., 2006). Tendo em sua estrutura quatro partes principais denominadas de cutícula, parede primária e parede secundária e lúmen, conforme Figura 1, possuindo características, composições e funções distintas na estrutura fibra. Iniciando pela cutícula localizada no exterior da fibra é uma parede fina, não celulósica, que tem em sua constituição ceras, gorduras, proteínas e pectinas, seguida pela parede primaria que por sua vez tem a função de delimitar a espessura e o comprimento da fibra, constituída por celulose (>50%), proteínas, ceras e pectinas, suas fibrilas exteriores que seguem o sentido do eixo da fibra que se intercepta com as interiores formando uma rede. Após a parede primária se encontra a parede secundária mais espessa e constituída de celulose pura formada pela decomposição das capas de celulose, cuja natureza e estrutura determinam as principais características da fibra sendo composta pelas camadas externa S1 e interna S2, subseqüente a camada S2 há a parede do lúmen, S3, que tem os feixes de fibrilas em redor da fibra dispostos de maneira helicoidal em sentido inverso ao da camada S2, e por ultimo o lúmen localizado na parte mais interna da fibra tendo em sua composição ceras, pectinas e restos de protoplasma (SANTANA, WANDERLEY, BELTRÃO; 1998; PAULO, 1995).

Figura 01: Estrutura morfológica esquemática da fibra de algodão



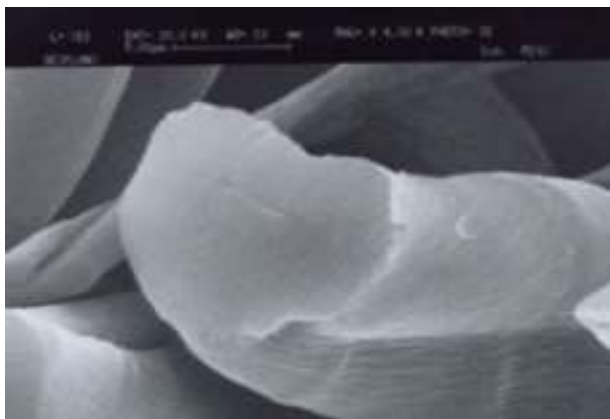
Fonte: Paulo (1995)

O monômero da celulose apresenta três hidroxilas livres, o que confere um caráter hidrofílico à celulose, tendo influencia direta nas propriedades da fibra

(TAIPINA et al., 2012). Grupos hidroxilas estes que dão a celulose capacidade de absorver cerca de 50% do seu peso em água (ALCÂNTARA, DALTIM; 1996). Possui boa resistência aos álcalis e devido a essa propriedade a maioria dos reagentes utilizados durante os processos de tratamento e acabamento têm natureza alcalina (PITA, 1996). 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 esse processo acelerado por incremento da temperatura ou tempo de exposição. (PITA, 1996; MATTHEWS, 1909) 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 secção transversal na forma de rins, como apresentada na figura 2. 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. Devido a sua composição rica em celulose, o algodão possui uma grande quantidade de hidroxilas, o que lhe confere um aspecto hidrofílico, limitando seus processos a materiais solúveis em água. Logo para uma interação com materiais hidrofóbicos buscando ampliar a gama de possibilidades de interações, se faz necessário uma modificação de superfície (TAIPINA et al., 2012).

Figura 02: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um corte transversal de fibra madura de algodão *G. hirsutum* L.



Fonte: BACHELIER; GOURLOT (2018)

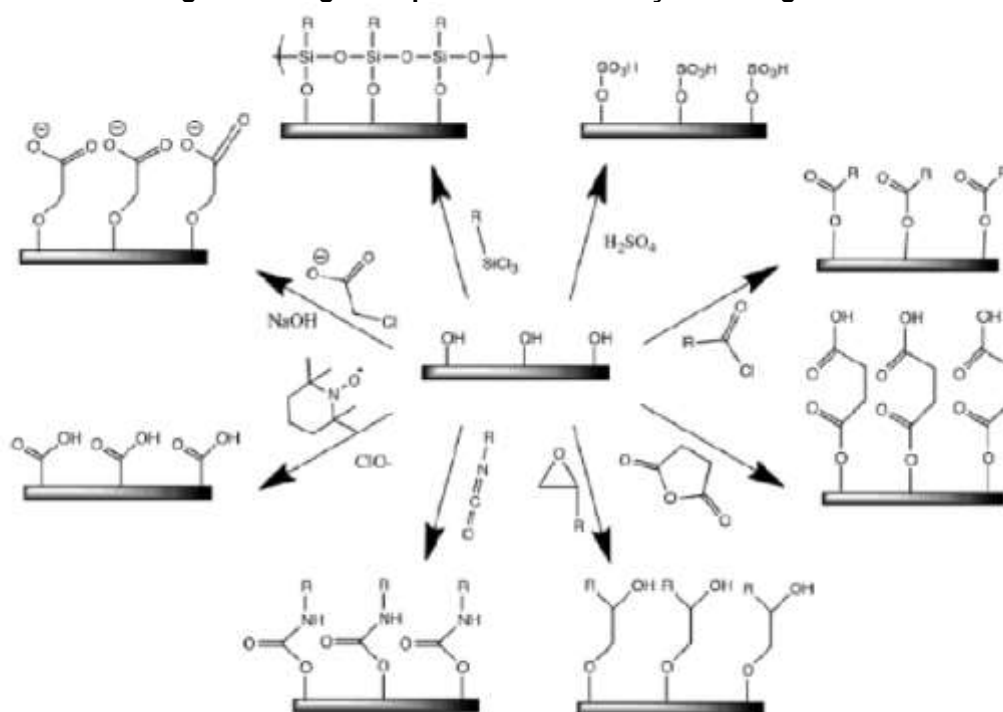
4.3 Modificação de superfície

Durante a reação de modificação, dependendo da composição, o agente modificador realiza interações com os centros ativos presentes na superfície do material, geralmente sendo grupos hidroxilas. Essas reações de enxerto em grupos funcionais, 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 nanocompósitos, 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 hidroxila ativos da superfície. A modificação de superfície de um polissacarídeo segue o mesmo mecanismo. No entanto as hidroxilas da celulose são pouco reativas. Dentre elas, 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 3 traz algumas modificações realizadas em algodão encontradas na

literatura. Alguns desses processos expostos na Figura 3, como a esterificação e a acetilação, ainda são inviáveis economicamente devido à baixa reatividade das hidroxilas 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). Dentre as modificações, uma das mais simples e que ocasiona menor variação das propriedades da fibra é a carboxilação.

Figura 03: Algumas possíveis modificações no algodão¹



Fonte: Taipina et al. (2012)

4.4 Acabamento antimicrobiano

Por permitir a retenção de água e oxigênio, fibras naturais como o algodão agem como excelentes fontes de nutrientes para microorganismo como bactérias e fungos, já que possuem uma estrutura porosa e hidrofílica (ESTEVES; 2009) e devido à resistência que estes organismos vêm criando aos principais métodos de

¹No sentido horário: esterificação com ácido sulfúrico, esterificação com haleto de ácido carboxílico, esterificação com anidrido ácido, esterificação com epóxido, uretanização com cianatos, carboxilação com n-oxiltetrametilpiperidina (TEMPO), carboximetilação com ácido acéticoalogenado, silanização com clrossilanos.

prevenção e combate, tem crescido a procura por novas alternativas de combate a microrganismos. As fibras celulósicas e seus derivados, como as fibras carboximetiladas, possuem potencial de aplicação devido às características de estabilidade térmica, biocompatibilidade e superfícies funcionalizadas (DUAN et al., 2018). Os agentes antimicrobianos empregados na indústria têxtil são também aplicados em setores como, por exemplo, a indústria alimentar e/ou farmacêutica. Segundo Ristić et al. (2011) Têxteis com acabamento antimicrobiano são empregados nos mais diferentes tipos de produtos que vão de decoração a têxteis técnicos, aplicados a vestuários desportivos até itens de aplicação médica. Os têxteis que possuem acabamento antimicrobiano têm 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 derivadas de materiais naturais como a quitosana. Devido à ação biológica desses compostos a avaliação da sua segurança é alvo de constante pesquisa.

A gama de microrganismos no ambiente é vasta, estimam-se que pelo menos 100 trilhões de células microbianas estão hospedados no corpo de um humano adulto, chamados de flora normal, bactérias fungos e protozoários distribuem-se pelas partes do corpo que estão em contato com o meio ambiente, no entanto cada uma destas partes possui uma microbiota com característica própria, porém alguns destes organismos podem causar infecções se ocorrer danos ao tecido em que essas microbiotas estão em contato ou até mesmo com a baixa da imunidade do hospedeiro a elas (CORADI; 2018).

Um bom têxtil antimicrobiano é aquele que apresenta baixa toxicidade para o consumidor e que é 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 a impossibilidade da proliferação de microrganismos no substrato têxtil.

4.5 MetalOrganic Frameworks

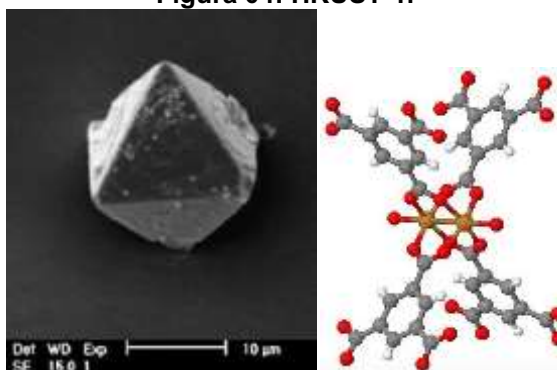
As MOFs são materiais cristalinos nanoporosos, formados por núcleos metálicos interligados por um ligante orgânico. Esses ligantes acabam criando espaços, formando uma estrutura tridimensional porosa, com elevada área superficial e volume de poros. Essa arquitetura híbrida abre possibilidade para sintetizar uma grande variedade de novos materiais porosos, que podem ser utilizados nas mais variadas aplicações como captura de gases, ótica não linear, trocas iônicas, entre outros (PRESTIPINO et al., 2006). As sínteses de MOFs têm ocorrido principalmente em condições solvotérmicas. Os MOFs possuem uma delicada característica, qualquer pequena mudança que haja na composição ou nos parâmetros do processo da síntese (temperatura, tempo, mudança de pH da solução, sal do metal ou solvente) podem ter um grande impacto nas estruturas formadas assim também influenciam suas propriedades (BIEMMI; 2009). Sínteses solvotérmicas indicam que na reação estão presentes outros tipos de solventes diferente de água (LEE; 2013). 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 plasmática. 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 (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 alguns acrônimos, 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 isoreticular (RAMOS et al., 2014). Sua síntese é relativamente simples, em temperaturas inferiores a 200 °C, devido à 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 à conclusão que a escolha da concentração correta no processo de síntese são de extrema importância, pois alteram com certa facilidade a morfologia da MOF obtida.

4.6 HKUST-1

A MOF HKUST-1, 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 4.

Figura 04: HKUST-1.²



Fonte: Esq. GASCON; AGUADO; KAPTEIJN, (2008) / Dir. Autoria própria (2021)

²Esquerda: Morfologia octaédrica do MOF do HKUST-1 em imagem de MEV. Direita: Estrutura de bolas HKUST-1 com átomos de cobre em dourado, nitrogênios em vermelho, carbonos em cinza e hidrogênios em branco.

O HKUST-1 possui extensa área superficial e uma estrutura porosa com poros retangulares que chegam a 9,0 x 9,0 Å (PRESTIPINO et al., 2006). É um material extremamente 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; AGUADO; KAPTEIJN, 2008). Possui característica bactericida e bacteriostática (WYSZOGRODZKA et al., 2016). O cobre interage com as superfícies das células microbianas se ligando aos grupos carboxilas e aminas, assim micróbios com maior densidade destes grupos em suas superfícies têm uma afinidade maior, se ligando com mais facilidade as nanopartículas de cobre. Os íons de Cu^{2+} em elevada concentração inibem a multiplicação do DNA e a síntese de aminoácidos em micróbios, através da formação de espécies reativas ao oxigênio (PELGRIFT, FRIEDMAN; 2013). A morfologia mais comum para a HKUST-1 é a octaédrica, como pode ser observado na Figura 4, podendo ser mantidos juntos por vários tipos de ligações como: coordenação de metal, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e empilhamento π - π . 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 um material com características bactericidas.

5 METODOLOGIA

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e utilizados sem prévia purificação. Foi utilizado tecido 100% algodão de gramatura 210 ± 5 g/m².

5.1 Preparo da amostra

Primeiramente as amostras foram cortadas em formato retangular de dimensões 5 x 8cm, logo após foi realizado enxague nas amostras com uma relação de banho de 1:40 (m:v) de água, e 1 mL L⁻¹ de detergente não iônico, por dez minutos a $40 \pm 0,5$ °C.

5.1.1 Carboxilação

A reação de carboxilação do algodão foi realizada de acordo com metodologia descrita por Daul e colaboradores. (DAUL et al., 1952). As amostras de algodão foram previamente dispostas em soluções aquosas de ácido monocloroacético com concentração de 15% (m:v) por 5 minutos. Em seguida, as amostras embebidas em soluções aquosas de hidróxido de sódio 40% (m:v) em temperatura ambiente por 45 segundos e após este tempo, neutralizadas em solução alcóolica de ácido acético, lavadas com etanol absoluto e secas. Este processo foi repetido em outras amostras de tecido de algodão puro, desta vez com soluções aquosas de hidróxido de sódio aquecidas entre 60~70°C.

5.1.2 Aplicação direta de HKUST-1

A aplicação da MOF se baseou nos processos hidrotermal descritos por Wang et al.(2015) e Lis et al. (2019). As amostras modificadas com ou sem aquecimento, bem como as amostras sem processo de carboximetilação foram colocadas em Erlenmeyers, onde foi adicionado 0,02 g do composto acrescidos de 25 ml de etanol e 25 ml de água destilada. A amostra foi levada ao shaker onde ficou sob agitação constante (110 rpm) a temperatura controlada (50°C) por 1 hora. Em seguida, as amostras foram brandamente enxaguadas em relação de banho de água destilada

a temperatura ambiente para retirada do excesso de reagentes, e secas em ambiente ventilado e sob o abrigo do sol.

5.2 Testes e caracterização

Para caracterizar o material realizou-se difratometria de raios X, teste pH_{PCZ}, espectrofotometria e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

5.2.1 Composição

5.2.1.1 Difratometria de raio X

As análises por difratometria de raios X foram realizadas com o equipamento Difratômetro D2 Phaser (Bruker®) utilizando radiação CuK α (1,54 Å / 8,047 keV), faixa angular (2 θ) de 5 a 60 (graus) e incremento angular de 0,033 graus s⁻¹ (2 graus min⁻¹). Este equipamento foi utilizado em parceria com o LabMulti do campus Londrina da UTFPR. Por meio dos resultados do DRX calculou-se o índice de cristalinidade relativa (CrI) dado pela equação Segual (LIU et al, 2017):

$$CrI(\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (1)$$

Onde I₂₀₀ é a intensidade de pico da difração de rede, que representa tanto a região amorfa quanto a região cristalina do material, e I_{am} é a intensidade de difração da parte amorfa.

5.2.1.2 Espectrofotometria

Para análise de alteração de cordas amostras utilizou-se um espectrofotômetro (DeltaVista 450G), observador 10°, Iluminate D65 e abertura de 2mm. Cada amostra foi aferida três vezes, gerando coordenadas cromáticas. Através dos dados obtidos calculou-se a média bem como o desvio padrão das variáveis L*a*b*, onde a coordenada L* refere-se à luminosidade do objeto avaliado, variando do preto ao branco, o eixo a* varia de vermelho (+a*) à verde (-a*), assim no eixo b* há uma variação entre o amarelo (+b*) para o azul (-b*).

5.2.1.3 Teste pH_{PCZ}

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi aferido segundo metodologia descrita por Uehara (UEHARA, 1979). Em dois tubos Eppendorf de 2mL foram adicionados 50 mg das amostras analisadas. Em um dos tubos foram adicionados 125 µL de solução de KCl 1M e no outro 125 µL de água ultrapura. Ambos os tubos foram agitados por 30 minutos e logo após deixados sob repouso por 24 horas. Após esse tempo foi realizada a aferição do pH das duas dispersões. Todas as análises foram realizadas em quadruplicata. Para calcular o valor de pH_{PCZ} foi utilizada a seguinte equação:

$$\text{pH}_{\text{PCZ}} = 2.\text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) \quad (2)$$

5.2.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Bruker® modelo Vertex 70, com uso de acessório de reflectância total atenuada (ATR), utilizando 32 scans em janela de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de pico de 2 cm⁻¹. Realizada em parceria com o Laboratório de Química Prebiótica da UEL.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A nomeação das amostras com aplicação direta de HKUST-1 estão na Tabela 01.

Tabela 01 Composição das amostras

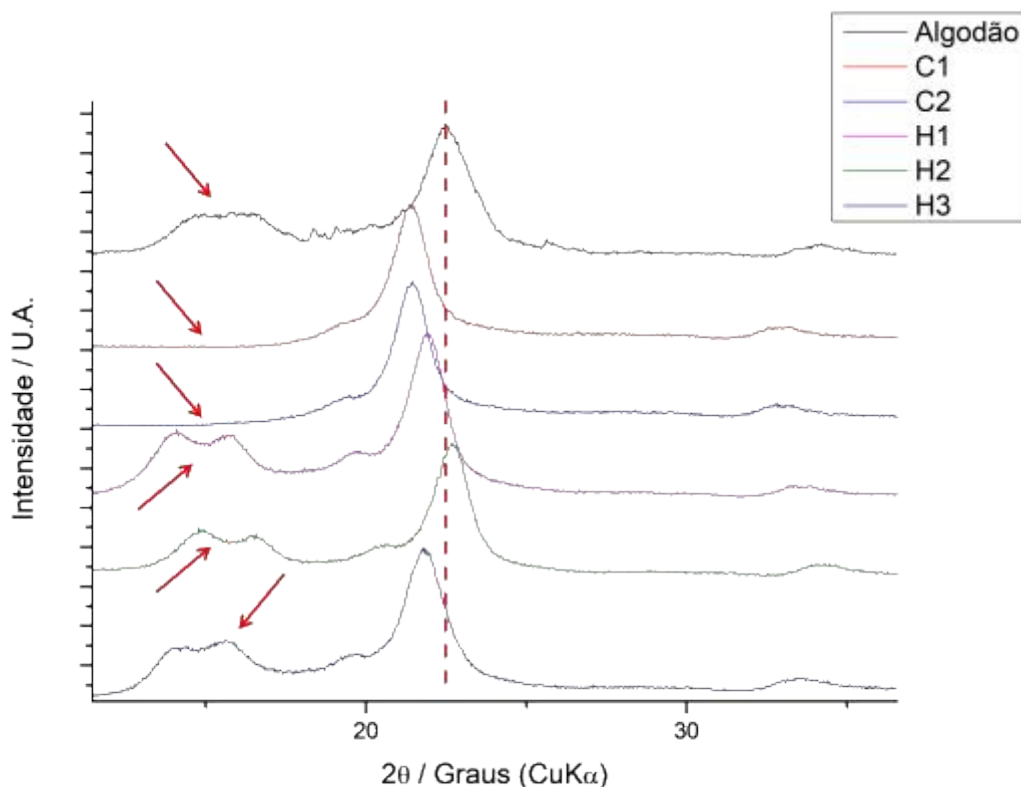
Formulação	HKUST-1	Carboxilação com (CH₂)CICOOH	Temperatura (°C)
Branco	Não	Não	Não
C1	Não	Sim	60
C2	Não	Sim	25
H1	Sim	Não	25
H2	Sim	sim	25
H3	Sim	sim	60

Fonte: Autoria própria (2021)

6.1 Difractometria de raio X

Com objetivo de determinar a presença da MOF HKUST-1 e os efeitos da carboxilação nas amostras realizou-se o DRX, Figura 05. Pode ser observado que, provavelmente em função da cadeia polimérica da celulose serem extensas e compactadas, não foi possível observar a carboxilação por esta técnica.

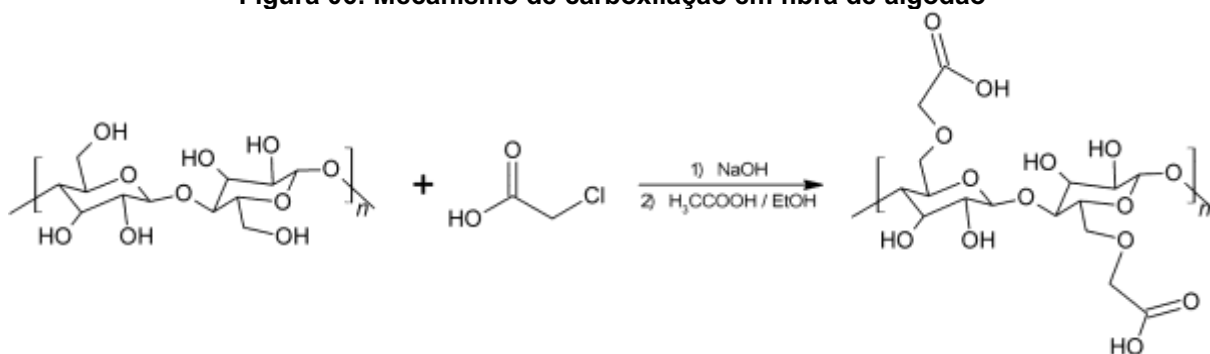
Figura 05: Difractogramas do Branco, C1, C2, H1, H2 e H3.



Fonte: Autoria própria (2021)

Pode-se observar os picos de difração característicos do algodão em $2\theta = 14,7^\circ, 16,5^\circ$ e $22,4^\circ$ indicando que o principal componente era a celulose I (WANG, 2019). Os picos presentes nas coordenadas $2\theta=14,7^\circ, 16,5^\circ$ não aparecem nas amostras C1 e C2, voltando a aparecer nas amostras H1, H2 e H3, podendo o enxerto de grupos carboxílico, Figura 06, modificar as interações inter e intramoleculares bem como as características físico-químicas.

Figura 06: Mecanismo de carboxilação em fibra de algodão



Fonte: Autoria própria (2021)

Os resultados dos cálculos de cristalinidade são expressados na Tabela 02:

Tabela 02: Índice de cristalinidade das amostras com acabamento.

Amostra	Cristalinidade / %
Algodão*	26,6
C1	39,9
C2	50,5
H1	66,9
H2	70,6
H3	69,4

Fonte: Autoria própria (2021)

Os dados apresentados no branco possuem divergência com os de outros trabalhos que apontam uma cristalinidade do algodão entre 63~77% (De Moraes Teixeira et al. 2010). Provavelmente isso ocorreu porque o algodão não foi lavado antes de ser realizada a análise e a diminuição da cristalinidade ocorre pela presença de ceras utilizadas no processo de tear para diminuição do atrito. Mesmo assim, esse resultado não influencia nos demais, uma vez que todas as outras amostras passaram pelo processo de lavagem corretamente.

6.2 Classificação das cores através da espectrofotometria

Tendo em vista que a percepção das tonalidades são diferentes para cada indivíduo, na Tabela 03, contruída com dados do CIELab é possível observar numericamente as coordenadas de cada tonalidade.

Tabela 03: Valores médios de L*a*b* do espaço CIE Lab

	Valores em L*	Valores em a*	Valores em b*
Amostra Branco	92,06	-0,47	6,18
Amostra C1	87,8	-0,45	1,91
Amostra C2	88,56	-0,18	2,91
Amostra H1	89,41	-5,99	0,68
Amostra H2	89,09	-3,61	4,01
Amostra H3	90,14	-2,11	2,69

Fonte: Autoria própria (2021)

Partindo destes resultados obtidos foi possível calcular a distância em que as coordenadas das amostras C1, C2, H1, H2 e H3 se encontram em relação

a amostra branco, sendo capaz de expressar em numeros a diferença de cor(ΔE) conforme apresentado na Tabela 04.

Tabela 04: ΔE das amostras em relação ao branco, conforme dados do CIELab

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Amostra Branco	--	--	--	--
Amostra C1	-3,5	0,29	-3,27	-6,48
Amostra C2	-3,05	-0,02	-4,27	-7,34
Amostra H1	-2,65	-5,52	-5,5	-13,67
Amostra H2	-2,97	-3,14	-2,13	-8,24
Amostra H3	-1,92	-1,64	-3,49	-7,05

Fonte: Autoria própria (2021)

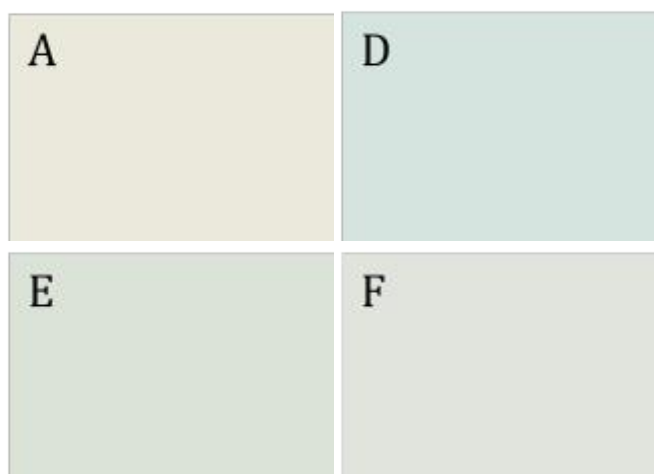
Os resultados expressados nas tabelas anteriores contribuíram para a criação das Figuras 07 e 08, onde se é possível constatar visualmente a diferença da coloração entre as amostras.

Figura 07: Coloração do branco (A) e das amostras carboxiladas C1 (B) C2 (C)



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 08: Coloração do branco (A) e das amostras com acabamento em HKUST-1H1 (D);H2 (E); H3(F)



Fonte: Autoria própria (2021)

É possível perceber que na figura 08 a amostra H1 apresentou tom mais azulado e o ΔE mais distante de zero do que as amostras H2 e H3, mesmo esta não tendo sido carboxilada antes do acabamento. É preciso salientar que apesar da amostra H1 aparentar melhor resultado que as demais, a MOF pode ter se ligado de maneira mais fraca ao algodão e testes de lavagem serão necessários para melhores esclarecimentos.

6.3 pH no ponto de carga zero

Ao se carboxilar o algodão muda-se o pH podendo tornar o artigo mais ácido. Os resultados obtidos com o teste de pH_{pcz} foram plotados na tabela 04.

Tabela 05: Valores do pH_{pcz} para amostras

Amostras	pH_{pcz}
Branco	7,44
Carboxilação	6,94
HKUST-1	4,96

Fonte: Autoria própria (2021)

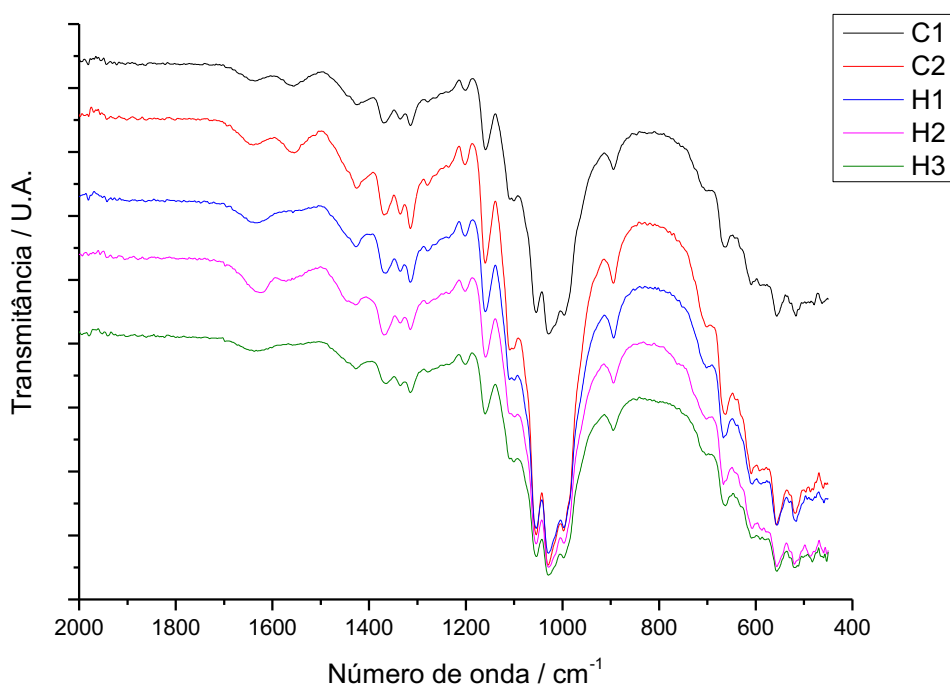
Através dos dados obtidos é possível constatar que a carboxilação deixou o artigo com caráter ácido, podendo diminuir a interação do MOF com as moléculas de celulose, assim o artigo sem carboxilação teria uma maior concentração de MOF, como visualizado no teste de cor feito pelo método CIE Lab. Com esta análise é possível observar que a carboximetilação do algodão leva a uma diminuição do pH_{pcz} . Este resultado era esperado, pois a inserção de carboxilas leva a um aumento de cargas negativas na superfície do material e diminui o potencial de carga zero. O HKUST-1 apresenta valores menores do que 5 para o potencial de carga zero pois, no processo de síntese, algumas terminações carboxílicas do ácido trimésico precursor levando a mesma interpretação dos resultados de carboximetilação.

Observando as cargas nota-se que a interação de HKUST-1 das amostras de algodão com e sem carboxila pode ter sido fruto da interação entre as cargas negativas da MOF com a superfície positiva do algodão, uma vez que o pH das reações de adição de MOF apresentou valores próximos a 6,5.

6.4 Análise do FTIR

A FTIR funciona emitindo radiação nos átomos da molécula testada, fazendo com que as ligações químicas vibrem, estiquem, contraíam ou dobrem. Essas alterações químicas das fibras de algodão são mostradas na Figura 09.

Figura 09: Espectro das amostras C1, C2, H1, H2 e H3.



Fonte: Autoria própria (2021)

Os valores mostrados na Tabela 04 representam numericamente os picos expressos na figura 09.

Tabela 04: Valores obtidos através do FTIR das amostras

Banda /cm ⁻¹	Atribuição
3340	Estiramento O-H
2893	Estiramento C-H
1623	<i>Bending</i> O-H (Água adsorvida)
1421	<i>Bending</i> CH ₂
1314	Estiramento C-O
1021	Deformação angular C-O-C

Fonte: Autoria própria (2021)

Segundo HASHEM et al (2009), o surgimento de uma banda em 1731 cm^{-1} é atribuído a carboxilação (COOH), contudo essa banda não é observada nos resultados apresentados, justificado pelo fato de haver mais celulose do que celulose carboxilada, sendo que até para carboximetilcelulose (CMC) ela apresenta um sinal ínfimo. (HASHEM, 2009) O mesmo ocorre para o MOF HKUST-1 que nem na amostra de melhor interação H1, apresenta banda significativa. Para obter um resultado satisfatório amostra já foram encaminhadas para serem feitos testes em Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

7 CONCLUSÃO

Na busca em sanar problemas que afetam a vida no planeta, diversas tecnologias são criadas ou até mesmo antigos processos reinventados e melhorados, a Ciências encontrou nos metais um aliado para cessar, ou ao menos minimizar os males causados. O acabamento antimicrobiano vem com o intuito de combater a evolução que vírus e bactérias, transformando artigos têxteis em barreiras.

Com os resultados averigou-se que houve a carboxilação do algodão bem como o acabamento textil com HKUST-1, mesmo com testes não apresentando resultado esperado, como FTIR, a espectrofotometria reafirma junto com demais testes, que o tecido sofreu carboxilação e interação com o HKUST-1.

REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- BACHELIER, Bruno; GOURLOT, Jean-Paul. **A fibra de algodão: origem, estrutura, composição e caracterização**. 2018.
- BATTEN, Stuart R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **Cryst Eng Comm**, v. 14, n. 9, p. 3001-3004, 2012.
- BIEMMI, Enrica et al. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1-2, p. 111-117, 2009.
- BURKINSHAW, S. M. **Physico-chemical aspects of textile coloration**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.
- CARUZI, B. B. **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, S. S.-Y. et al. 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.
- CORADI, Michaela et al. **Têxteis antimicrobianos produzidos pela modificação superficial de tecidos de algodão e imobilização de enzima pectinolítica**. 2018.
- DA SILVA PINTO, Marcia; SIERRA-AVILA, Cesar Augusto; HINESTROZA, Juan P. In situ synthesis of a Cu-BTC metal–organic framework (MOF 199) on to cellulosic fibrous substrates: cotton. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1771-1779, 2012.
- DAUL, George C.; REINHARDT, Robert M.; REID, J. David. Studies on the partial carboxymethylation of cotton. **Textile Research Journal**, v. 22, n. 12, p. 787-792, 1952.
- DE MORAIS TEIXEIRA, Eliangela et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595-606, 2010.
- DE SANTANA, J. C. F.; WANDERLEY, Maurício José R.; BELTRÃO, NE de M. Tecnologia da fibra e do fio do algodão, análises e interpretações dos resultados. **Embrapa Agropecuária Oeste-Capítulo em livro técnico (INFOTECA-E)**, 1998.
- DUAN, Chao et al. Synthesis of novel cellulose-based antibacterial composites of Ag nanoparticles@ metal-organic frameworks@ carboxymethylated fibers. **Carbohydrate polymers**, v. 193, p. 82-88, 2018.
- ECHER, F.; ROSOLEM, C. A.; RAPHAEL, J. P. A. Desenvolvimento da planta e qualidade da fibra. **Manual de qualidade da fibra da AMPA**. Cuiabá: Instituto Mato-Grossense do Algodão–IMAmt, p. 206-237, 2018.

- ESTEVEES, Daniel Ferreira. **Aperfeiçoamento das técnicas de avaliação da actividade antrimicrobiana em produtos Têxteis**. Tese de Doutorado. Universidade da Beira Interior. 2009.
- FANG, David D. (Ed.). **Cotton fiber: physics, chemistry and biology**. Springer, 2018.
- FERREIRA, G. F. **A química das redes metal-orgânicas e seu potencial em questões ambientais**. Monografia (Bacharel em Licenciatura em Química) Universidade Federal de São João del-Rei, MG, 2018.
- FRIAS, C. F. 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. Manufacture of dense coatings of Cu₃ (BTC) 2 (HKUST-1) on α -alumina. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 132-138, 2008.
- GOMES, Anne Velloso Sarmiento; COSTA, Ney RóblisVersiani; MOHALLEM, Nelcy Della Santana. Os tecidos e a nanotecnologia. **Revista Química Nova na Escola**, v. 38, n. 4, p. 288-296, 2016.
- GORDON, Stuart; HSIEH, You-lo (Ed.). **Cotton: Science and technology**. Woodhead Publishing, 2006.
- HASHEM, Mohamed et al. Enhancement of wrinkle free properties of carboxymethylated cotton fabric via ionic crosslinking with poly (vinylpyrrolidone). **Journal of Industrial Textiles**, v. 39, n. 1, p. 57-80, 2009.
- LEE, Yu-Ri; KIM, Jun; AHN, Wha-Seung. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 9, p. 1667-1680, 2013.
- LIS, Manuel J. et al. In-situ direct synthesis of hkust-1 in wool fabric for the improvement of antibacterial properties. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 713, 2019.
- LIU, Yongzhuang et al. Efficient cleavage of strong hydrogen bonds in cotton by deep eutectic solvents and facile fabrication of cellulose nanocrystals in high yields. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 9, p. 7623-7631, 2017.
- LOBO, Renato Nogueirol; LIMEIRA, ETNP; MARQUES, R. do N. Fundamentos da tecnologia têxtil: da concepção da fibra ao processo de estamparia. **São Paulo: Érica**, 2014.
- LOCKUÁN LAVADO, F. E. La industria Textil y sucontrol de calidad Fibras textiles. **La Industria Textil y su Control de Calidad** (Primera, pp. 75–85). Retrieved from https://ia801708.us.archive.org/21/items/II.LITYSCDC_201305, 2013.
- MALUF, Eraldo; KOLBE, Wolfgang. Manual: dados técnicos para a indústria têxtil. **IPT, São Paulo**, v. 154, p. 156, 2003.

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

MIÚRA, M.; MUNOZ, S. P. **Manual técnico têxtil e vestuário: Fibras têxteis**. São Paulo: SENAI, 2015.

NEUFELD, Megan J.; HARDING, Jacqueline L.; REYNOLDS, Melissa M. 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**, v. 7, n. 48, p. 26742-26750, 2015.

PAULO, Artur Cavaco. **Influência da agitação mecânica e da composição enzimática no tratamento do algodão com celulases**. Universidade do Minho (Portugal), 1995.

PELGRIFT, Robert Y.; FRIEDMAN, Adam J. Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. **Advanced drug delivery reviews**, v. 65, n. 13-14, p. 1803-1815, 2013.

PEZZOLO, Dinah Bueno. **Tecidos: história, tramas, tipos e usos**. Editora Senac São Paulo, 2021.

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

PRESTIPINO, Carmelo et al. Local structure of framework Cu (II) in HKUST-1 metallorganic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 5, p. 1337-1346, 2006.

RAMOS, André Luis Dantas; TANASE, Stefania; ROTHENBERG, Gadi. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, p. 123-133, 2014.

RISTIĆ, T., ZEMLJIČ, L.F., NOVAK, M., KUNČIČ, M.K., SONJAK, S., CIMERMAN, N.G., STRNAD, S., 2011. **Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles**. In: Méndez-Vilas, A. (Ed.), *Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances*. pp. 36–51.

SADEGHI-KIAKHANI, Mousa et al. Use of pomegranate peels and walnut green husks as the green antimicrobial agents to reduce the consumption of inorganic nanoparticles on wool yarns. **Journal of cleaner production**, v. 231, p. 1463-1473, 2019.

SCACCHETTI, Fabio Alexandre Pereira. **Desenvolvimento de um tecido multifuncional por acabamento para utilização em vestuário desportivo**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade do Minho (Portugal).

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

SILVA, M. G. d. **Corantes naturais no tingimento e acabamento antimicrobiano e anti-UV defibrastêxteis**. Tese (Doutorado) —Universidade do Minho, 2018.

SILVA, D. C. D. **A química e suas aplicações no mundo da moda**. 2012. Monografia (Bacharel em Licenciatura em Química), Faculdade Fortium (Faculdade Fortium, Brazil).

Safra de algodão no Brasil é recorde, indica associação de produtores. **Sociedade Nacional de Agricultura**, Rio de Janeiro, 16 de setembro de 2020. Disponível em: <https://www.sna.agr.br/safra-de-algodao-e-recorde/>. Acesso em: 22, novembro de 2021.

TAIPINA, M. O. et al. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 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**, v. 184, p. 121916, 2019.

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

UEHARA, G. Mineralo-chemical properties of Oxisols. In: **Proceedings... International Soil Classification Workshop**.1979.

VHANBATTE, S. B. et al. 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. **Cotton fiber chemistry and technology**.CRC Press, 2006.

WANG, C. et al. 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.

WANG, Yamei et al. Chitosan-bound carboxymethylated cotton fabric and its application as wound dressing. **Carbohydrate polymers**, v. 221, p. 202-208, 2019.

WYSZOGRODZKA, Gabriela et al. Metal-organic frameworks: mechanisms of antibacterial action and potential applications. **Drug Discovery Today**, v. 21, n. 6, p. 1009-1018, 2016.

YANG, Fan et al. Morphological map of ZIF-8 crystals with five distinctive shapes: feature of filler in mixed-matrix membranes on C3H6/C3H8 separation. **ChemistryofMaterials**, v. 30, n. 10, p. 3467-3473, 2018.

YETISEN, Ali K. et al. Nanotechnology in textiles. **ACS nano**, v. 10, n. 3, p. 3042-3068, 2016.

YU, Ming et al. Covalent immobilization of metal–organic frameworks onto the surface of nylon—a new approach to the functionalization and coloration of textiles. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 1-9, 2016.

ZILLE, Andrea et al. Application of nanotechnology in antimicrobial finishing of biomedical textiles. **MaterialsResearch Express**, v. 1, n. 3, p. 032003, 2014.