

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

JOYCE GABRIELLA DIAS DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA PARA A FABRICAÇÃO DE ARTIGO TEXTIL
ANTIMICROBIANO USANDO RESÍDUOS COMO MATÉRIA-PRIMA**

LONDRINA/APUCARANA

2022

JOYCE GABRIELLA DIAS DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA PARA A FABRICAÇÃO DE ARTIGO TEXTIL
ANTIMICROBIANO USANDO RESÍDUOS COMO MATÉRIA-PRIMA**

**Development of Technology for the manufacture of antimicrobial textile articles
using residue as raw material**

Dissertação de Mestrado apresentado como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - PPGEA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

Orientador: Profº Dr. Fabricio Maestá Bezerra.

Coorientador: Profº Dr. Manuel José Lis.

**LONDRINA/APUCARANA
2022**



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

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



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



JOYCE GABRIELLA DIAS DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA PARA A FABRICAÇÃO DE ARTIGO TEXTIL
ANTIMICROBIANO USANDO RESÍDUOS COMO MATÉRIA-PRIMA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 20 de Maio de 2022

Fabricio Maesta Bezerra, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Alessandra Machado Baron, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Kesia Karina Oliveira Souto Silva, Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Ufrn)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 23/06/2022.

AGRADECIMENTOS

A Deus todo meu agradecimento, por ser minha maior fonte de força e de perseverança. Agradeço imensamente a minha família. Aos meus queridos pais José e Maria do Carmo, que me deram a vida e sempre me apoiaram e incentivaram meu desenvolvimento pessoal e profissional. A minha irmã Larissa, por toda a orientação e inspiração durante a trajetória acadêmica. Ao Felipe, pelas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho, além todo carinho, compreensão, e pelo imensurável apoio.

Aos meus amigos Marcos e Fernanda por todo companheirismo e amizade.

Ao professor Fabricio Maestá Bezerra, pelos ensinamentos, orientação e pela confiança depositada desde a graduação. Ao professor Murilo Pereira Moises, pela contribuição para o desenvolvimento desse trabalho. Ao professor Manuel José Lis, por todo acolhimento e colaboração para meu desenvolvimento como pesquisadora. Ao professor Fábio Alexandre Pereira Scacchetti pelos auxílios na obtenção dos resultados durante a execução a pesquisa.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA).

A CAPES pelo suporte financeiro para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O consumo de produtos à base de poliéster (PES) tem aumentado em todo o mundo, e o segmento têxtil é um dos principais responsáveis. Como resultado, uma grande quantidade de resíduos têxteis de PES está sendo depositada no meio ambiente, o que causa danos ambientais irreparáveis. O processo de reciclagem gera uma série de vantagens sociais e economia para a reinserção de um produto equivalente por meio de processos químicos ou físicos. A reciclagem química é um processo que permite a recuperação de monômeros de PES. Esta técnica pode ser realizada usando etanólise básica para obtenção de ácido tereftálico (TPA). O TPA reciclado (RTPA) impõe-se ser um insumo viável na síntese de estruturas metal-orgânicas (MOF). Essas estruturas são constituídas por íons metálicos e ligantes físicos, sendo classificadas como materiais porosos de alto valor agregado. Assim, o uso de materiais secundários na síntese de MOFs geram rotas estratégicas para sua produção. A ECO-Cu(bdc) é uma MOF composta por RTPA e cobre, que possui propriedade antimicrobiana, mostrando-se como um material promissor no combate à proliferação de doenças contagiosas. Portanto, este estudo apresenta uma tecnologia ecologicamente correta e economicamente viável para a fabricação de acabamentos antimicrobianos em tecidos de PES. Os materiais gerados foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN). O tecido de poliéster funcionalizado foi verificado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise microbiota e avaliação colorimétrica. Os resultados indicaram RTPA puro e o crescimento de cristais de Eco-Cu(bdc). O tecido recoberto com a Eco-Cu(bdc) apresentou atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, e alta fixação das partículas após lavagens. Este estudo apresenta medidas inovadoras para promover a minimização dos problemas econômicos e ambientais causados pelo descarte de resíduos têxteis, com base no desenvolvimento de um método antimicrobiano promissor em fibras de PES.

Palavras-chave: Reciclagem, resíduo têxtil, acabamento antimicrobiano, estrutura metal-orgânica.

ABSTRACT

The consumption of polyester-based products (PES) has increased all over the world, and the textile segment is one of the main culprits. As a result, a large amount of PES textile waste is being deposited into the environment, which causes irreparable environmental damage. The recycling process generates a series of social and economic advantages for the reinsertion of an equivalent product through chemical or physical processes. Chemical recycling is a process that allows for the recovery of PES monomers. This technique can be performed using basic ethanolsysis to obtain terephthalic acid (TPA). Recycled TPA (RTPA) is a viable input in the synthesis of metal organic framework (MOF). These structures are made up of metallic ions and physical binders and are classified as porous materials with high added value. Thus, the use of secondary materials in the synthesis of MOFs generate strategic routes for their production. ECO-Cu(bdc) is a MOF composed of RTPA and copper, which has antimicrobial properties, showing itself as a promising material in combating the spread of contagious diseases. Therefore, this study presents an ecologically correct and economically viable technology for the manufacture of antimicrobial finishes on PES fabrics. The generated materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and hydrogen nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$). The functionalized polyester fabric was verified by scanning electron microscopy (SEM), microbiota analysis and colorimetric evaluation. The results indicated pure RTPA and the growth of Eco-Cu(bdc) crystals. The fabric covered with Eco-Cu(bdc) showed antimicrobial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, and high particle fixation after washing. This study presents innovative measures to promote the minimization of economic and environmental problems caused by the disposal of textile waste, based on the development of a promising antimicrobial method in PES fibers.

Keywords: Recycling, textile waste, antimicrobial finish, metal-organic framework.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Percentual dos plásticos de maior consumo	18
Figura 2- Reações de síntese do poliéster.....	20
Figura 3 - Formas de reuso e rotas de reciclagem dos resíduos têxteis	21
Figura 4 - Processos de quimólise para o poliéster.....	24
Figura 5 - Alcoólise alcalina do poliéster.....	26
Figura 6 - Formação da MOF Cu(bdc)	27
Figura 7- Exemplo de rede metal-orgânica formada por um MOF	29
Figura 8 - Estruturas têxteis obtidas por diferentes métodos utilizados para a produção de (a) tecidos (b) malhas e (c) não tecidos	34
Figura 9 - Metodologia utilizada para a obtenção e aplicação da Eco-Cu(bdc).....	37
Figura 10 - Máquina laboratorial AT1-SW.....	38
Figura 11 – Gráfico do processo 1 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento	40
Figura 12 - Gráfico do processo 2 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento	41
Figura 13 - Gráfico do processo 3 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento	41
Figura 14 - Gráfico do processo 4 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento	42
Figura 15 - Gráfico do processo 5 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento	43
Figura 16 - Ensaio da redução do crescimento de microrganismos de acordo com o teste ASTM E2149-13^a.....	46
Figura 17 - Resultado da despolimerização a temperaturas de 40, 60 e 80 °C, e tempos de 2, 3 e 5 horas (a), em tecido de poliéster puro (b), e o respectivo TPA recuperado (c)	48
Figura 18 - Resultado da despolimerização a temperaturas de 40, 60 e 80 °C, e tempos de 2, 3 e 5 horas (a), sobre os resíduos de tecido de poliéster (b), e o respectivo TPA recuperado (c)	49

Figura 19 - Espectro de ¹ H-RMN do RTPA	52
Figura 20 - Espectro FTIR do RTPA.....	53
Figura 21 - Espectro FTIR da Eco-Cu(bdc).....	54
Figura 22 - Difratoograma de difração de raio-x da Eco-Cu(bdc).....	55
Figura 23 - Análise DLS das partículas de Eco-Cu(bdc).....	56
Figura 24 - Comparação entre as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 1 de aplicação	57
Figura 25 - Comparação entre as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 2 de aplicação	57
Figura 26 - Comparação entre as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 3 de aplicação	58
Figura 27 - Comparação as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 4 de aplicação	58
Figura 28- Comparação as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 5 de aplicação	59
Figura 29 -Banhos dos processos de esgotamento do (a) método 3 e (b) método 4	60
Figura 30 - MEV do tecido de poliéster (a) antes e (b) após revestimento com a ECO-Cu(bdc) sem o uso da microemulsão de silicone, e o (c) resultado após 1 lavagem	61
Figura 31 - Mecanismo de adsorção da Eco-Cu(bdc) pelo tecido de PES	62
Figura 32 - MEV das fibras de poliéster após revestimento com a Eco-Cu(bdc) com 1 (a) 2 (b) 3 (c) 4 (d) 5 (e) e 6 (f) lavagens com magnificação de 2500x.....	63
Figura 33 - MEV das fibras de poliéster após revestimento com a Eco-Cu(bdc) com 1 (a) 2 (b) 3 (c) 4 (d) 5 (e) e 6 (f) lavagens com magnificação de 4000x.....	64
Figura 34 – Redução do crescimento antimicrobiano para (b) <i>Escherichia coli</i> e (d) <i>Staphylococcus aureus</i> em comparação com as (a e c) placas de controle para os respectivos microrganismos.....	66
Figura 35 - Avaliação da atividade antimicrobiana do método de aplicação da Eco-Cu(bdc) após o período de incubação das placas	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Visão geral das vantagens e desafios de várias técnicas de reciclagem de resíduos plásticos.....	22
Tabela 2 - Principais métodos de síntese de MOFs.	28
Tabela 3 - Rendimento de RTPA para a amostra de poliéster puro de acordo com a Equação 1.	50
Tabela 4 - Rendimento de RTPA para a amostra de resíduos de poliéster de acordo com a Equação 1.	50
Tabela 5 - Redução logarítmica e percentual do crescimento microbiano para E.coli e S.aureus.....	65
Tabela 6 - Avaliação da atividade antimicrobiana do tecido tratado com Eco-Cu(bdc) após lavagens.	67

LISTA DE ABREVIATURAS

PES	Poliéster
TPA	Ácido teraftálico
RTPA	Ácido tereftálico obtido por processo de reciclagem
MOF	Estrutura metal orgânica
ECO-Cu(bdc)	Estrutura metal orgânica com RTPA
EG	Etilenoglicol
DMF	Dimetilformamida
PET	Poli(tereftalato de etileno)
K/S	Intensidade colorística
RB	Relação de banho

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	13
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	13
1.1 Introdução	13
1.2 Objetivos	16
1.2.1 Objetivo geral	16
1.2.2 Objetivos específicos	16
CAPÍTULO II	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 Impactos ambientais e sociais dos resíduos de têxteis	17
2.2 Reciclagem da fibra de poliéster	20
2.2.1 Reciclagem química	23
2.2.1.1 Hidrólise básica do PES	25
2.3 Estruturas metal-orgânicas (MOFs)	26
2.3.1 O uso do ácido tereftálico na síntese de MOFs	30
2.4 MOFs aplicadas na área têxtil	33
2.4.1 Estruturas têxteis	33
2.4.2 Aplicações	34
CAPÍTULO III	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Materiais	36
3.2 Método	36
3.2.1 Despolimerização do poliéster	37
3.2.2 Síntese da ECO-Cu(bdc)	39
3.2.3 Aplicação da ECO-Cu(bdc)	39
3.3 Caracterização	44
3.3.1 ECO-Cu(bdc) e RTPA	44
3.3.2 Tecido de poliéster funcionalizado	45
3.3.2.1 Concentração Inibitória mínima (CIM) da MOF Eco-Cu(bdc)	45
3.3.2.2 Redução Bacteriana das amostras têxteis funcionalizadas com a Eco-Cu(bdc)	46
CAPÍTULO IV	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Despolimerização do poliéster	48

4.2 RTPA.....	51
4.3 ECO-Cu(bdc)	53
4.4 Análise da eco-cu(bdc) na superfície do tecido.....	56
4.5 Tratamento antimicrobiano.....	65
4.5.1 Concentração Inibitória mínima (CIM) da Eco MOF-Cu(bdc).....	65
CAPÍTULO V.....	69
5 CONCLUSÃO	69
CAPÍTULO VI.....	70
REFERÊNCIAS.....	70

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O consumo de poliéster (PES) tem aumentado em decorrência do amplo uso na vida cotidiana e nas indústrias, seja para fabricação de embalagens descartáveis, materiais isolantes ou produtos têxteis em geral (ZHOU et al., 2019). Esse fato, resulta na geração de uma grande quantidade de resíduos que quando mal gerenciados causam danos irreparáveis ao meio ambiente (COSNITA et al., 2017). De todas as fibras têxteis consumidas é estimado que 16% seja correspondente às fibras de PES, o que representa um grande acúmulo de resíduos nocivos (SAJN, 2019). Com isso, devido ao baixo índice de biodegradabilidade dos têxteis sintéticos, surgem os graves problemas ambientais com a degradação parcial desse material, onde grandes quantidades de microfibras plásticas são depositadas no meio ambiente (LENG et al., 2018 e SAJN, 2019).

A cada ano cerca de 33 milhões de toneladas de fibras de PES são descartados, e menos de 0,1 milhões de toneladas são recicladas (BERTELÉ, 2017). O processo de reciclagem gera uma série de vantagens sociais e econômicas com a reinserção de um produto equivalente do material primário ou secundário (GEYER et al., 2016 e HUYSMAN et al., 2015), ao gerar alto rendimento de produto e pouco desperdício (Al-SALEM et al., 2009). As técnicas de reciclagem são baseadas em processos mecânicos e químicos (RAGAERT et al., 2017), e possibilitam a recuperação do material de forma semelhante ao produto inicial (WANG, 2010). No entanto, a falta de métodos de triagem para esses materiais ainda prejudica o reuso dessa matéria prima. Sendo assim, a cada vez mais surgem demandas por desenvolvimento de tecnologias de reciclagem que consigam ultrapassar essa barreira (SCHMUTZ, 2022).

A despolimerização trata-se de um processo capaz de realizar a reciclagem química do PES, e pode ser obtida por métodos de solvólise ou pirólise para a

recuperação de monômeros de ácido tereftálico (TPA), dimetiltriptamina (DMT), tereftalato de bis-hidroxieta (BHET) e etileno glicol (EG), ou oligômeros, entre outros materiais (RAHEEM et al., 2019). Esse processo pode ocorrer via hidrólise, alcoólise, glicólise, acidólise ou aminólise, para a clivagem das macromoléculas (SHELL e PANT, 2019; LANGER et al., 2020). Com isso, busca-se reduzir a quantidade de resíduos sólidos de PES no meio ambiente (NIAOUNAKIS, 2020), e a demanda por produtos virgens uma vez que, com a transformação dos resíduos diminui-se a extração de recursos primários (KEBLER et al., 2021). Além disso, a despolimerização resulta na obtenção do TPA utilizando matéria-prima abundante e relativamente barata, como os resíduos têxteis (MANCINI e ZANIN, 2002).

O TPA é um composto comumente usado para várias aplicações, dentre as quais, pode-se destacar a síntese de *metal-organic frameworks* (MOFs) (BAGHERI e GHAEDI, 2020). As MOFs são definidas como materiais porosos, e têm despertado muito interesse da comunidade acadêmica devido à variedade de aplicações (FURUKAWA, 2013). Esses materiais são cristalinos, fornecem uma estrutura de poros ajustáveis, e são constituídas por íons metálicos e ligantes orgânicos (ROWSELL et al., 2004 e MAURIN et al., 2017). Dessa forma, pode-se identificar um grande potencial no uso do TPA reciclado como matéria prima no processo de fabricação de MOFs, uma vez que, se espera que o produto recuperado tenha características semelhantes ao produto comercial.

No campo têxtil, o surgimento de novos acabamentos têxteis antimicrobianos é grande importância. A fibra de poliéster em contato com a pele humana atua como um agente de propagação e hospedagem de microrganismos (GAO e CRANSTON, 2008). A função antimicrobiana em MOFs está relacionada com a presença de metais de transição em sua estrutura, os quais desempenham efeito inibitório ou mortal em microrganismos (YANG et al., 2018). O cobre é um exemplo de metal comumente utilizada na síntese de MOFs por possuir potentes propriedades biocidas (BORKOW, 2009), já utilizado no combate a bactérias (DIZAJ et al., 2014), e vírus, (IMAI et al., 2012).

De forma particular, a MOF Cu(bdc) é de grande interesse industrial, por ser sintetizada com reagentes disponíveis, possuir grande área específica (JABBARI et al.,

2016), e por proporcionar funcionalizações em têxteis (ABDELHAMEED et al., 2017a; KAMEL et al., 2017; LEE et al., 2020). O presente trabalho visa sintetizar a Eco-Cu(bdc) usando nitrato de cobre e TPA de origem ecoamigável, ou seja, obtido por meio da despolimerização de resíduos têxteis, e aplicá-la ao tecido de PES com objetivo de obter um acabamento antimicrobiano resistente a lavagens. Com isso, busca-se estimular a inserção de produtos secundários na produção de MOFs, visando a minimização de problemas industriais e ambientais, além de contribuir para o desenvolvimento de tecnologias têxteis de forma ambientalmente amigável.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver um método de funcionalização têxtil em PES com propriedades antimicrobiana, a partir da aplicação da Eco-Cu(bdc) utilizando usando tecnologia ambientalmente viável.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da temperatura e do tempo no processo de etanolise básica, para a despolimerização de resíduos têxteis de PES;
- Sintetizar a Eco-Cu(bdc) usando ácido tereftálico de origem reciclada (RTPA), e caracterizá-la, assim como também o RTPA, utilizando difração de raios-x (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-RMN}$) e espelhamento dinâmico de luz (DLS);
- Avaliar a presença da Eco-Cu(bdc) aplicada em tecido de PES por microscópio eletrônico de varredura (MEV) sem e com lavagens;
- Verificar efeito antimicrobiano obtido de acordo com o teste da ASTM E2149-13^a para a bactérias *Escherichia coli* (E.coli), mesmo após 5 lavagens, e para a bactéria do tipo *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) a partir da concentrações inibitórias mínimas (CIM), segundo a ATCC[®] 25923[™].
- Realizar análise colorimétrica do tecido com Eco-cu(bdc), para verificar percentual de fixação da Eco-Cu(bdc) no tecido de PES.

CAPÍTULO II

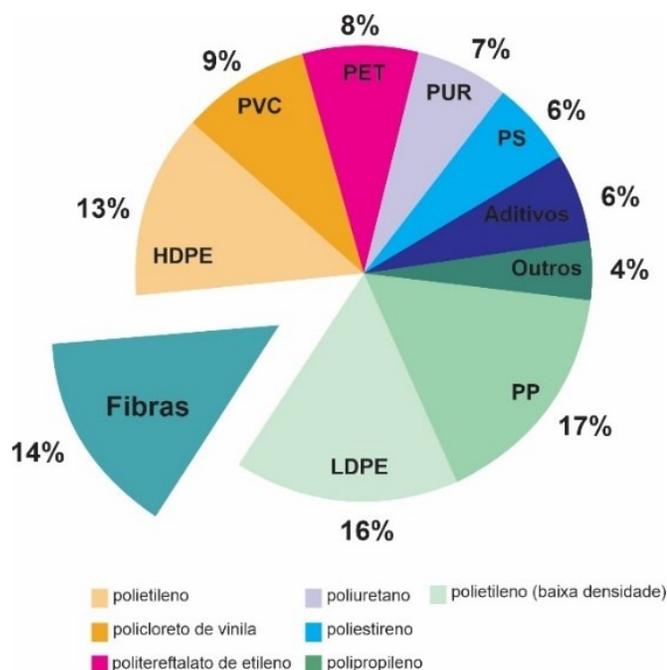
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Impactos ambientais e sociais dos resíduos de têxteis

De acordo com Shirvanimoghddam et al. (2020), a indústria têxtil é um dos setores mais poluentes do mundo devido as emissões de gases tóxicos e a geração de resíduos sólidos pré e pós consumos. Os resíduos gerados antes da utilização do produto são resultados dos processos de produção, sendo conhecidos como resíduos industriais têxteis (BARTL et al., 2020; MUTHU et al., 2012).

De acordo com Bell et al. (2018) a manufatura têxtil contribui em 10% nas emissões de carbono do mundo, e é considerado o segundo setor mais poluidor em nível mundial. É estimado que a produção global de fibras seja superior a 111 milhões de toneladas métricas por ano, e atingiria 146 milhões de toneladas métricas até 2030 (TEXTILE EXCHANGE ORGANIZATION, 2020). Sendo assim, o alto consumo resulta na geração de grande quantidade de resíduos, que quando mal gerenciados causam danos irreparáveis ao ambiente (COSNITA et al., 2017), como a poluição química tóxica da água, do solo, e emissões de gases efeito estufa quando são incinerados (ALLWOOD et al., 2006). Dentre os materiais petroquímicos mais utilizados, as fibras sintéticas têxteis se mostram responsáveis por uma grande fatia do mercado, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Percentual dos plásticos de maior consumo



Fonte: Adaptado de Bartl (2020)

Devido à baixa degradabilidade das fibras de PES, os resíduos não destinados corretamente descarregam grandes quantidades de fibras plásticas no meio ambiente (SAJN, 2019). O gerenciamento desses resíduos normalmente segue por rotas que envolvem processos de reciclagem, incineração ou deposição dos sólidos em aterros sanitários (YASIN et al., 2016; BARTL, 2020). Apesar de alguns métodos proporcionar soluções que retiram os resíduos do meio ambiente, ainda podem existir fatores relacionados a esses que contribuem para a poluição ambiental, como por exemplo, a geração de energia térmica por incineração. Os métodos de queima podem resultar na geração de gases tóxicos na atmosfera, gerados a partir da decomposição de cadeias moleculares do PES e aditivos residuais (PARK e KIM, 2014).

Quando os rejeitos não são encaminhados para aterros, os custos com o descarte são evitados, e ainda, o material pode ser reaproveitado em novos processos industriais, além da preservação do solo e da água (HAWLEY, 2004; WELLE, 2011; CHEN, 2010). A transição do sistema de gerenciamento altamente poluente para processo ambientalmente amigáveis, implica na ampliação de processos de reciclagem (ROOS et

al., 2016). Dessa forma, as técnicas de reutilizar, reprocessar ou reproduzir, podem gerar produtos com equivalência ao material primário (WANG, 2010), visando a conservação de matérias primas, além da minimização dos impactos ambientais causados pela poluição (MUTHU et al., 2012).

As rotas de reciclagem podem ser categorizadas em processos mecânicos, químicos e térmicos (SANDIN e PETERS, 2018). No entanto, as técnicas de reciclagem ainda não são totalmente aplicadas no mundo devido à baixa disponibilidade de métodos e tecnologias capazes de separar e classificar os resíduos (OSTLUND et al., 2015). Com isso, a disseminação de informações sobre as responsabilidades ambientais poderia fornecer incentivos para a indústria têxtil, já que modelos de negócios mais sustentáveis podem oferecer melhores resultados financeiros, maior satisfação do consumidor, redução dos recursos primários e impactos ambientais (WATSON et al., 2015).

A fibra de PES é a fibra mais consumida no mundo sendo responsável pela produção de 84% dos produtos sintéticos têxteis (BARTL, 2020). Estima-se que pelo menos 16% dos produtos têxteis seja correspondente às fibras de PES, o que representa um grande acúmulo de resíduos nocivos (SAJN, 2019). O PES processado tem sido utilizado em uma ampla gama de aplicações devido ao seu baixo custo (THOMPSON et al., 2009; TSHIFULARO e PATNAIK, 2020), notável resistência à tração, resistência química e estabilidade térmica razoável (CALDICOTT, 1999). Com isso, observa-se que a cada ano 33 milhões de toneladas de fibras de PES são descartadas e menos de 0,1 milhões são recicladas. E ainda, estima-se que a produção de materiais plásticos deverá dobrar nos próximos 10 anos (BERTELÉ, 2017; DE SMET, 2019).

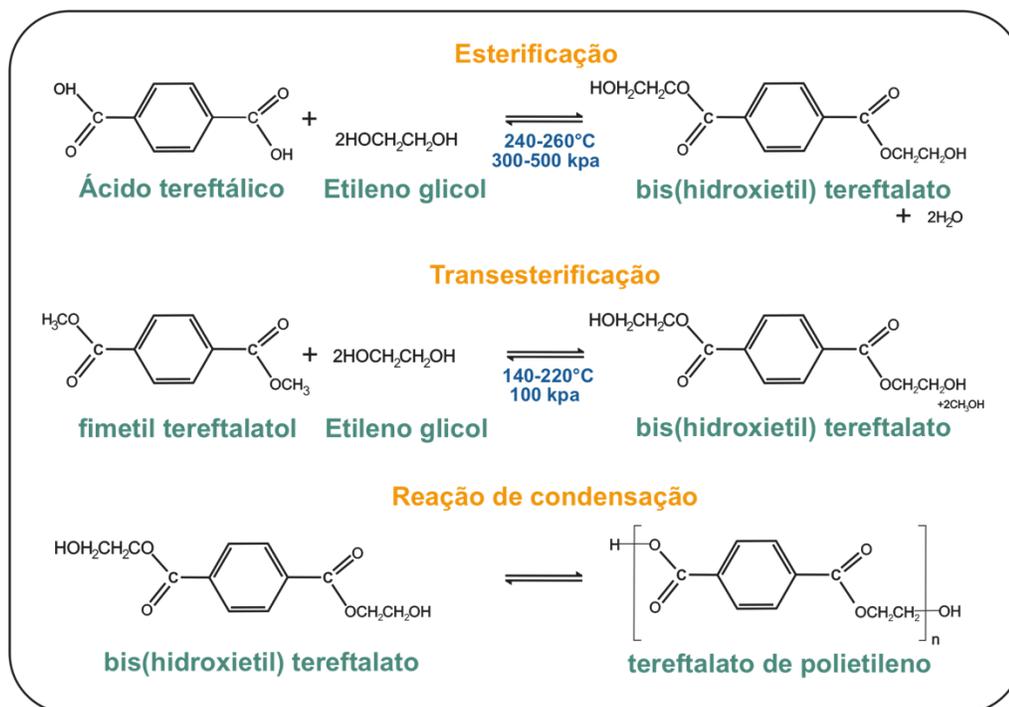
Esses fatores permitem constatar que ainda existe uma grande quantidade de resíduos sem a destinação adequada, além de uma série de vantagens sociais e econômica que estão sendo descartadas pela indústria, uma vez que, a inserção de processos de reciclagem pode resultar na recuperação de produtos equivalentes aos materiais primários ou secundários (GEYER et al., 2016; HUYSMAN et al., 2015). O aumento do uso das técnicas de reciclagem significa uma economia mais circular, onde é esperado que os materiais utilizados pela sociedade sejam mantidos em processos industriais de forma cíclica, com maior tempo e valor possível (THE CIRCULAR

ECONOMY, 2018). Dessa forma, pode-se afirmar que a reciclagem de têxteis gera uma série de benefícios tanto ambientais como econômicos (PENSUPA, 2020).

2.2 Reciclagem da fibra de poliéster

A fibra de PES passou a ser aplicada na indústria têxtil desde 1941, logo depois de ser desenvolvida uma patente sobre um PES a base de glicol e ácido tereftálico, com pontos de fusão altos o suficiente para o desenvolvimento de têxteis (WHINFIELD e DICKSON, 1946). O tereftalato de polietileno ou PES é um material policristalino formado a partir da esterificação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG) ou da transesterificação do tereftalato dimetila com EG (PARK e KIM 2014), como pode-se observar na Figura 2.

Figura 2- Reações de síntese do poliéster



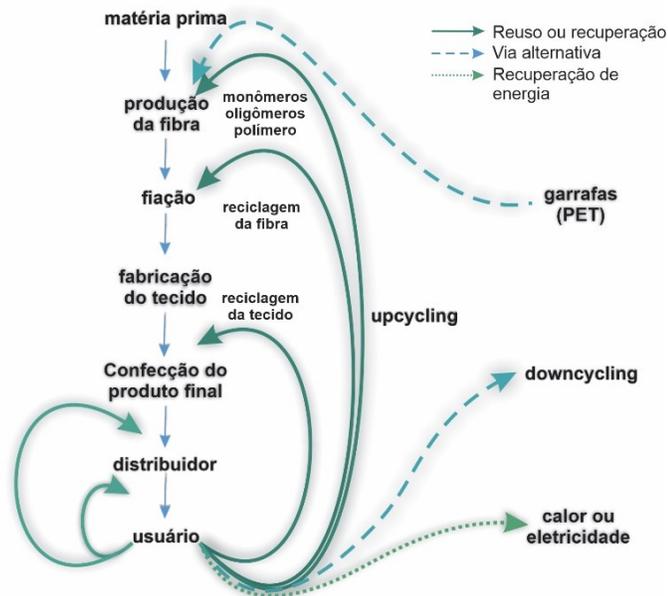
Fonte: Adaptado de Park e Kim (2014)

Diferentemente dos polímeros naturais o PES não é um material biodegradável (EDGE et al., 1991). Com isso, começaram a ser desenvolvidos processos capazes de

reutilizar os seus monômeros e oligômeros. A primeira reciclagem de PES aconteceu em 1977 (MILLER, 2002) e desde então, o interesse pelo desenvolvimento de técnicas tem aumentado criando assim uma alta demanda para o desenvolvimento de processos baseados em métodos de reciclagem (PALME et al., 2017).

Os processos para a obtenção da matéria prima por meio de resíduos são classificados em primários, onde envolve a reciclagem de materiais de pré-consumo, mecânicos ou secundários, químicos ou terciários e térmicos ou quaternários (SANDIN e PETERS, 2018 e AL-SABAGH et al., 2016). As formas de reciclagem e reuso podem seguir por vias distintas como ilustrado na Figura 3. O termo *upcycling* refere-se a processos que permitem que os resíduos sejam reaproveitados, atualizados ou remanufaturados de uma forma com que seja aumentado o valor agregado do produto (SINGH et al., 2019). De forma oposta, o termo *downcycling* está relacionado com os processos que convertem os resíduos em matéria prima de baixo valor, e normalmente são os materiais originários da reciclagem mecânica (PENSUPA, 2020).

Figura 3 - Formas de reuso e rotas de reciclagem dos resíduos têxteis



Fonte: Adaptado de Sandin e Peters (2018)

A reciclagem mecânica consiste nas etapas de triagem, remoção de impurezas, moagem, filtração por fusão e reforma do material plástico (KARAYANNIDIS e ACHILIAS, 2007). Com isso, os processos mecânicos também podem ser considerados processos de preparação, em que o material a ser reciclado é pré tratado mecanicamente para a formação de flocos e chips, visando a melhorar os rendimentos de processos envolvendo outras técnicas, como por exemplo, a reciclagem química. A reciclagem mecânica desempenha funções essenciais para as etapas de reciclagem. Todavia, somente a reciclagem química pode ser classificada como uma técnica de desenvolvimento sustentável, por resultar na obtenção das matérias primas das quais o PES primário é produzido (BARTOLOME et al., 2012). A Tabela 1 demonstra uma visão geral dos processos físicos e químicos disponíveis para tratamentos, assim como as respectivas principais vantagens e desafios.

Tabela 1 - Visão geral das vantagens e desafios de várias técnicas de reciclagem de resíduos plásticos

	Técnicas	Vantagens	Desafios
Reciclagem mecânica e classificação	Flotação	Tecnologia conhecida; Custo-benefício	Eficiência determinada pelas diferenças de densidade nos plásticos
	Filtragem por fusão	Útil para remover contaminantes não fundidos	Potenciais flutuações de pressão na produção
	FT-NIR	Não é necessário pós-secagem	O plástico deve estar seco; preta é indetectável
	Separação Eletrostática	São permitidos tamanhos de partículas pequenas; eficiente para vários plásticos	Exige pré-tratamento
	Flotação de espuma	Eficiente	Exige etapas precursoras necessárias
	Separação por Densidade magnética	Várias frações poliméricas em uma única etapa; técnica baseada em densidade aprimorada	As sobreposições de densidade permanecem
	Detecção de raios-X	Útil para PVC	Relação custo-benefício
Reciclagem química	Quimólise	Operacional para PET; gera valor agregado produtos	Limitado principalmente a polímeros de condensação; Requer alto volumes
	Pirólise	Adequado para misturas altamente heterogêneas de plásticos	Adequado para misturas altamente heterogêneas de plásticos; complexidade de reações;

Craqueamento catalítico fluido	Condições de reação menos rigorosas levam a economia favorável; resultado estreito do produto	A ausência de tecnologia de reator adequada; presença de inorgânicos
Hidrocracking e combinado	Diferentes elementos já comercializados; adequado para misturas de plásticos;	Alto investimento e custos operacionais; alto custo de hidrogênio;
Pressão catalítica	Adequado para oxigênio e halogenado compostos	Falta de informação técnica;
Gaseificação	intermediário valioso	Desvantagens específicas do ar; presença de gases tóxicos

Fonte: Adaptado de Ragaert et al. (2017)

A reciclagem química, também conhecida como reciclagem terciária, é um método bem estabelecido que atende aos princípios de desenvolvimento sustentável (TSHIFULARO e PATNAIK, 2020). Ao contrário da reciclagem mecânica, esse método envolve a transformação da cadeia polimérica, onde o polímero é degradado em unidades de monômeros, ou ocorre a cisão da cadeia polimérica de forma aleatória (SINHA et al., 2008).

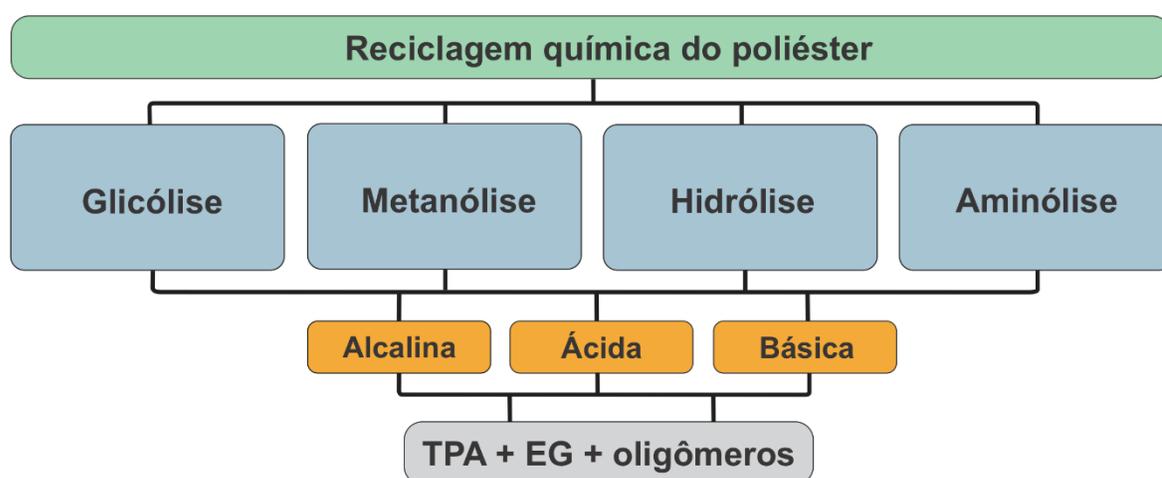
2.2.1 Reciclagem química

A reciclagem química pode ser considerada um dos princípios de desenvolvimento de produtos sustentáveis, uma vez que leva a recuperação dos materiais primários, os quais o polímero é fabricado, assim como de outros produtos secundários de valor agregado, além de ajudar a cumprir as metas da economia circular (KARAYANNIDIS e ACHILIAS, 2007). A despolimerização é um processo controlado de reciclagem química, em que o polímero é decomposto em monômeros ou oligômeros. A reação de despolimerização para resíduos têxteis pode atingir uma eficiência na ordem de 80%, até mesmo quando o tecido é composto por diferentes fibras, como algodão e PES (XU, 2018).

A metodologia aplicada em processos de despolimerização depende dos compostos de síntese do polímero utilizado. Esse processo também pode ser definido como uma decomposição polimérica, tendo como objetivo a diminuição da massa molecular do polímero (POHJAKALLIO et al., 2020). As fibras e os filmes de PES, embora

com excelente durabilidade, podem ser afetados por métodos de solvólise ou pirólise para a recuperação de ácido tereftálico (TPA), Dimetiltriptamina (DMT), Tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) e etileno glicol (EG), ou oligômeros, entre outros materiais (RAHEEM et al., 2019). A clivagem das macromoléculas pode ocorrer via hidrólise, alcoólise, glicólise, acidólise e aminólise, (SHELL e PANT, 2019; LANGER et al., 2020), assim como representado na Figura 4.

Figura 4 - Processos de quimólise para o poliéster



Fonte: Autora (2022)

A alcoólise é baseada no tratamento do PES com álcool e temperaturas relativamente altas, levando à formação de DMT, EG e tereftalato dissódico (RAGAERT et al., 2017). Já a glicólise envolve a transesterificação do PES com excesso de glicol, promovendo a formação de tereftalato de bis-hidroxietila (BHET), etileno glicol (EG), dietileno glicol (DEG), propileno glicol (PG), e polietileno glicol (PEG) (GEORGE e KURIAN, 2014). A glicólise é considerada o método mais antigo e simples de despolimerização do PES, indicado quando o PES destinado a reciclagem é de alta qualidade e sem adição de corantes (SCHEIRS, 1998). A aminólise trata-se da degradação do PES com aminas primárias, para a produção de di-aminas de TPA e EG (RAHEEM et al., 2019). Na hidrólise, o PES residual é reagido com água para despolimerizar em ácido tereftálico e etileno glicol, sendo que o processo pode ser

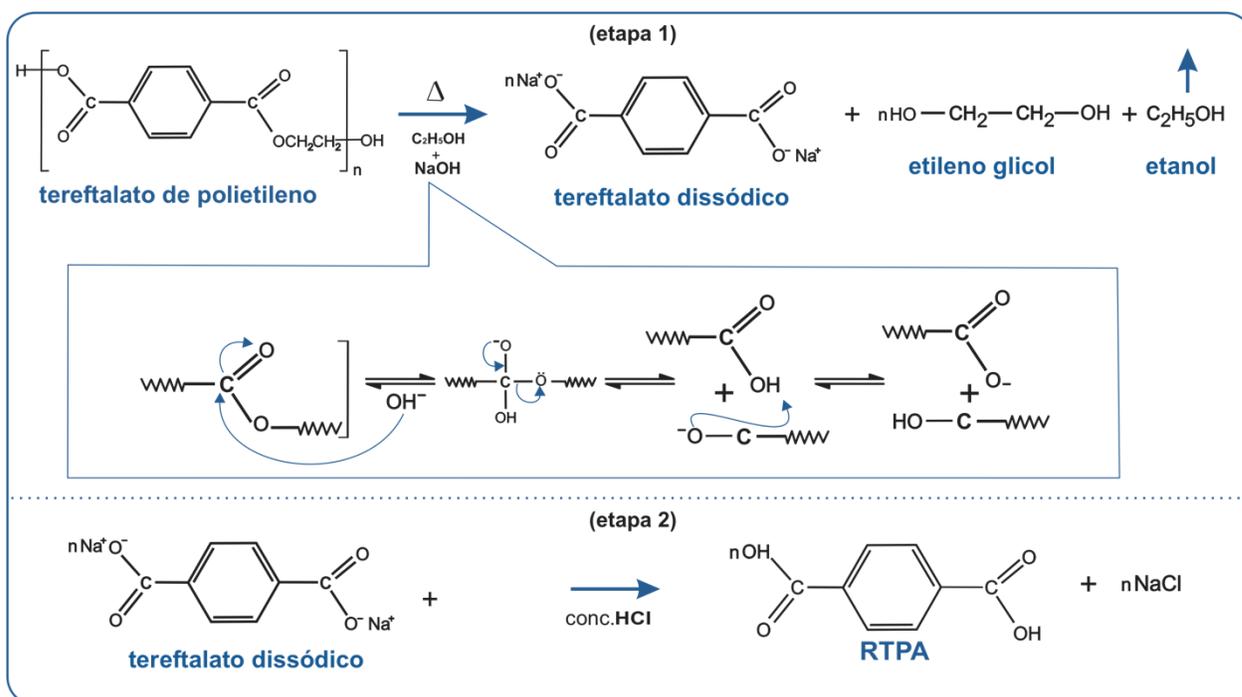
realizado como hidrólise ácida, alcalina e neutra (PASZUN e SPYCHAJ, 1997). Quando o processo atua com alta eficiência de quebra das ligações químicas que unem os monômeros, a tecnologia no processo de quimólise é adequada para a produção de novos produtos ou plásticos (SOLIS e SILVEIRA, 2020).

2.2.1.1 Hidrólise básica do PES

O processo de hidrólise básica do PES é utilizado para separação do etileno glicol e sais tereftálicos. Normalmente, para essa técnica faz-se o uso de uma solução aquosa de hidróxido de sódio ou de potássio, sendo que os sais tereftálicos podem ser hidrolisados facilmente para a formação de ácido tereftálico (KAO et al., 1998). Em meio alcalino, a ausência de íons de hidrogênio para desestabilizar a carbonila é compensada pela presença de um reagente mais nucleófilo, normalmente um hidróxido (OH⁻), ao invés da água e o cátion da base, mais forte que os poucos íons de hidrogênio gerados pela ionização da água, completando a reação (MANCINI e ZANIN, 2002). A hidrólise no processo de despolimerização normalmente está associada a processos pressurizados, ou em baixas pressões com concentrações elevadas de reagentes (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

A reação de hidrólise ou alcoólise pode ser influenciada por diversos fatores como: temperatura, tempo, solvente e a concentração de álcalis (NEALE et al., 1983). De acordo com George e Kurian (2014) a água é um nucleófilo fraco e a adição de um éter como o dioxano e um álcool como o metanol ou o etanol, podem acelerar a degradação química do PES (SINHA et al., 2008). Poucos estudos relatam o uso do etanol para processos de despolimerização do PES, como apresentado na Figura 5. Todavia, trata-se de uma alternativa promissora para a indústria brasileira, já que o etanol é encontrado de forma abundante no Brasil (CASTRO et al., 2006). O uso do etanol na hidrólise alcalina de forma geral é relativamente simples e menos oneroso comparado a outros métodos, como por exemplo a metanólise (KARAYANNIDIS e ACHILIAS, 2007).

Figura 5 - Alcoólise alcalina do poliéster.



Fonte: Autora (2022)

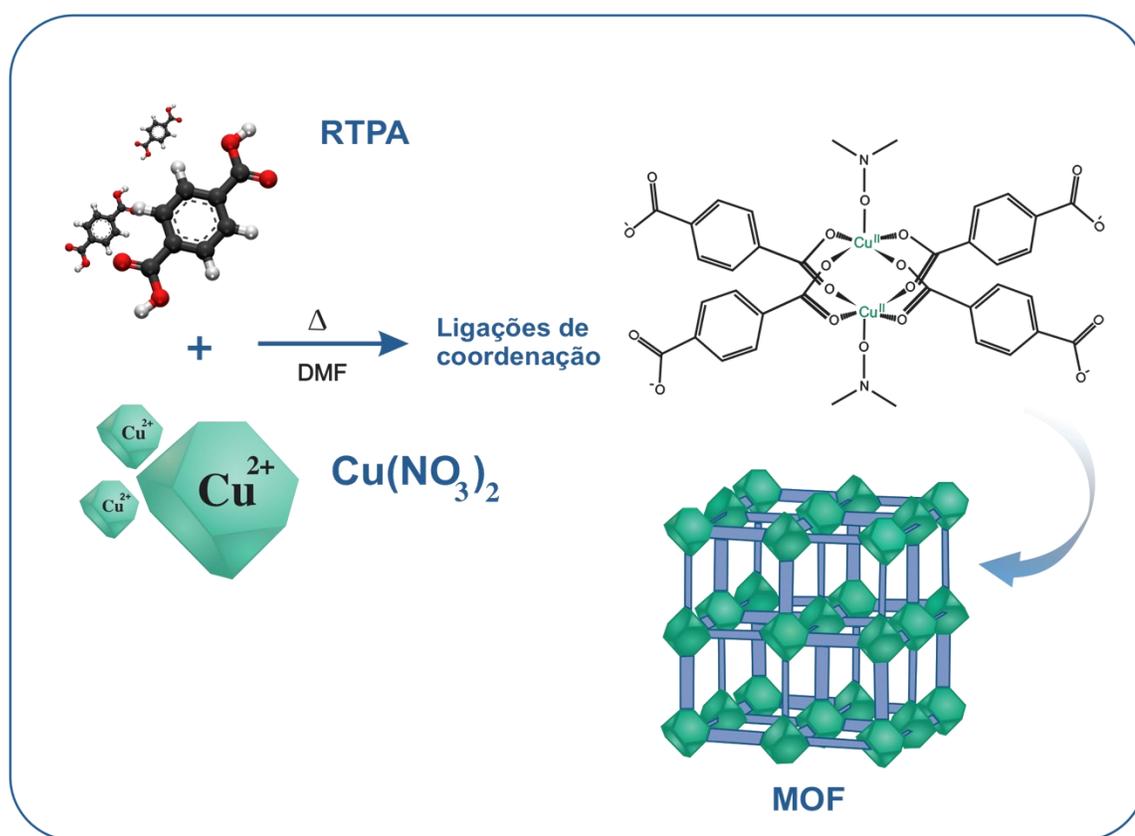
O TPA pode ser recuperado da solução de despolimerização na forma de precipitado, a partir da acidificação do tereftalato dissódico (CRIPPA e MORICO, 2019). O processo pode ser executado em condições de alta pressão, ou sem pressão, como também pode ocorrer em baixas concentrações de hidróxido (PITAT et al., 1959). Esse composto orgânico é comumente utilizado para diversos fins, incluindo a síntese de *Metal Organic Frameworks* (MOFs) (BAGHERI e GHAEDI, 2020).

2.3 Estruturas metal-orgânicas (MOFs)

Em 1965 surgiram os primeiros relatos de sínteses de estruturas metal-orgânicas ou estruturas supramoleculares (TOMIC, 1965), e posteriormente o interesse por esse material foi novamente despertado por diversos autores como Li et al. (1999). As MOFs são materiais híbridos inorgânicos-orgânicos compostos de íons metálicos, simples ou aglomerados de metal polinucleares ligados por ligantes orgânicos por ligações de

coordenação como ilustrado na Figura 6, possuem uma geometria que é altamente controlável e alta porosidade (LI et al., 2009; SAMANTA et al., 2020), além de excelentes características físico-químicas (IHSANULLAH, 2022). A escolha do metal utilizado e do ligante permitem diversas funcionalizações e aplicações para as MOFs. Tais estruturas receberam muita atenção devido à sua vasta gama de aplicações e propriedades, além de possibilitar a síntese com materiais de partida que possuem baixo custo, e rotas sintéticas simples de obtenção (BATTEN et al., 2012; KITAGAWA et al., 2004; FURUKAWA, 2013).

Figura 6 - Formação da MOF Cu(bdc)



Fonte: Autora (2022)

Estes compostos são frequentemente cristalinos, altamente porosos e possuem resistência ao colapso estrutural após a evacuação, quando há adsorbato (FEREY et al., 2005). Além disso, permitem alcançar diferentes áreas superficiais com tamanhos de poros ajustáveis (EMAM et al., 2018). Os Métodos convencionais de síntese de MOF

normalmente resultam em pós cristalinos, com tamanhos de partículas variando de nanômetros para centenas de microns (STOCK e BISWAS, 2011; ZHU e XU, 2014). Alguns métodos de síntese de MOF estão apresentados na Tabela 2, assim como os exemplos de metais e ligantes utilizados.

Tabela 2 - Principais métodos de síntese de MOFs

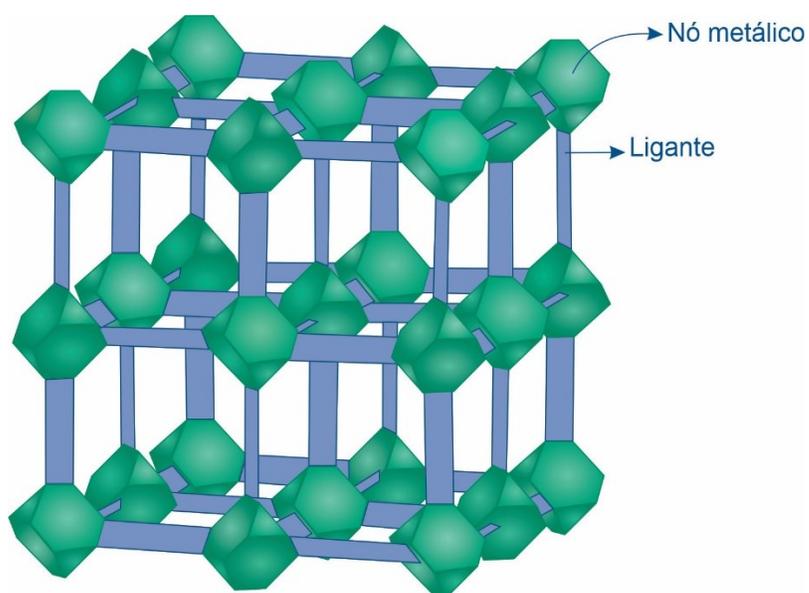
Técnica	Sal Metálico	Ligante	MOF	Referência
Solvotérmica	Nitrato de cobre (II);	Ácido tereftálico;	Cu(bdc);	Puthiaraj et al. (2014) e Bagheri e Ghaedi (2020)
	Nitrato de cobre;	Ácido hidroxitereftálico;	Cu-MOF-74;	
Energia por Microondas	Nitrato de Zinco;	Ácido tereftálico;	MOF-5;	Choi et al. (2008)
	Nitrato de cobre (II);	Ácido trimésico;	HKUST-1;	Seo et al. (2009)
Sonoquímica	Nitrato de Zinco;	Ácido tereftálico;	MOF-5;	Park et al., (2009)
	Nitrato de Zinco;	Ácido 4,4-bifenil carboxílico;	PCN-6, CN-6';	Kim et al. (2011)
Eléctroquímica	Nitrato de alumínio;	Ácido tereftálico;	Al-MIL-53;	Joarist et al. (2012)
Mecanoquímica	Acetato de cobre;	Ácido benzeno-tricarboxílico;	HKUST-1;	Pichon et al. (2008)
	Óxido de Zinco;	Imidazol;	ZIF-4;	Beldon et al. (2010)
Camada por camada	Acetato de cobre (II);	Ácido trimésico;	HKUST-1;	Shekhah (2010)

Fonte: Autora (2022)

A escolha do ligante orgânico e do metal na síntese da MOF atribui uma série de propriedades para essas partículas. Como exemplo de funções atribuídas a MOF pode-se citar: a separação de gases (PENG et al., 2013; MCDONALD et al., 2015), administração de medicamentos (HORCAJADA et al., 2006; CHOWDHURY et al., 2017;

SIMON-YARZA et al., 2018), separação química (CUI et al., 2016), catálise (CHEN et al., 2017) e agente antimicrobiano (LIS et al., 2019). Os estudos de sínteses de MOFs contribuíram para o desenvolvimento de uma extensa classe de cristais que apresentam de forma geral alta estabilidade, funcionalidade orgânica e porosidade (YAGHI et al., 2003). A síntese das MOFs pode ser descrita como um processo de montagem de blocos rígidos de forma ordenada, criando uma rede, a qual é mantida por uma forte ligação (COREY, 1988), como se pode observar na exemplificação na Figura 7.

Figura 7- Exemplo de rede metal-orgânica formada por um MOF



Fonte: Autora (2022)

As MOFs também se tornaram materiais promissores no campo biomédico, devido as suas propriedades únicas, tais como grandes volumes de poros, alta área de superfície, e alta eficiência de carregamento (WANG et al., 2020). Kazemzadeh e Mozafari (2020) indicam que os ligantes como: ácido tereftálico, ácido triásico, ácido 2,6 naftalenodicarboxílico, 2-metilimidazol, ácido isonicotínico, e ácido isonicotínico, se mostram aceitáveis para aplicações biomédicas. Assim como os metais como: Ca (cálcio), Cu (cobre), Mn (manganês), Zn (zinco), Fe (ferro), Ti (titânio) ou Zr (zircônio),

dependendo das concentrações utilizadas. Os metais como cádmio, níquel e cobalto, não são adequados como nós metálicos devido à alta toxicidade.

Osório-Toribio et al. (2020) estudaram a MOF MFM-300(Sc), composta por BPTC (5,5'-tetracarboxilato de bifenila-3,3) e escândio, como exemplo de material biomédico como portadora de ácido ferúlico para administração transdérmica. Esse fármaco possui propriedade antioxidante natural, já que possui núcleo fenólico e cadeia lateral não saturada, a qual permite a formação de radical fenoxi estabilizado por ressonância, que atua como eliminador de radicais livres. Além disso, esse material se apresenta como um material protetor para as principais estruturas da pele, como colágeno, fibroblastos, queratinócitos e elastina, pode ser considerado uma retardante nos processos de fotoenvelhecimento da pele (ANTOLOVICH et al., 2004; CHEN et al., 2010; ZDUŇSKA et al., 2018). Já o metal, quando utilizado em uma baixa concentração, pode induzir a produção de antibióticos, proporcionado efeito antimicrobiano (KAWAI et al., 2007).

Como outro exemplo de MOF, pode-se citar a Cu(bdc) contendo TPA e cobre. A MOF contendo em sua estrutura metais de transição como o cobre possui uma área de superfície estruturada e altamente específica, podendo ser classificada como material antibacteriano químico (GUO et al., 2018; ABASSI et al., 2012). As MOFs têm despertado o interesse da comunidade acadêmica devido à variedade de aplicações (FURUKAWA, 2013). Dessa forma, pode-se identificar um grande potencial do uso do TPA reciclado como matéria prima em processos de fabricação de MOF, uma vez que se espera que o produto recuperado tenha características semelhantes ao produto comercial. Essa grande variedade de MOFs, e ainda, estruturadas por TPA serão mais exploradas na seção seguinte.

2.3.1 O uso do ácido tereftálico na síntese de MOFs

De acordo com Rostamnia et al. (2016) e Puthiaraj et al. (2014) a MOF Cu(bdc = benzeno-1,4-dicarboxilato) é formada a partir de centros de metais de cobre e principalmente de ligantes orgânicos como os ácidos mono-, di-, tri- e tetracarboxílicos, como o ácido tereftálico (CZAJA et al., 2009). O cobre (Cu), assim como TPA é Sbaixo

custo, além de não ser considerado um material com propriedades tóxicas (TAHER et al., 2017). As MOFs contendo Cu (II) apresentam excelente estabilidade em solução aquosa, e em ampla faixa de pH. Essa condição está relacionada à forte interação entre Cu (II) e ligantes (BAGHERI e GHAEDI, 2020).

Nas espécies de MOFs MIL-53 a presença de radical hidroxila (OH^\cdot), superóxido (O_2^\cdot) e orifícios (h^+), são as principais causas da fotodegradação de poluentes. Outra característica desse material é o efeito respiratório, onde acontece uma transição respiratória na presença de moléculas hóspedes, criando assim, uma flexibilidade estrutural (ZHANG et al., 2014). Essa estrutura pode ser obtida utilizando diferentes fontes de metais como: Fe (DEVIC et al., 2012), alumínio (Al) (LOISEAU et al., 2004), gálio (Ga) (VOLKRINGER et al., 2009), escândio (Sc) (MITCHELL et al., 2013). Essa classe de materiais porosos foi mencionada no estudo de WANG et al. (2020) como materiais promissores portadores de drogas, principalmente as compostas por ferro, devido a sua maior biocompatibilidade. Latifi e Sohrabnezhad (2020) comprovaram que essa classe de MOF não se trata apenas de um material com alto poder de carregamento, mas também de liberação controlada.

A estrutura metal-orgânica denominada MIL-53(Fe) consiste em ferro e TPA, e tem como potenciais aplicações, o armazenamento de gases, como o ácido sulfídrico (H_2S), separação e catálise (HAMON et al., 2009; PANDA et al., 2016, e XU et al., 2014), na liberação de medicamentos (COMBARIEU et al., 2009) e em fotocatálise (ARAYA et al., 2017). Segundo Araya et al. (2017) as MOFs MIL-53 podem representar uma alternativa promissora de sólido fotocatalisador, visto que, possui um baixo custo, natureza não tóxica e resposta à luz visível. Além disso, o íon metálico de alta valência Fe^{2+} com ligantes comuns do tipo carboxilato proporciona síntese de uma MOF estável em água (LIU et al., 2017; H. WANG et al., 2016). Outra MOF também sintetizada com Fe e TPA, denominada MO-Fe-BDC foi utilizada para a remoção do corante azul de metileno, o qual se trata de um corante catiônico, muito presente em águas residuais da indústria têxtil e quando em contato com humanos pode causar sérios danos ao organismo (ARORA et al., 2020; KAITH et al., 2016).

Li et al. (2019) estudaram a síntese da MOF MIL-53 (Cr), estruturada a partir de cromo e TPA, e destacaram em seus estudos a capacidade de respiração da partícula. He et al. (2019) comprovaram a alta seletividade da MOF, e concluíram que a partícula pode ser classificada como um dos melhores adsorventes, sendo promissora em processos de separação de xileno isômeros em processos industriais. Trung et al. (2011) identificaram a presença de poros de tamanhos diferentes na estrutura, onde também foram utilizadas para a adsorção de gases, como hexano e nonano.

Já a MIL-53(Al) é um composto por íons de alumínio, é normalmente obtida por rotas hidrotérmicas, montando-se na forma de poros estreitos, tendo como principal função o processo de transição respiratória na adsorção de CO₂, além de apresentar uma excelente estabilidade química e térmica (MOUNFIELD et al., 2015). Wafsmann et al. (2018) verificaram uma MOF MIL-53 (Al) de alta porosidade e estabilidade térmica (QIAN et al., 2013). Seoane et al. (2015) também apresentaram em seus estudos o comportamento respiratório da MIL-53 (Al). Farajmand et al. (2020) sintetizaram esse material para atuar como absorvente de microextração em fase sólida, e para a extração de propranolol a partir de amostras biológicas, com TPA reciclado.

Os autores Férey et al. (2005) foram os primeiros a estudar a MOF MIL-101, composta por cromo e TPA. Essa estrutura demonstra um material com propriedades de adsorção de gases como CO (REN et al., 2014), CO₂ (LIU et al., 2013), CH₄ (CHEN et al., 2010), H₂S (HAMON et al., 2009) e H₂ (ANBIA e MANDEGARZAD, 2012) devido à sua grande área superficial e volume de poros (KÜSGENS et al., 2009). Zhang et al. (2011) verificaram o alto desempenho da MIL-101 na adsorção de CO₂. Zhou et al. (2016) mencionaram em seus estudos de que a MIL-101 é considerada um dos materiais mais porosos, com alta capacidade de adsorção e excelente estabilidade. Os autores ainda desenvolveram a MOF MIL-101 bimetálica de cromo e magnésio, o que resultou ainda no maior poder de adsorção do cristalito.

A MOF BDC-Zn, derivada de zinco e TPA, estudada pelos autores Herrera et al. (2020), se mostrou uma excelente adsorvente para corantes aniônicos, e apresentando resultados promissores na adsorção fotocatalítica de hidrogênio. Omkaramurthy et al. (2020) também estudaram as MOF Zn -MOF-1 e Zn -MOF-2 sintetizadas com Zn e TPA,

as quais apresentaram fortes propriedades de luminescência. Bhardwaj et al. (2018) mostraram uma alternativa para o uso dessa estrutura para o desenvolvimento de aplicações biológicas e médicas, ao utilizarem uma MOF que continha um metal, no caso zinco (Zn), o qual já possui propriedades antimicrobianas, ainda contendo antibiótico dentro da cavidade para ampliar o espectro antimicrobiano.

As MOFs do grupo UiO-66 começaram a ser relatadas em 2008, onde se mostravam materiais de alta estabilidade térmica e física (CAVKA et al., 2008). Essa estrutura é formada a partir de íons de zircônio (Zr) e TPA (BUTOVA et al., 2020). No estudo de Zhou et al. (2019) essa MOF foi sintetizada com TPA reciclado, sendo evidenciado a capacidade desse material em processos de separação de misturas gasosas, como o benzeno e o vapor de ciclo-hexano. Sai et al. (2020) denominaram esse tipo de estrutura como Zr-BDC, e verificaram a influência do uso da MOF em uma matriz no retardamento a chamas, e na inibição da quantidade de gases emitidos durante a queima de um material.

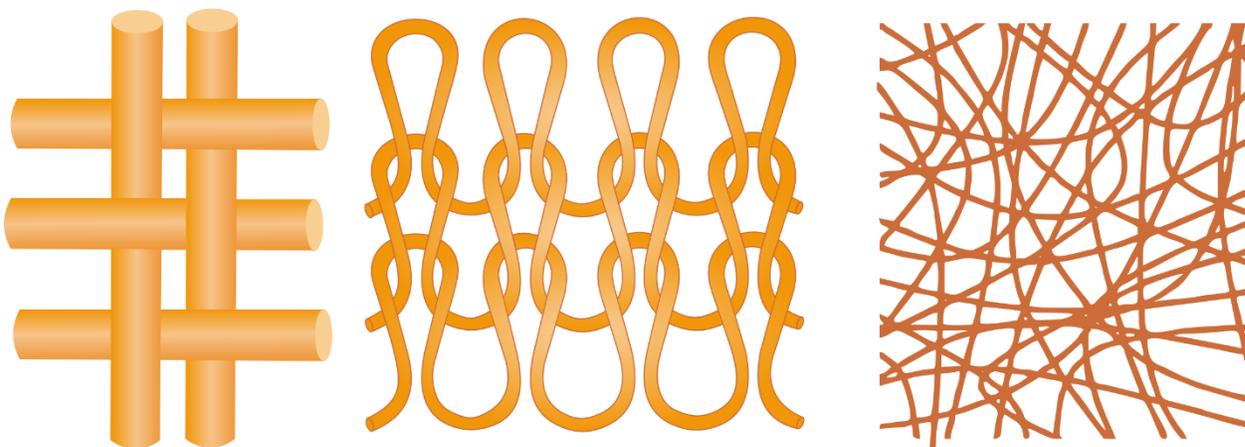
Ghosh e Das (2020) constataram o uso da MOF Sn (II)-BDC, estruturada a partir de estanho e TPA, mostrando ser um excelente adsorvente de poluentes em águas residuais, como corantes aniônicos, a partir da interação eletrostática entre a MOF e o corante. Os autores ressaltaram a alta reciclabilidade do material, e a possível rota de sínteses sem o uso de solventes tóxicos. O sal de estanho está sendo amplamente utilizado em embalagens de alimentos, tornando-se atrativo para o desenvolvimento de outros materiais, uma vez que, apresenta baixa toxicidade para o corpo humano, e quando absorvido pelo organismo é rapidamente excretado (WINSHIP, 1988). Com isso, o estanho pode atuar como um precursor de baixo custo para a síntese de materiais porosos (MANDAL et al., 2012).

2.4 MOFs aplicadas na área têxtil

2.4.1 Estruturas têxteis

Os processos de fabricação de têxteis comuns consistem em três principais métodos mecânicos, sendo eles, o processo de tecelagem, malharia e de não tecidos. Na Figura 8 pode-se observar as estruturas básicas produzidas por esse processo. Os tecidos planos são derivados de um processo de entrelaçamentos de fios de urdume e trama de forma perpendicular. As malhas são formadas por meio de um processo de tricotagem, e possibilitam ao tecido uma certa elasticidade, e menor estabilidade estrutural comparadas aos processos de tecelagem (BURKINSHAW, 2016). O não tecido não apresenta um padrão de entrelaçamento de fios, sendo que as fibras ou filamentos são unidas devido ao atrito, coesão ou adesão (SMITH, 1993 e BHAT, 2007). As características e aplicações do têxtil de forma geral são influenciadas por diversos fatores, como a característica dos fios e as formas de entrelaçamento.

Figura 8 - Estruturas têxteis obtidas por diferentes métodos utilizados para a produção de (a) tecidos (b) malhas e (c) não tecidos



Fonte: Adaptado de Burkinshaw (2016)

2.4.2 Aplicações

No campo têxtil, diferentes pesquisas com MOFs tem favorecido diversos segmentos, como a remoção de pesticidas (ABDELHAMEED et al., 2017b), tecidos inseticidas (KAMEL et al., 2017), de proteção ultravioleta (UV) (EMAM e

ABDELHAMEED, 2017; ABASSI et al., 2012), com propriedades de fotocatalise (LEE et al., 2020) e antimicrobianas (LIS et al., 2019). O surgimento de novos acabamentos têxteis antimicrobianos é de grande importância, uma vez que, a fibra de PES em contato com a pele humana atua como um agente de propagação e hospedagem de microrganismos (GAO e CRANSTON, 2008).

A função antimicrobiana nas MOFs está relacionada com a presença de metais de transição em sua estrutura, os quais desempenham efeito inibitório ou mortal em microrganismos (YANG et al., 2018). O cobre é um exemplo de metal com potentes propriedades biocidas (BORKOW, 2009), já utilizado no combate a bactérias (DIZAJ et al., 2014), e vírus, (IMAI et al., 2012) como o influenza (HORIE et al., 2008; NOYCE et al., 2007), e se mostra um material promissor para estudos futuros sobre a inativação do SARS-CoV-2. Com isso, um têxtil contendo MOF poderia representar um grande avanço na elaboração de novos têxteis hospitalares, com foco na redução da grande disseminação de microrganismos e vírus em casos de doenças altamente contagiosas.

Recentemente, eventos militares globais como os conflitos na Síria expuseram a necessidade de encontrar estratégias para a rápida destruição de produtos químicos proibidos, como os gases tóxicos. Nesse caso, os desenvolvimentos de novas tecnologias podem contribuir para a elaboração de produtos para proteção, as quais podem ocorrer via filtração das partículas tóxicas, ou destruição catalítica, por intermeio de têxteis (ENSERINK, 2013 e SMITH, 2008). Sendo assim, as MOFs podem auxiliar na degradação de agentes nervosos presentes em produtos químicos tóxicos (MONDLOCH et al., 2015). Essa característica dá-se devido a altas concentrações de íons metálicos dispersos em matrizes estruturalmente bem definidas, que proporcionam a catálise do composto (BOBBIT et al., 2017; LEE et al., 2009).

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

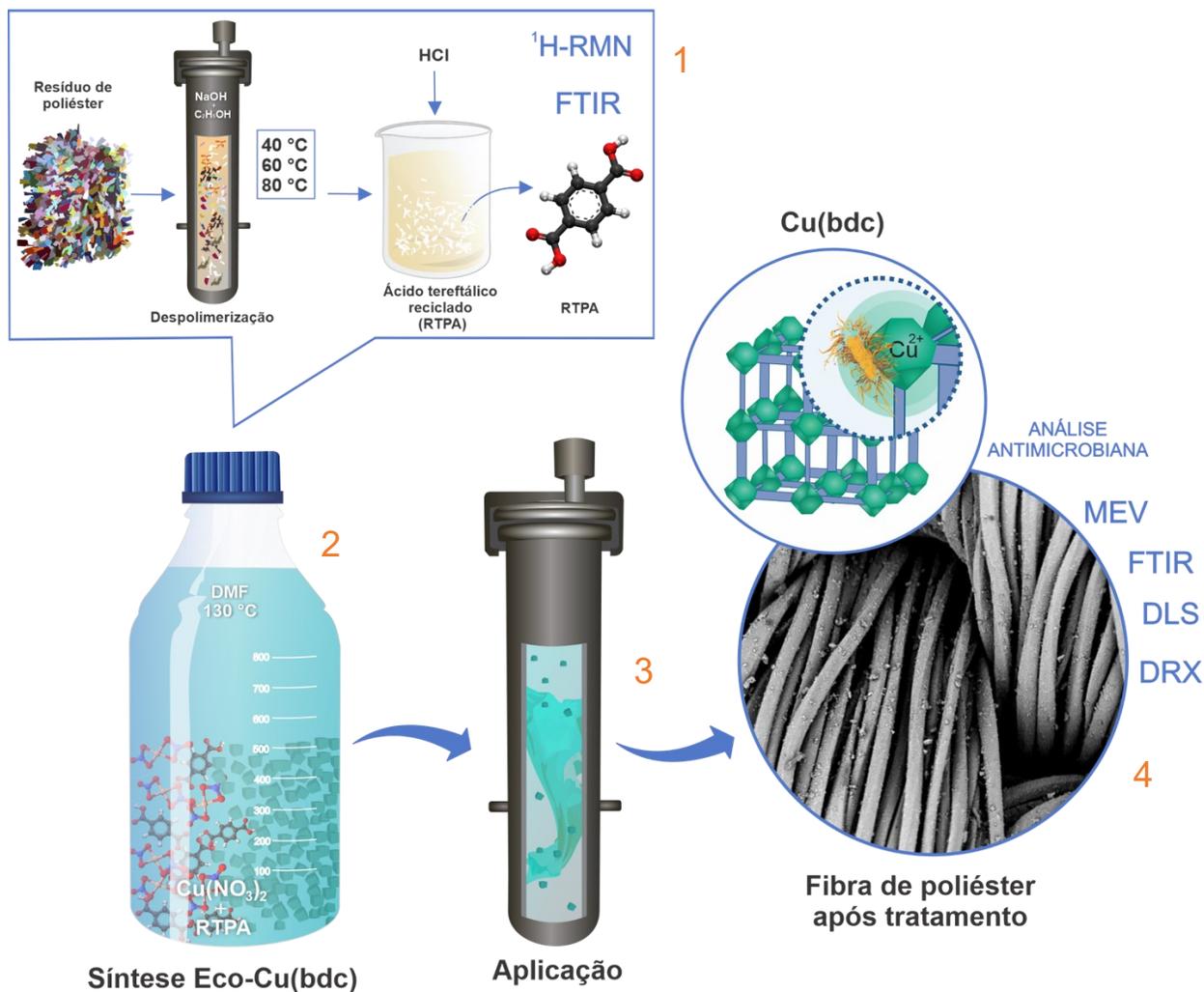
Foram utilizados os reagentes: Hidróxido de sódio (NaOH) (Neon, 97%, São Paulo, SP, Brasil), etanol (C₂H₅OH) (Química moderna, 95%, Barueri, SP, Brasil) e ácido clorídrico (HCl) (Anidrol, 38%, Diadema, SP, Brasil), para a despolimerização do PES. Os tecidos de PES descartados foram coletados em indústrias têxteis de confecção (Apucarana, PR, Brasil), e a amostra sem corante foi adquirida comercialmente. Já para a síntese da Eco-Cu(bdc) foram utilizados os seguintes reagentes: Nitrato de cobre (II) (Vetec, 98%, Duque de Caxias, RJ, Brasil), N, N-dimetilformamida (DMF) (Vetec, 98%), e o RTPA, obtido na despolimerização.

Foi utilizada uma malha de PES (100%), com gramatura de 214,6 g/m², para a funcionalização têxtil com o revestimento de MOF. Para o desenvolvimento de 2 métodos de aplicação foram utilizados produtos auxiliares como: Microemulsão de silicone Goldosoft HID, Goldosoft CLN (Golden technology), e ácido acético (Química moderna, 100%).

3.2 Método

A Figura 9 ilustra de forma global a metodologia utilizada para a obtenção de todos os produtos recuperados e sintetizados, como também os ensaios para as caracterizações das amostras. A sequência de etapas pode ser descrita pelo processo de despolimerização dos resíduos de poliéster (1), seguido pela síntese da Eco-Cu(bdc) com o R-TPA obtido (2), e funcionalização do tecido de poliéster com a Eco-Cu(bdc). Por fim, os produtos gerados foram caracterizados.

Figura 9 - Metodologia utilizada para a obtenção e aplicação da Eco-Cu(bdc)



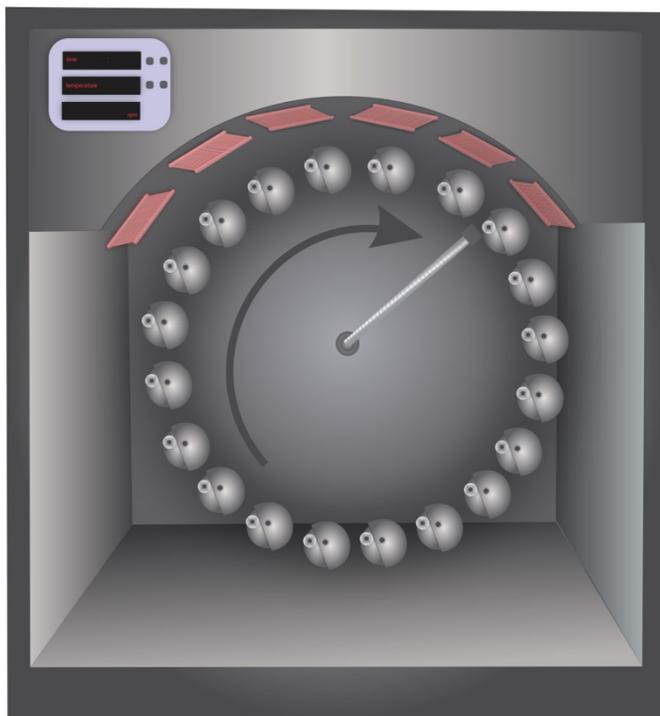
Fonte: Autora (2022)

3.2.1 Despolimerização do poliéster

Os resíduos de poliéster foram cortados em pedaços de aproximadamente 20 mm² e submersos em solução de etanol NaOH 0,5 mol/L. A proporção em massa utilizada foi de 5 g de tecido de poliéster para 50 mL da solução de NaOH à base de etanol. Os experimentos de despolimerização foram realizados em três temperatura: 40, 60 e 80 °C, nos diferentes tempos de: 2, 3 e 5 horas. A reação ocorreu dentro de um copo de aço localizado em uma máquina de tingimento, como representado na Figura 10, com

temperatura de 130 °C, girando a 60 rpm (máquina de laboratório AT1-SW). O mesmo método foi aplicado para a amostra de tecido de poliéster puro.

Figura 10 - Máquina laboratorial AT1-SW



Fonte: Autora (2022)

Decorrido o tempo de reação especificado, o copo de aço foi resfriado à temperatura ambiente e a solução presente no reator foi transferida para um recipiente de vidro com o auxílio de uma peneira, de forma que possíveis resíduos de poliéster não despolimerizados pudessem ser separados. Nos experimentos em que não houve despolimerização completa, os resíduos de tecido foram lavados ainda na peneira com água pura para a retirada do tereftalato ainda presente neles. Esse líquido, já sem resíduo de tecido, era composto por uma mistura de etilenoglicol, tereftalato dissódico, etanol, água e possíveis contaminantes como corantes. Foi adicionado ácido clorídrico gota a gota a esta mistura líquida para precipitar o ácido tereftálico. O ácido tereftálico foi filtrado, lavado com água desionizada e seco a 60 °C em estufa. A despolimerização dos tecidos

de poliéster foi quantificada pela Equação 1. Onde m_1 corresponde a massa inicial do resíduo de poliéster e m_2 à massa de ácido tereftálico obtida.

Equação 1

$$\%Recuperação\ RTPA = \frac{m_2}{m_1} * 100 \quad (1)$$

3.2.2 Síntese da ECO-Cu(bdc)

O método de síntese foi baseado no trabalho de Rahmani et al. (2017). Especificamente foram utilizados 0,263 g de nitrato de cobre (II) e 0,181 g de ácido tereftálico dissolvido em 22 mL de dimetilformamida (DMF). Após dissolução completa dos reagentes sólidos a solução foi transferida para um reator de vidro e colocado na estufa por 2 h a 130 °C sem agitação. Após a conclusão da reação, todo o conteúdo do reator foi filtrado e os sólidos foram lavados com DMF usando um vórtex a 800 rpm. O resíduo sólido foi seco em estufa a 150 °C durante 12 h. O teste foi feito em triplicata e o cálculo do rendimento obtido foi realizado com base na relação entre a massa de sólidos Eco-Cu(bdc) produzida, e a quantidade total de reagentes sólidos utilizados.

3.2.3 Aplicação da ECO-Cu(bdc)

A aplicações da Eco-Cu(bdc) foram realizadas via processos de esgotamento na máquina laboratorial AT1-SW, e por foulardagem (foulard modelo GT-D19.) Todas as amostras passaram por processo de esgotamento para a inserção das partículas da Eco-Cu(bdc) no tecido de poliéster de acordo com os gráficos de processos apresentados nas Figuras de 11 a 14. O gráfico apresentado na Figura 15 refere-se ao método 5 de aplicação, onde após a etapa do esgotamento fez-se uma impregnação dos tecidos em uma microemulsão de silicone (não iônico) por 2 minutos, e em seguida a amostra passou pelo processo de espremedura com velocidade de 14 m/min, pressão de 1.5 Mpa. O objetivo da impregnação da microemulsão de silicone foi proporcionar a formação de um

filme sobre as partículas de Eco-Cu(bdc) no tecido de poliéster, e a retenção das partículas de MOF. Por fim, as amostras foram secas em rama a 130 °C por 5 min. Os procedimentos de lavagens utilizados estão descritos nos gráficos apresentados nas Figuras 11 a 15.

Figura 11 – Gráfico do processo 1 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento

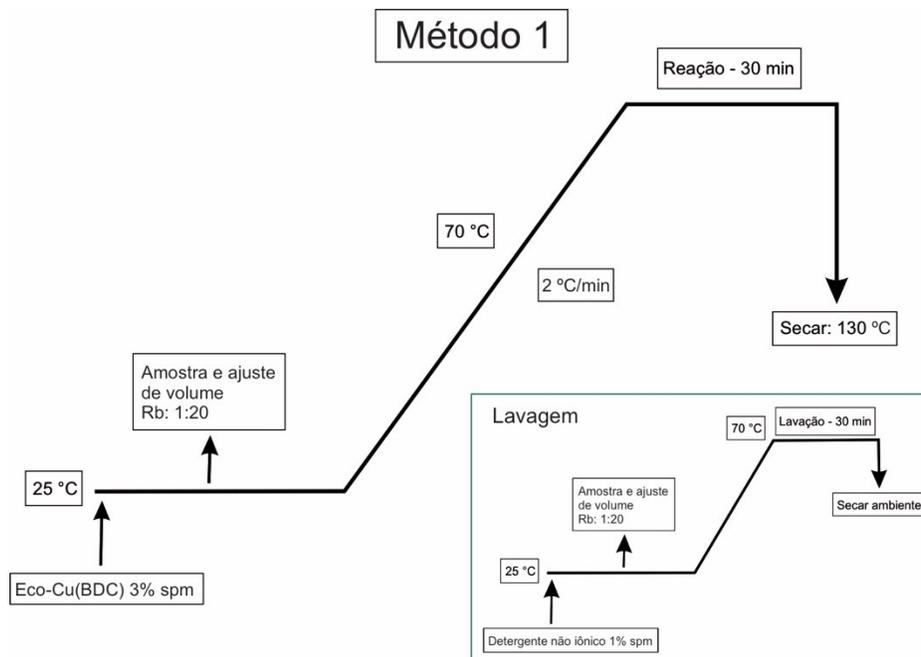


Figura 12 - Gráfico do processo 2 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento

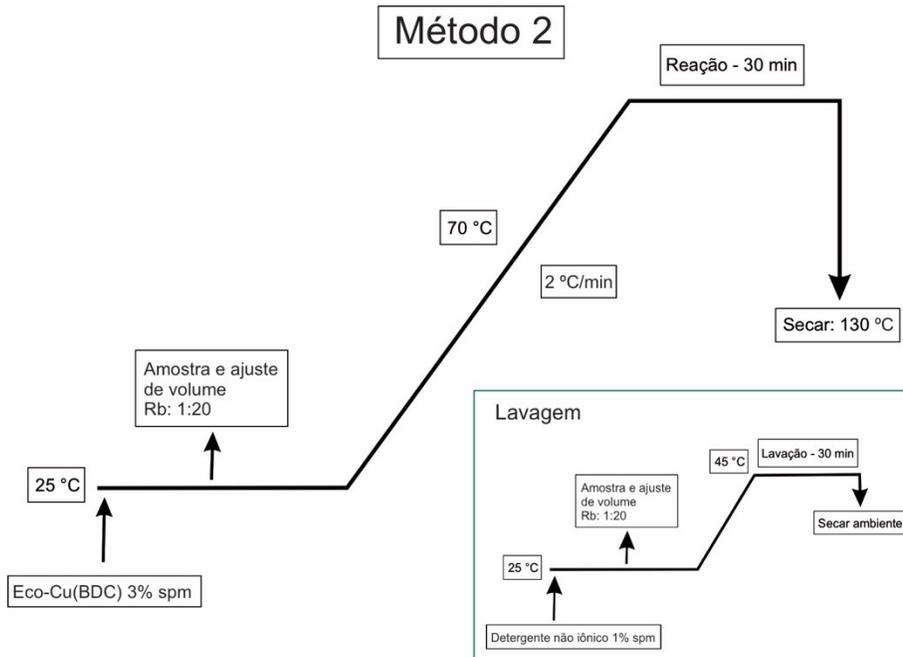


Figura 13 - Gráfico do processo 3 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento

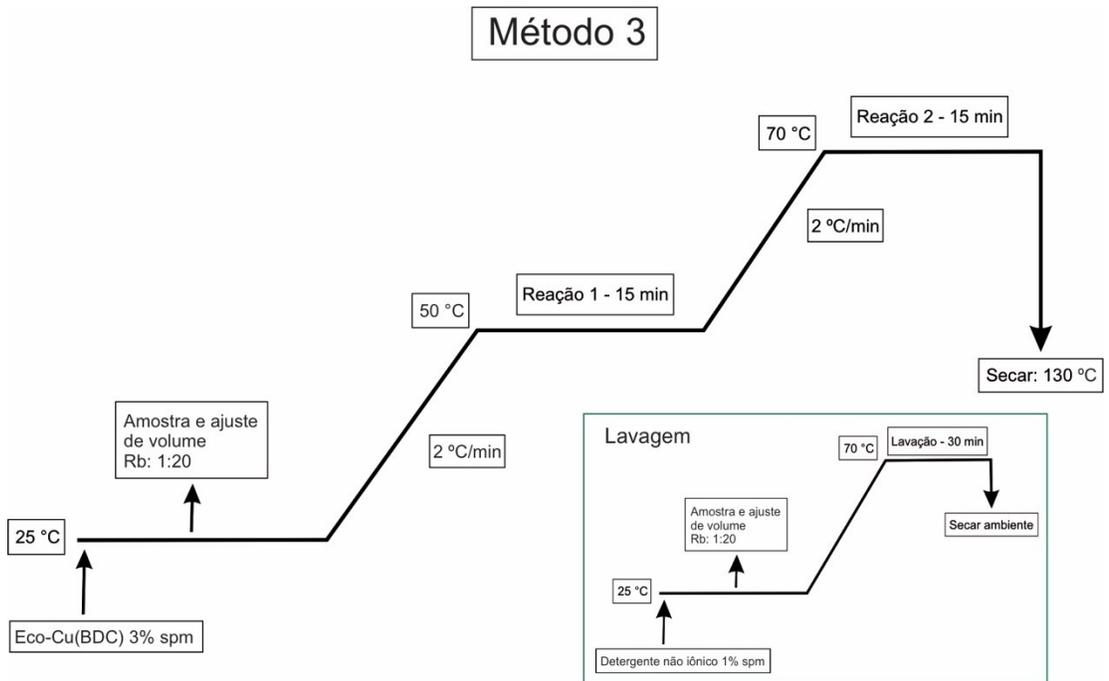


Figura 14 - Gráfico do processo 4 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento

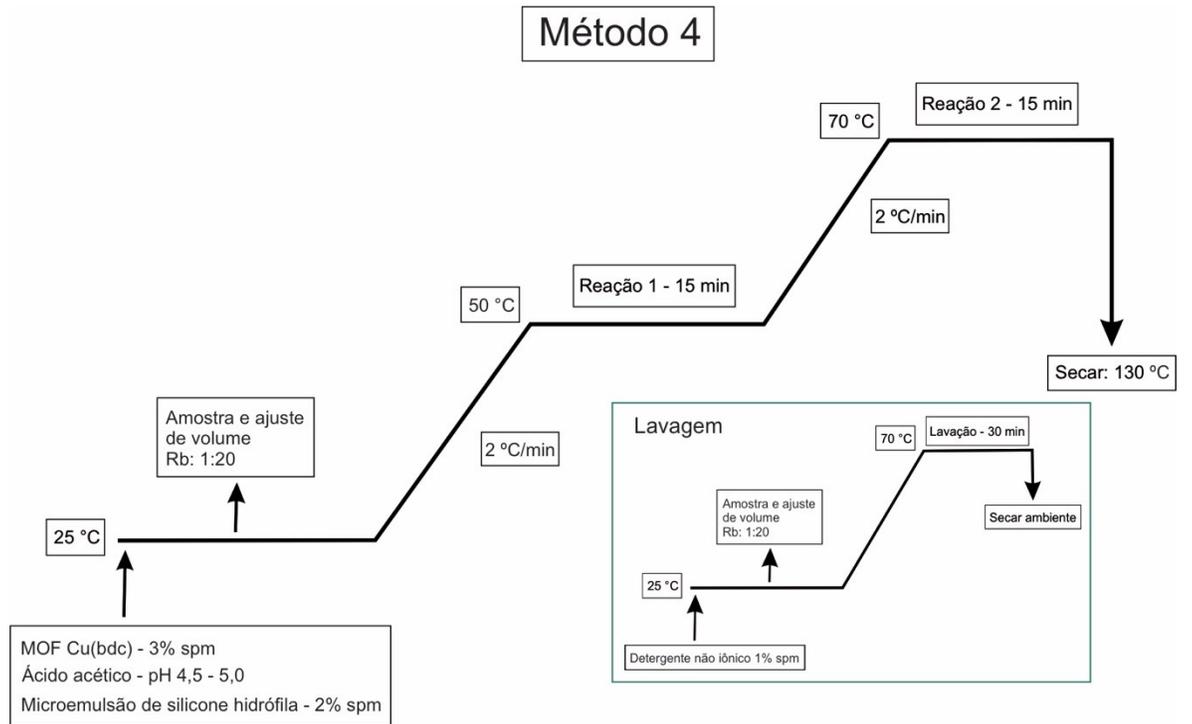
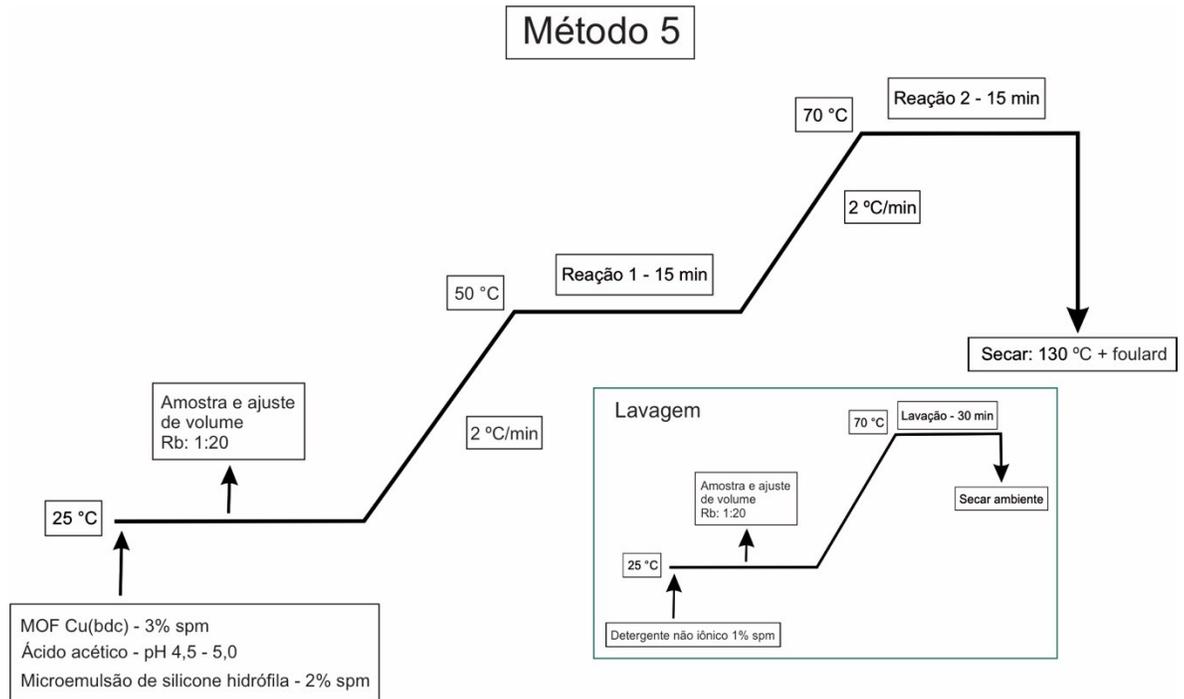


Figura 15 - Gráfico do processo 5 para a aplicação da Eco-Cu(bdc) por esgotamento



Após as aplicações, foram realizadas leituras de cor no espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda 360 a 750 nm para determinação do percentual da força colorística, uma vez que a presença das partículas de Eco-Cu(bdc) no tecido fornecem cor azul ao material. Foram utilizados os cálculos apresentados na teoria de Kubelka-Munk (KORTUM, 1964) para quantificar a fixação da Eco-Cu(bdc) no tecido. A partir da Equação 2 foi possível identificar o parâmetro k/s , o qual envolve dados referentes as variações de refletância das amostras de PES sem tratamento, e com a Eco-Cu(bdc) (antes e após lavagem). O percentual de fixação foi calculado a partir dos coeficientes k/s , segundo a equação 3.

Equação 2

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_0)}{2R_0} \quad (2)$$

Equação 3

$$\text{Fixação} = \left(\frac{\frac{K}{S_2}}{\frac{K}{S_1}} \right) * 100 \quad (3)$$

- R: fração decimal de refletância do substrato tinto;
- R₀: fração decimal de refletância do substrato não tinto;
- S: coeficiente de espalhamento;
- K: coeficiente de absorção;

3.3 Caracterização

3.3.1 ECO-Cu(bdc) e RTPA

A técnica de ¹H-RMN foi realizada para identificação do ácido tereftálico reciclado (RTPA) obtido no processo de despolimerização dos resíduos de poliéster, e para análise foi utilizado o espectrômetro Varian, modelo Mercury Plus BB, 300 MHz. O ângulo do pulso e tempo de relaxação foram fixados em 45° e 1,36 s, respectivamente. Foi utilizado dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-D₆) como solvente. Além disso, foi realizado a análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) no intervalo de 1000 e 4000 cm⁻¹.

A Eco-Cu(bdc) foi caracterizada por difração de raios-X (DRX) usando equipamento da marca Shimadzu (XRD 7000) variando entre 5° e 35° (2theta), com fonte de cobre e velocidade de 2 theta graus/min. A análise de FTIR realizada, no intervalo de números de onda entre 600 e 3000 cm⁻¹. Para determinação do diâmetro das partículas de Eco-Cu(bdc) foi realizada a medição no equipamento ZetaSizer – Nano Series versão Nano - ZS.

3.3.2 Tecido de poliéster funcionalizado

Para a caracterização do tecido funcionalizado foram escolhidas as amostras preparadas de acordo com os métodos 2, 3 e 4 de aplicação. Sendo que, apenas a amostra preparada com o método 3 foi avaliada para dois tipos de microrganismos. No caso das amostras preparadas a partir do quarto método de aplicação, 5 lavagens foram feitas para que as amostras fossem avaliadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), como forma de verificar a presença de partículas no tecido após as lavagens. A avaliação antimicrobiana dos tecidos tratados com a Eco-Cu(bdc) foi realizada com as bactérias *Escherichia coli* (ATCC® 25922™), e a *Staphylococcus aureus* (ATCC® 25923™).

Para a avaliação antimicrobiana, uma cultura fresca de 18 horas da bactéria em meio *Tryptic Soy Broth* em temperatura de 35 ± 2 °C foi diluída em uma solução tampão com valor de absorvância de $0,28 \pm 0,02$ no comprimento de onda 475nm medida em espectrofotômetro, garantindo assim uma solução bacteriana de trabalho de concentração $1,5 - 3,0 \times 10^5$ unidades formadoras de colônia por mililitro (UFC/mL) de acordo com o teste. As amostras de tecidos sem tratamento (controle) e tratadas com Eco-Cu(bdc) foram colocadas em contato com a solução bacteriana em agitação por 1 h \pm 5 min e imediatamente foram efetuadas as diluições em placas de petri. As placas foram incubadas por 24 horas, 35 ± 2 °C e em seguida fez-se a contagem do número de colônias. Os cálculos de redução do crescimento microbiano estão demonstrados nas subseções seguintes.

3.3.2.1 Concentração Inibitória mínima (CIM) da MOF Eco-Cu(bdc)

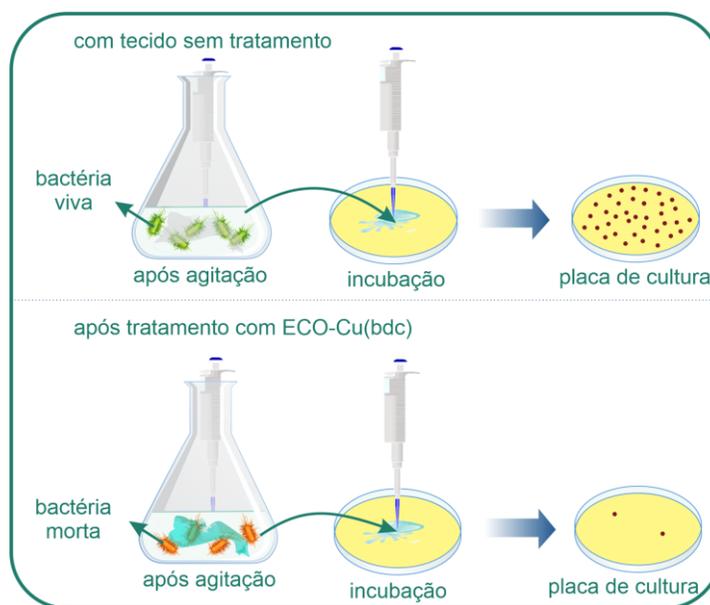
As concentrações inibitórias mínimas (CIM) foram determinadas para as bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC® 25923™), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC® 600703™), *Escherichia coli* ATCC® 25922™ e *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC® 27853™), de acordo com o que é descrito no Clinical and Laboratory Standards Institute

(CLSI) para bactérias. O valor CIM foi estabelecido como a concentração dos poços que não mostraram o crescimento de bactérias, determinado visualmente com a adição do corante Resazurina (7-hidroxi-3H-fenoxazina-3-ona 10-óxido), amplamente utilizado como indicador confiável de viabilidade celular.

3.3.2.2 Redução Bacteriana das amostras têxteis funcionalizadas com a Eco-Cu(bdc).

A avaliação antimicrobiana dos tecidos tratados com a Eco-Cu(bdc) foi realizada de acordo com o teste ASTM E2149-13A. Novamente, foram utilizadas as bactérias *E. coli* ATCC® 25922™ e *S. aureus* ATCC® 25923™, como ilustra a Figura 16.

Figura 16 - Ensaio da redução do crescimento de microrganismos de acordo com o teste ASTM E2149-13^a.



Fonte: Autora (2022)

Uma cultura fresca de 18 horas da bactéria em meio *Tryptic Soy Broth* em temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$ foi diluída em uma solução tampão a fim de se obter uma concentração de $1,5 - 3,0 \times 10^5$ unidades formadoras de colônia por mililitro (UFC/mL) de acordo com o teste (0,5 McFarland). As amostras de tecidos sem tratamento (controle)

e tratadas com a Eco-Cu(bdc) foram colocadas em contato com a solução bacteriana em agitação por $1 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$ e imediatamente efetuadas as diluições em placas de petri. As placas foram incubadas por 24 h, $35 \pm 2^\circ\text{C}$ e em seguida realizada a contagem do número de colônias. O cálculo de redução do crescimento microbiano foi determinado de acordo com a Equação 4, e a Equação 5 indica a redução microbiana em log (ASTM, 2013).

Equação 4

$$\% \text{ Redução } \left(\frac{\text{UFC}}{\text{mL}} \right) = \frac{(B-A)}{B} * 100 \quad (4)$$

Equação 5

$$\text{Log}_{10} \text{ redução bacteriana} = \text{Log}_{10}(B) - \text{Log}_{10}(A) \quad (5)$$

A variável A indica o número de UFCs que sobreviveram após o tempo de cultivo (24 horas) e B o número de UFCs no contato inicial com as amostras (0 hora) (ASTM, 2013). O teste foi feito em triplicata para a amostra de tecido tratada com 3% de Eco-Cu(bdc) sobre a massa de tecido.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Despolimerização do poliéster

Os dados experimentais apresentados nas Figuras 17(a) e 18(a), fornecem os resultados da despolimerização a partir da recuperação da massa de ácido tereftálico reciclado (RTPA) em função da temperatura e do tempo de reação, para as amostras sem e com corante respectivamente. Tecidos de poliéster puro, bem como resíduos de tecidos de poliéster (com corantes), utilizados na despolimerização são apresentados nas Figuras 17(b) e 18(b). Assim como o RTPA recuperado do poliéster puro e dos resíduos nas Figuras 17(c) e 18(c) respectivamente.

Figura 17 - Resultado da despolimerização a temperaturas de 40, 60 e 80 °C, e tempos de 2, 3 e 5 horas (a), em tecido de poliéster puro (b), e o respectivo TPA recuperado (c)

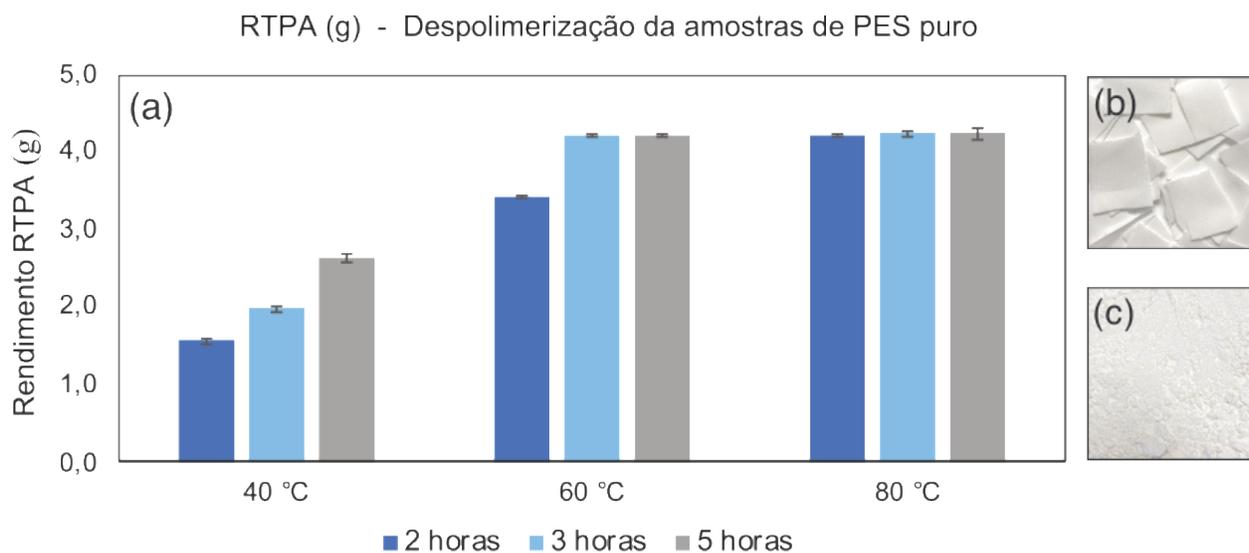
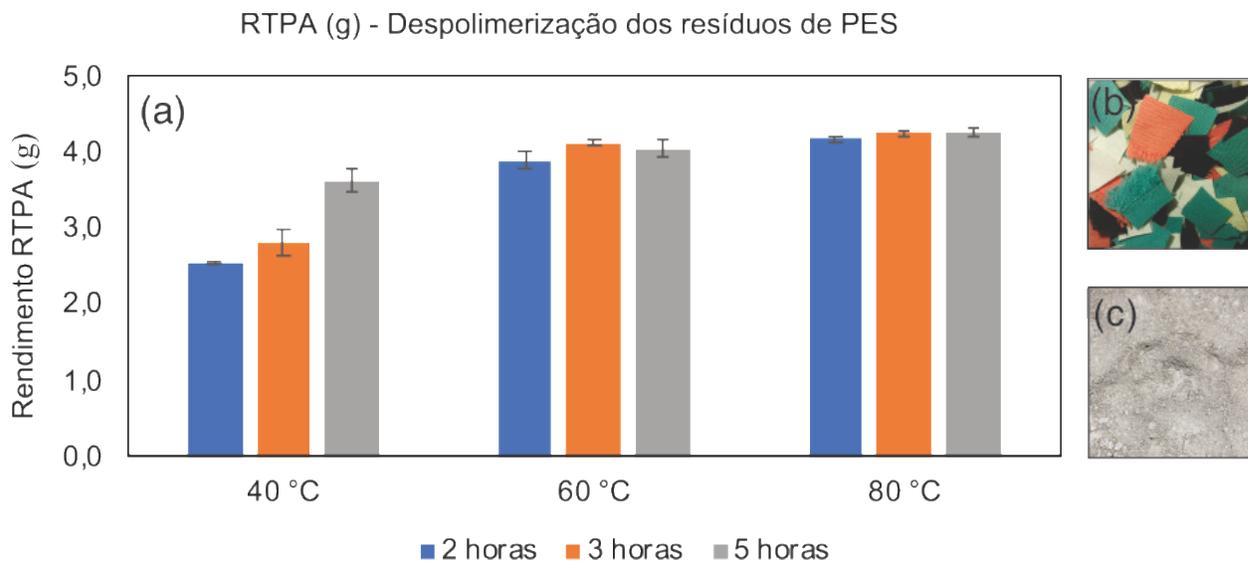


Figura 18 - Resultado da despolimerização a temperaturas de 40, 60 e 80 °C, e tempos de 2, 3 e 5 horas (a), sobre os resíduos de tecido de poliéster (b), e o respectivo TPA recuperado (c)



Os dados apresentados nas Tabelas 3 e 4 indicaram que o processo de despolimerização foi mais eficaz a 80 °C a partir de 2 horas do processo para ambas as amostras. No entanto, os processos executados a 60 °C, mostraram rendimentos próximos ao rendimento máximo, o que indica viabilidade de redução de temperatura e economia energética quando esses processos são analisados visando processos industriais. A maior recuperação de massa obtido para o RTPA pode estar relacionado às possíveis contaminações contidas na amostra, como já era esperado para um material residual. Os experimentos de despolimerização em temperaturas mais baixas não conseguiram despolimerizar os tecidos de poliéster completamente.

Tabela 3 - Recuperação de RTPA para a amostra de poliéster puro de acordo com a Equação 1

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Massa inicial(g)	Peso médio RTPA (g)	Recuperação de RTPA (%)	Erro (±)
40 °C	2	5	1,60	32,05	0,023
	3		1,98	39,69	0,025
	5		1,60	32,05	0,065
60 °C	2	5	3,44	68,77	0,002
	3		4,22	84,43	0,005
	5		4,22	84,42	0,007
80 °C	2	5	4,23	84,57	0,006
	3		4,24	84,83	0,010
	5		4,24	84,83	0,020

Tabela 4 – Recuperação de RTPA para a amostra de resíduos de poliéster de acordo com a Equação 1

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Massa inicial (g)	Peso médio RTPA (g)	Recuperação de RTPA (%)	Erro (±)
40 °C	2	5	2,54	50,87	0,019
	3		2,83	56,56	0,163
	5		3,63	72,68	0,156
60 °C	2	5	3,90	78,02	0,122
	3		4,14	82,75	0,040
	5		4,06	81,16	0,104
80 °C	2	5	4,18	83,57	0,053
	3		4,25	85,09	0,032
	5		4,27	85,31	0,059

Pôde-se verificar que o uso do etanol apresentou resultados bastante semelhantes aos obtidos com o metanol quando comparados aos estudos relatados

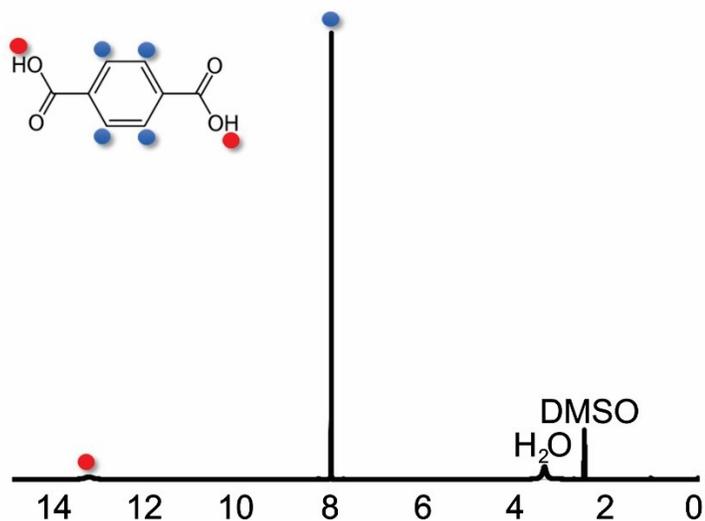
(COLLINS e ZERONIAN, 1992; HU et al., 1997), mesmo em temperaturas ligeiramente elevadas. Embora a metanólise seja mostrada na maioria dos estudos, o uso do etanol representa uma nova alternativa para a indústria de reciclagem (CASTRO et al., 2006). Di Souza et al. (2008) realizaram a despolimerização em solução de NaOH a 100 °C e alcançaram resultados próximos à degradação máxima após 6 horas de reação.

Os resultados mostraram que houve uma interferência positiva do uso do etanol no processo, que se mostrou um catalisador para a reação. Entende-se que a metodologia utilizada se tornou atrativa para processos industriais, devido ao fato de utilizar reagentes prontamente disponíveis e recomendar a utilização de matérias-primas e etapas processuais de baixo custo. Além disso, os reagentes teoricamente podem ser separados e reutilizados no final de cada etapa do processo.

4.2 RTPA

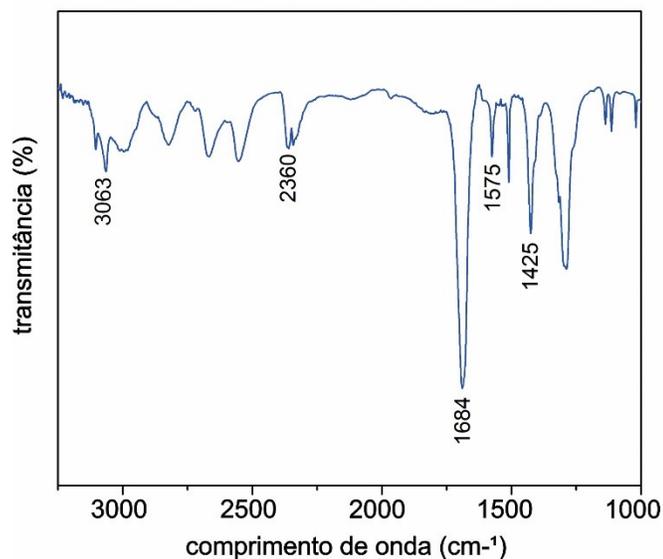
No espectro de $^1\text{H-RMN}$ observa-se dois sinais, um singleto referente aos hidrogênios do anel aromático em 8 ppm e outro singleto referente aos hidrogênios do grupo ácido carboxílico em 13 ppm. Um pequeno deslocamento em 4 ppm indicou a presença de água na amostra, o que também foi identificado por Hu et al. (1997). Com exceção da água, e do solvente utilizado pela preparação da amostra nenhum outro sinal foi detectado no RTPA sugerindo que os corantes presentes nos tecidos descartados não afetaram o processo de despolimerização e recuperação do RTPA (SILVERSTEIN e BASSLER, 1962).

Figura 19 - Espectro de ^1H -RMN do RTPA



O espectro FTIR do RTPA na Figura 20 mostra uma banda de absorção na região de 1680 cm^{-1} atribuída ao -OH ligado ao grupo carbonila (MANCINI e ZANIN, 2002). Modos vibracionais relacionados com o alongamento C=C do anel aromático são observadas, além de deformações vibracionais na região de 1575 cm^{-1} , que são atribuídas ao anel 1,4-dissubstituído. O sinal em 1425 cm^{-1} é atribuído ao alongamento C-OH e a deformação O-H (DI SOUZA et al., 2008). Por fim, a banda larga na região entre 3100 cm^{-1} e 2300 cm^{-1} é atribuída ao alongamento do grupo hidroxila ligado ao grupo carbonila (FONSECA et al., 2014).

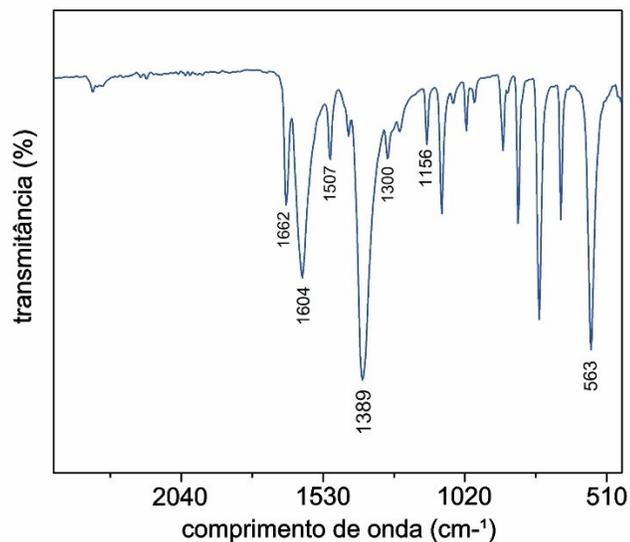
Figura 20 - Espectro FTIR do RTPA



4.3 ECO-Cu(bdc)

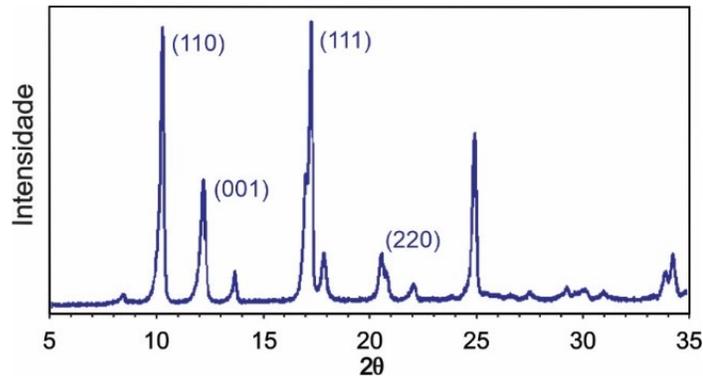
De acordo com a metodologia utilizada, o percentual de rendimento obtido para foi de $69,4 \pm 0,73$. Na Figura 21 está apresentado o espectro de FTIR. Verificou-se um sinal de transmitância próximo a 1662 cm^{-1} atribuído às vibrações C=C e C=O do ligante do RTPA (YANG, 2018). Os sinais encontrados na região 1604 cm^{-1} e 1389 cm^{-1} são atribuídos são as vibrações dos ânions carboxilato coordenados de cobre presentes na estrutura da partícula (ROSTAMNIA et al., 2016; PUTHIARAJ et al., 2014). Na região de 1507 cm^{-1} , bandas de transmitância referentes às vibrações C=C podem ser vistas (ALAMGHOLILLOO et al., 2019). Em 1156 cm^{-1} as ligações dos anéis de benzeno do ligante estão associadas (ZHAN et al., 2019; TAN et al., 2012). E a 563 cm^{-1} , as vibrações de alongamento de Cu–O foram verificadas (KAKAEI et al., 2019).

Figura 21 - Espectro FTIR da Eco-Cu(bdc)



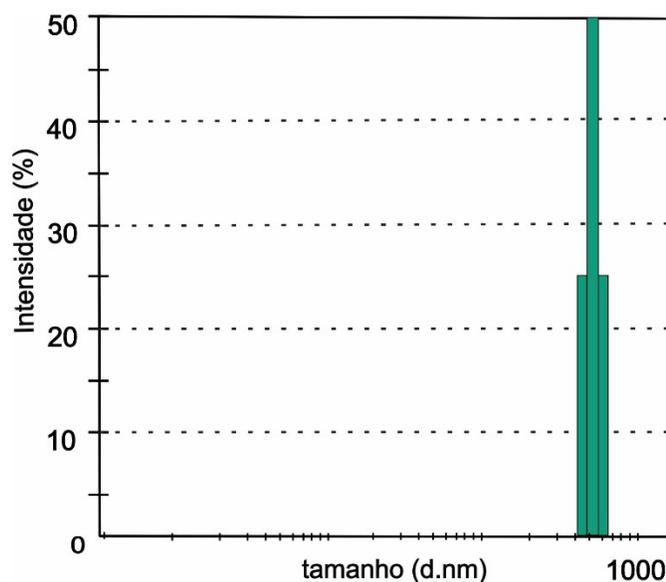
No difratograma mostrado na Figura 22 há presença picos característicos da Eco-Cu(bdc) em 2θ aproximadamente $10,5^\circ$, 13° , 17° e $20,5^\circ$, representando respectivamente os planos (110), (001), (111) e (220) de estruturas cristalinas como relatam os autores Shete et al. (2018). Os picos nas varreduras de difração de pó foram comparados as difrações evidenciadas pelos autores Carson et al. (2019), Dang et al. (2015) e Yang et al. (2018). Esses padrões de difração mostraram uma correspondência entre a difração de pó prevista padrão e o padrão experimental, uma vez que se pode observar a cristalinidade das partículas.

Figura 22 - Difratoograma de difração de raio-x da Eco-Cu(bdc)



Com isso, acredita-se que estejam sendo formados os empilhamentos das estruturas lamelares que são covalentemente ligadas no plano (001) para a formação da porosidade característica da MOF Eco-Cu(bdc). A Figura 23 apresenta a análise por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), de acordo com a distribuição de partículas pelo diâmetro obtido, que apresentou valores 459 nm (25%), 531 nm (50%), e 615 nm (25%). Rahmani et al. (2017) apresentou em seu trabalho diâmetro muito semelhantes para a Eco-Cu(bdc) com RTPA.

Figura 23 - Análise DLS das partículas de Eco-Cu(bdc)



4.4 Análise da eco-cu(bdc) na superfície do tecido

Os gráficos apresentados nas Figuras 24 a 28 são referentes aos resultados da fixação da Eco-Cu(bdc) após uma lavagem de acordo com coeficientes k/s para os métodos de aplicação de 1 a 5. A análise dos coeficientes k/s dos métodos 3 e 4 demonstraram os melhores resultados para os processos sem e com auxiliares, como mostram as Figuras 26 e 27, por apresentarem os maiores percentuais de fixação entre os métodos.

Figura 24 - Comparação entre as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 1 de aplicação

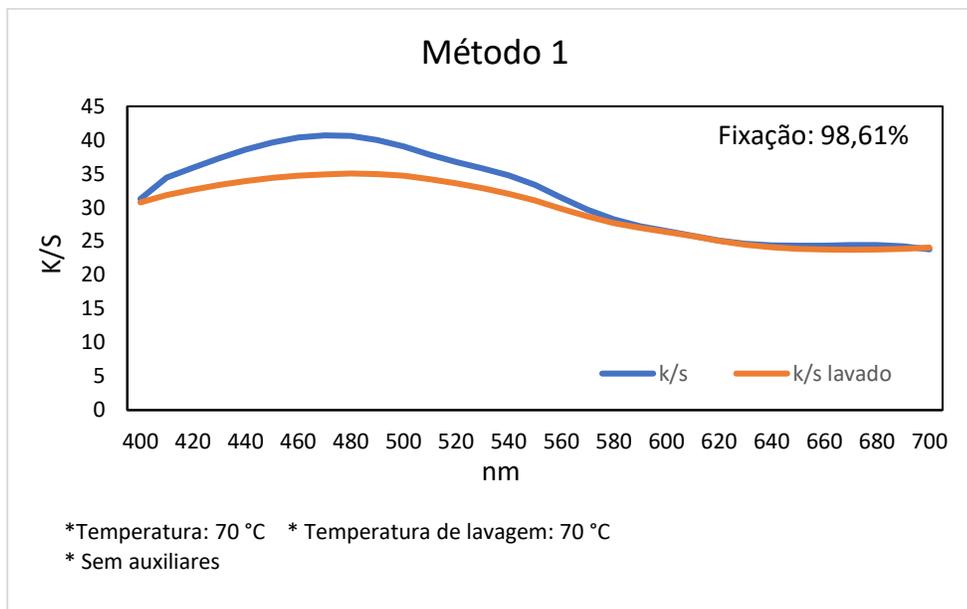


Figura 25 - Comparação entre as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 2 de aplicação

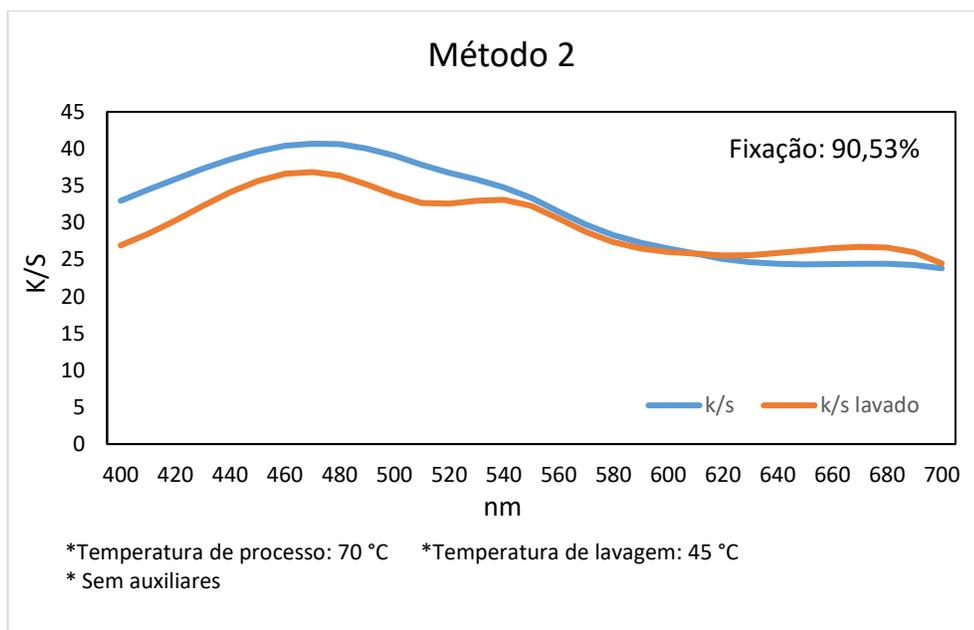


Figura 26 - Comparação entre as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 3 de aplicação

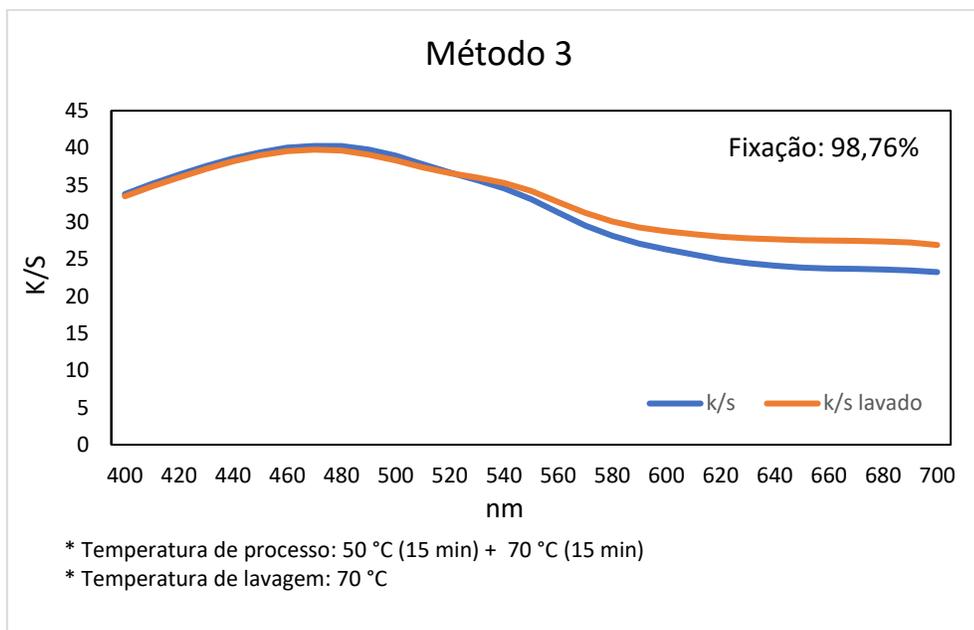


Figura 27 - Comparação as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 4 de aplicação

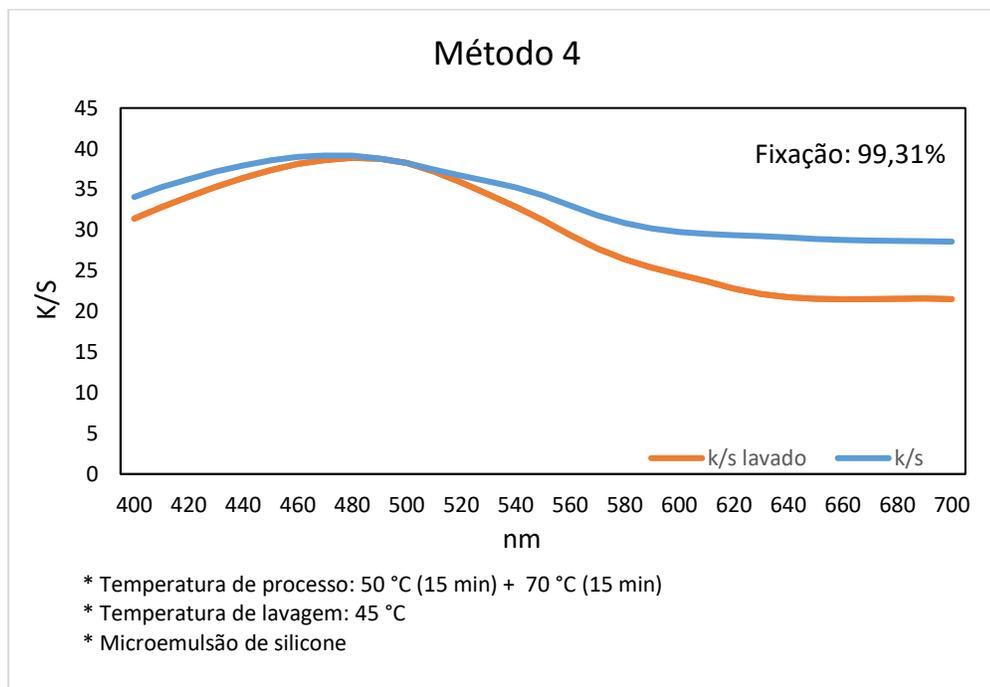
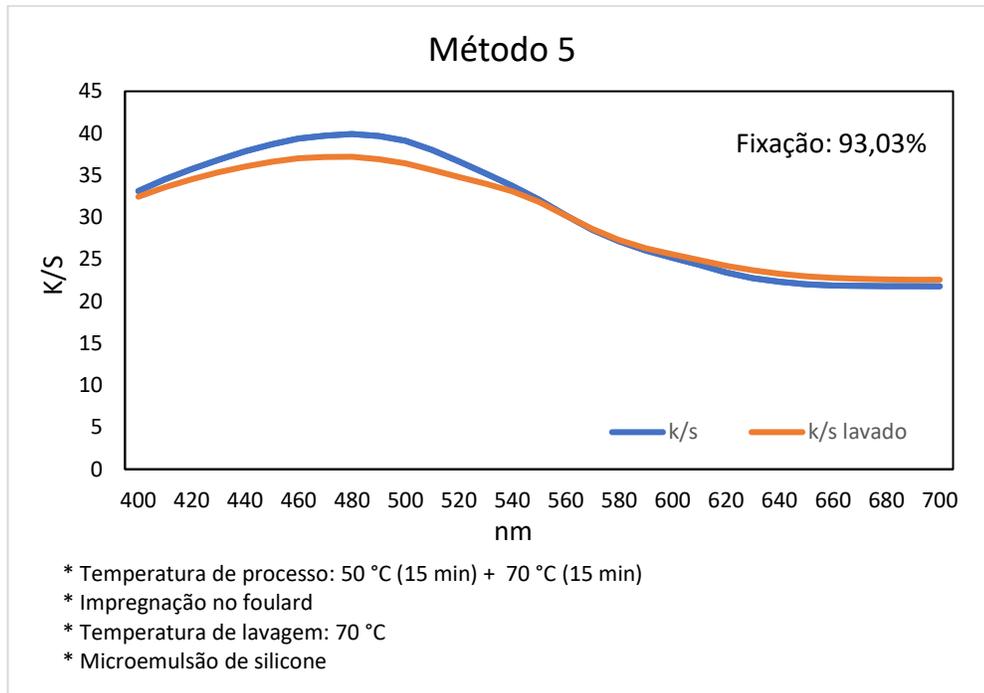


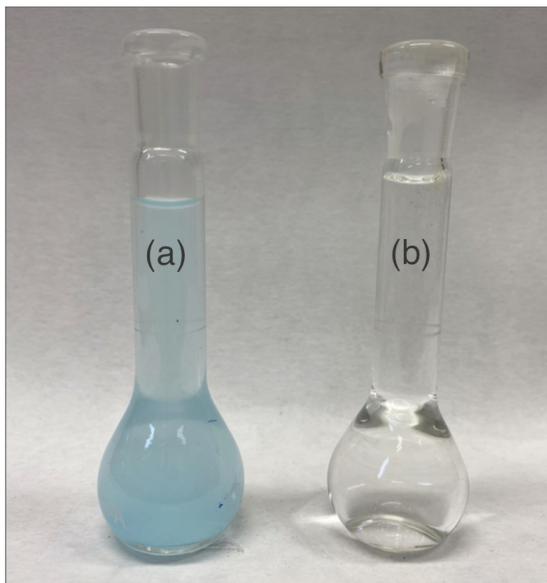
Figura 28- Comparação as curvas dos coeficientes k/s das amostras com e sem lavagem de acordo com o método 5 de aplicação



O resultado de fixação apresentado no método 4 se mostrou ligeiramente superior ao método 3, em que não é utilizado produtos auxiliares, no entanto, o esgotamento dos banhos de aplicação da Eco-Cu(bdc) indicaram grande diferença entre os processos. A diferença visual entre os banhos de aplicação é demonstrada na Figura 29. No caso do método 3, ao final do processo foi observado que o banho ainda continha uma coloração azul, referente a sobra da Eco-Cu(bdc) no banho, como mostra a Figura 29(a). Já no caso do método 4, ao final da aplicação foi verificado que o banho não

apresentava coloração, além de um aspecto completamente límpido, o que indicou o esgotamento total das partículas do banho, como mostra a Figura 29(b).

Figura 29 -Banhos dos processos de esgotamento do (a) método 3 e (b) método 4

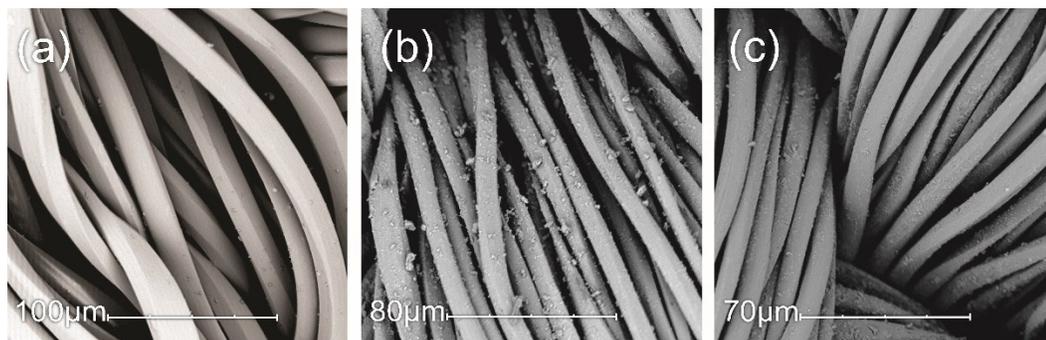


As imagens por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) permitiram analisar as superfícies das fibras do tecido de PES funcionalizado de acordo com os métodos de aplicação 2 e 4. Esses métodos foram escolhidos para que fossem avaliadas amostras com e sem o uso de auxiliares. Como o método de aplicação 4 indicou o melhor resultado de esgotamento e fixação das partículas, as amostras preparadas por esse método foram testadas com 5 lavagens. Segundo Reddish (1950), quando o substrato de PES é submetido a temperaturas acima de 70°C, ocorre o relaxamento das cadeias poliméricas e os canais das fibras são abertos, permitindo a dispersão das partículas no interior da fibra e sua ancoragem após o resfriamento. Isso justificou a presença Eco-Cu(bdc) no PES mesmo após a lavagem.

O resultado do MEV para o tecido funcionalizado sem a microemulsão de silicone, pode ser observado na Figura 30, onde pôde-se verificar a superfície lisa da fibra de poliéster (JIANG et al., 2011) antes do revestimento com a Eco-Cu(bdc) (a), a

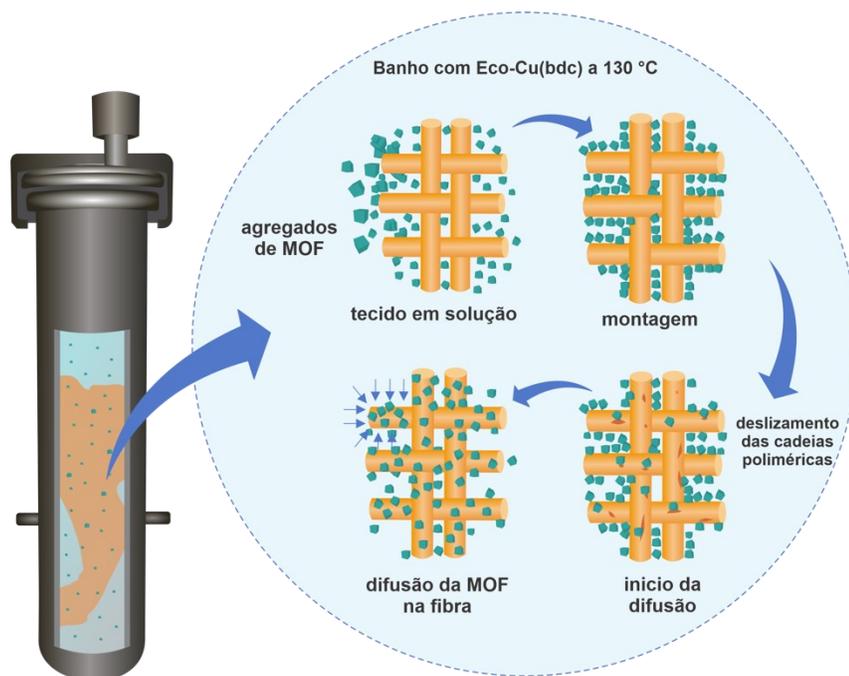
presença de muitos aglomerados de partículas após o revestimento (b) e uma quantidade moderado de aglomerados após uma lavagem (c).

Figura 30 - MEV do tecido de poliéster (a) antes e (b) após revestimento com a ECO-Cu(bdc) sem o uso da microemulsão de silicone, e o (c) resultado após 1 lavagem



Segundo Clark (2011), o tamanho das partículas influenciou a forma de dispersão, o que justifica a distribuição irregular entre partículas de tamanhos diferentes. Por esse fato as partículas menores foram distribuídas de uma maneira mais uniforme pela fibra, enquanto os sólidos maiores formaram os aglomerados. Tudo indica que as partículas de Eco-Cu(bdc) em solução aquosa moveram-se da solução para a fibra a partir de uma força motriz espontânea denominada gradiente de concentração, como ilustrado na Figura 31.

Figura 31 - Mecanismo de adsorção da Eco-Cu(bdc) pelo tecido de PES



As Figuras 32 e 33 apresentam o MEV das amostras após a aplicação da Eco-Cu(bdc) com base no método 4 de aplicação, com até 5 lavagens, porém com magnificações diferentes.

Figura 32 - MEV das fibras de poliéster após revestimento com a Eco-Cu(bdc) com 1 (a) 2 (b) 3 (c) 4 (d) 5 (e) e 6 (f) lavagens com magnificação de 2500x

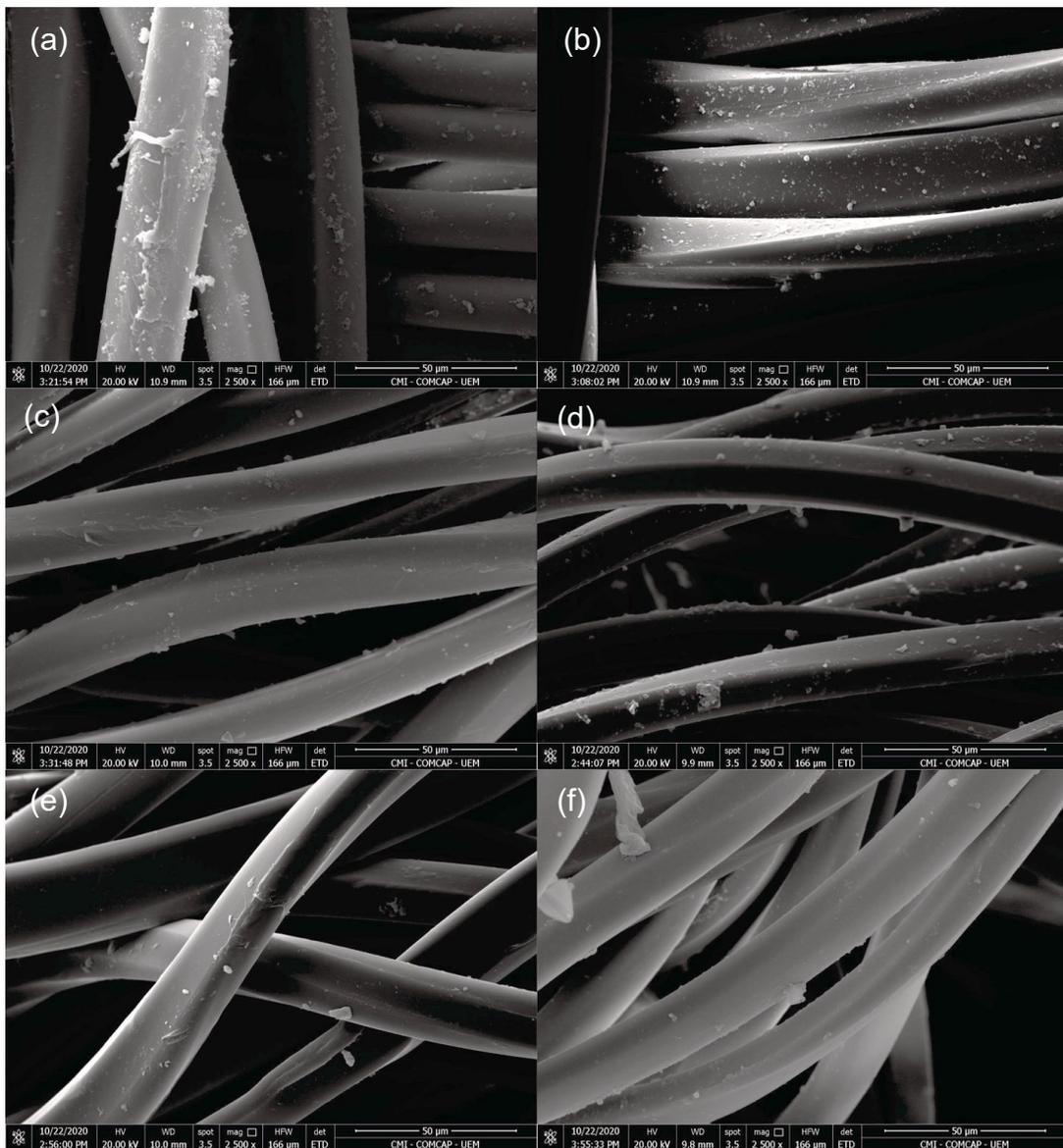
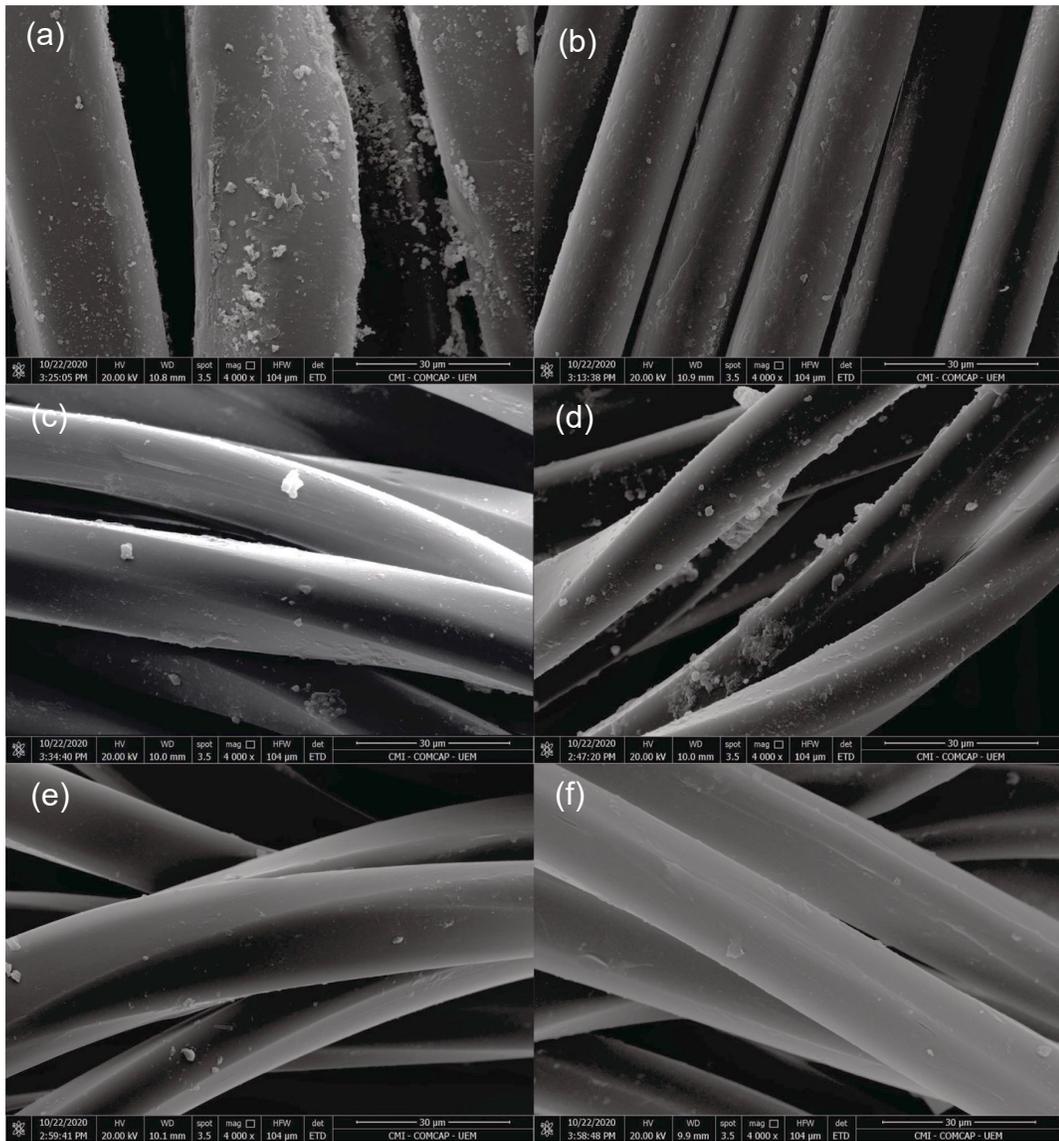


Figura 33 - MEV das fibras de poliéster após revestimento com a Eco-Cu(bdc) com 1 (a) 2 (b) 3 (c) 4 (d) 5 (e) e 6 (f) lavagens com magnificação de 4000x



De acordo com as imagens apresentadas pôde-se verificar, como por exemplo na 32(a) uma camada incolor com aspecto plástico recobrendo a fibra com a Eco-Cu(bdc), o que indica que uma película de silicone estava sendo formada sobre a fibra. Esse resultado era o esperado de acordo com método proposto, já que o objetivo da aplicação da microemulsão de silicone era criar uma barreira física para impedir a saída as partículas que não estivessem completamente ancoradas.

4.5 Tratamento antimicrobiano

4.5.1 Concentração Inibitória mínima (CIM) da Eco MOF-Cu(bdc).

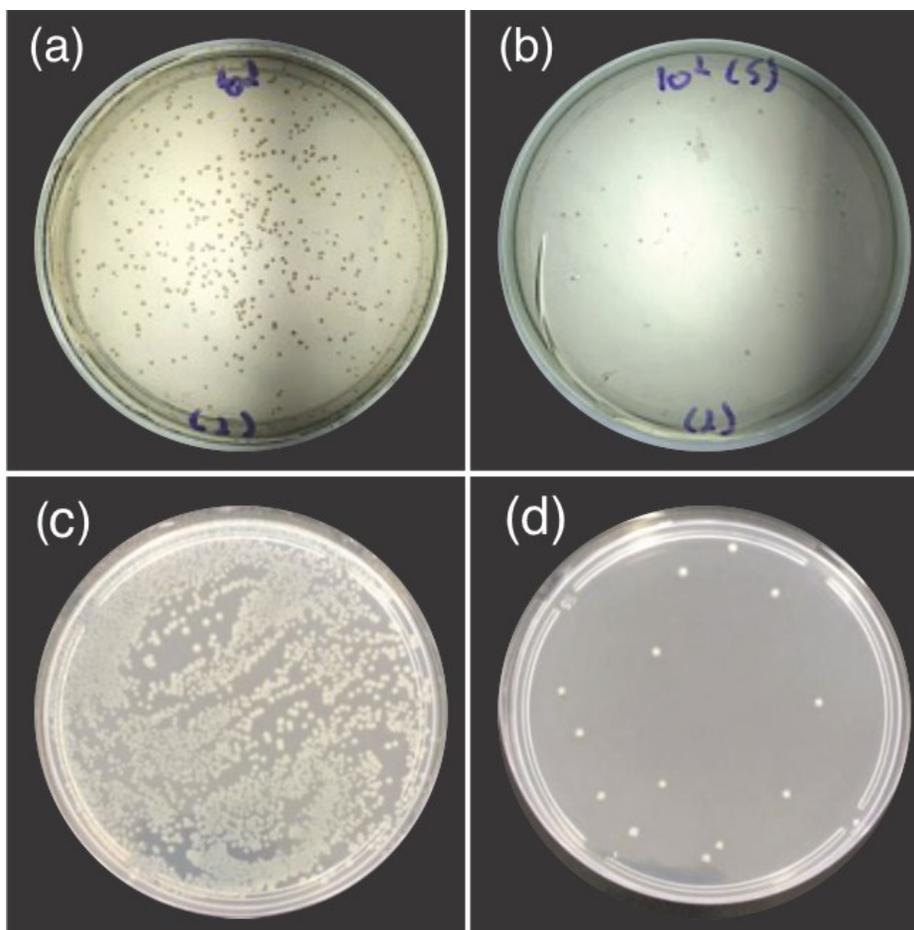
As soluções foram preparadas a partir de uma concentração inicial de 10 mg mL^{-1} com a Eco MOF-Cu(bdc) e testadas com as respectivas diluições para as bactérias citadas na metodologia. Comparando-se a concentração inibitória mínima determinada para os diferentes microrganismos, verificou-se que o mais resistente foi a *Staphylococcus aureus* (CIM de $1.250 \text{ }\mu\text{L/mL}$) sendo que as bactérias Gram-negativas se mostraram mais suscetíveis ao tratamento, sendo a *Escherichia coli* com um CIM de $39 \text{ }\mu\text{L/mL}$ seguida por *K. pneumoniae* e *P. aeruginosa* com um CIM de $78 \text{ }\mu\text{L/mL}$.

O material testado apresentou atividade bacteriostática, inibindo o crescimento microbiano, entretanto incapaz de eliminar totalmente os microrganismos, considerando a maior concentração inicial testada. O comportamento também foi confirmado após a funcionalização das amostras com a Eco-MOF-Cu(bdc), apresentando maior força do acabamento para bactéria Gram-negativa. A redução microbiana após o tratamento do tecido com a Eco-Cu(bdc) está demonstrada na Tabela 5 e na Figura 34.

Tabela 5 - Redução logarítmica e percentual do crescimento microbiano para *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*

	Nº de bactérias no tempo 0	Nº de bactérias após 1 hora	Redução logarítmica	Redução (%)
<i>E. coli</i>	$1,25 \cdot 10^5$	$2,60 \cdot 10^2$	2,68	100,00
<i>S. aureus</i>	$2,10 \cdot 10^5$	$1,27 \cdot 10^4$	1,22	93,95

Figura 34 – Redução do crescimento antimicrobiano para (b) *Escherichia coli* e (d) *Staphylococcus aureus* em comparação com as (a e c) placas de controle para os respectivos microrganismos



Segundo Wyszogrod et al. (2016), os óxidos metálicos em sua forma nano, em especial ZnO, NiO, CoO, CuO e Cu₂O, são materiais com potenciais agentes biocidas em diferentes estruturas de MOFs com ação antimicrobiana. Para os autores Moritz e Geszke-Moritz (2013), a atividade antimicrobiana dos MOFs pode resultar em danos na parede celular bacteriana ou na membrana.

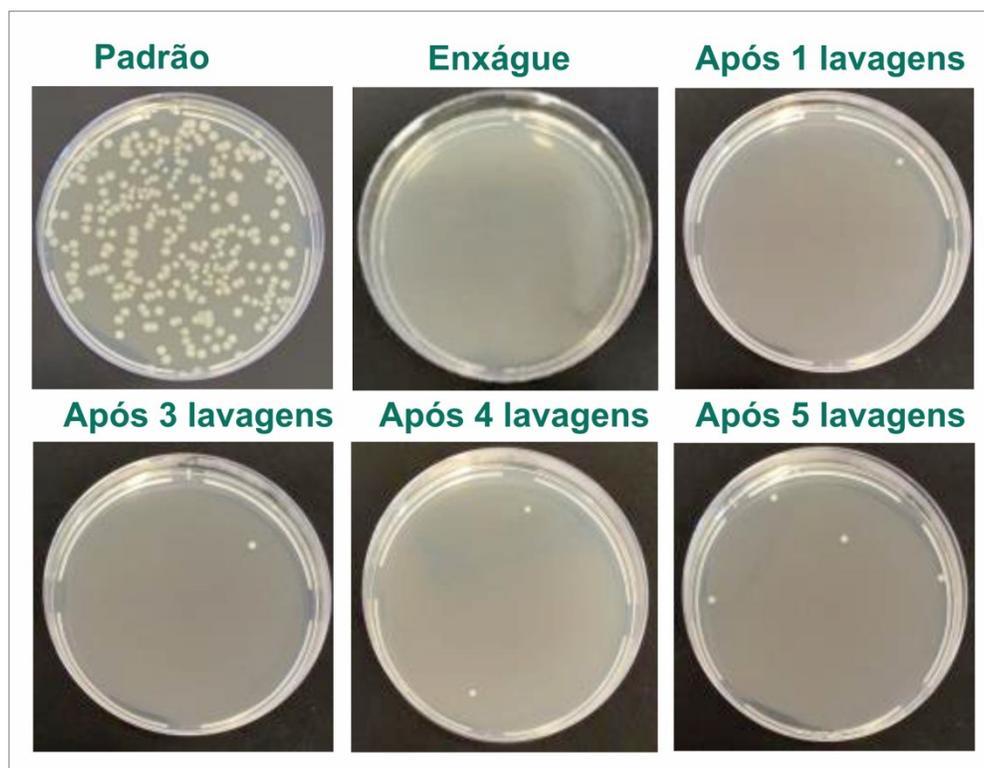
Após a verificação da ação antimicrobiana da Eco-Cu(bdc), outros testes foram feitos em tecidos de poliéster funcionalizado com o produto desenvolvido a fim de avaliar a se o efeito antimicrobiano se estendia após 5 lavagens, como consta na metodologia,

de acordo com método de aplicação 4. Na Tabela 6 e Figura 35 foi possível verificar uma alta redução da atividade microbiana mesmo após as 5 lavagens.

Tabela 6 - Avaliação da atividade antimicrobiana do tecido tratado com Eco-Cu(bdc) após lavagens

Amostras com Eco-Cu(bdc)	Nº de bactérias no tempo 0	Nº de bactérias após 1 hora	Redução logarítmica	Redução (%)
Somente enxágue	$1,25 \cdot 10^5$	$2,60 \cdot 10^2$	2,68	100,00
Após 1 lavagem	$1,25 \cdot 10^5$	9,00.10	3,14	99,91
Após 3 lavagens	$1,25 \cdot 10^5$	7,00.10	3,25	99,93
Após 4 lavagens	$1,25 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^2$	3,06	99,94
Após 5 lavagens	$1,25 \cdot 10^5$	0	5,10	99,79

Figura 35 - Avaliação da atividade antimicrobiana do método de aplicação da Eco-Cu(bdc) após o período de incubação das placas



Ao analisar as avaliações antimicrobianas mesmo após as lavagens, verificou-se que o tecido funcionalizado possuía quantidade de partículas fixadas suficientes para inibir em mais de 99% a proliferação das colônias de bactérias.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÃO

- A recuperação de materiais originados em processo de reciclagem química, como de despolimerização do poliéster, é viável do ponto de vista econômico e ambiental. Esse fato se conclui a partir dos resultados obtidos, onde a despolimerização máxima dos resíduos aconteceu mesmo com solventes amplamente disponíveis e menos tóxico do que o metanol comumente usado. Isso representa uma abordagem circular por reincorporar materiais obtidos por despolimerização de tecidos descartados na cadeia de valor de novos tecidos funcionais, e no desenvolvimento de materiais de alto valor agregado, como as estruturas metal-orgânicas.
- O corante encontrado nos resíduos não impediu a geração de produtos secundários com alta pureza. Esse resultado pôde ser concluído a partir das técnicas de caracterização de FTIR e $^1\text{H-NMR}$. O fato de não haver grande interferência estrutural no ácido tereftálico de origem reciclado, possivelmente possibilitou o sucesso na síntese da MOF Eco-Cu(bdc).
- A MOF ecológica desenvolvida denominada como Eco-Cu(bdc) se mostrou muito similar a Cu(bdc) encontrada na literatura, de acordo com as análises de FTIR, DLS, DRX. As partículas sintetizadas foram utilizadas para revestir tecidos de poliéster. Os ensaios microbianos demonstram que a partícula foi altamente capaz de inibir o crescimento de microrganismos do tipo *E.coli*, mesmo após lavagens e *S.aureus*.
- Técnicas para a aplicação das partículas de Eco-Cu(bdc) no tecido de poliéster foram desenvolvidas e validadas com a verificação do percentual de fixação alcançado. Esses resultados foram concluídos por análises de imagens do MEV, e por análises colorimétricas no espectrofotômetro.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

- ABASSI, A. R.; AKHBARI, K.; MORSALI, A. Dense coating of surface mounted CuBTC metal– organic framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity. **Ultrasonics sonochemistry**. 2012, 19, n.4, 846- 852.
- ABDELHAMEED, R. M. et al. Antimosquito Activity of a Titanium-Organic Framework Supported on Fabrics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 27, p. 22112–22120, 2017b.
- ABDELHAMEED, R. M. et al. Cu-BTC metal-organic framework natural fabric composites for fuel purification. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 306–312, 2017a.
- AL-SABAGH, A. M. et al. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 53–64, 2016.
- AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, n. 10, p. 2625–2643, 2009.
- ALAMGHOLILOO, Hassan; ZHANG, Shengbo; AHADI, Arefeh; ROSTAMNIA, Sadegh; BANAEI, Reza; LI, Zhongcheng; LIU, Xiao; SHOKOUHIMEHR, Mohammadreza. Synthesis of bimetallic 4-PySI-Pd@Cu(BDC) via open metal site Cu-MOF: effect of metal and support of pd@cu-mofs in h2 generation from formic acid. : Effect of metal and support of Pd@Cu-MOFs in H2 generation from formic acid. **Molecular Catalysis**. 2019, 467, 30-37.
- ALLWOOD, J.M., et al., Well Dressed? the Present and Future Sustainability of Clothing and Textiles in the United Kingdom. 2006, University of Cambridge, Institute for Manufacturing: Cambridge, UK
- ANBIA, Mansoor; MANDEGARZAD, Sakineh. Enhanced hydrogen sorption on modified MIL-101 with Pt/CMK-3 by hydrogen spillover effect. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 532, p. 61-67, ago. 2012.
- ANTOLOVICH, Michael; BEDGOOD, Danny R.; BISHOP, Andrea G.; JARDINE, Daniel; PRENZLER, Paul D.; ROBARDS, Kevin. LC-MS Investigation of Oxidation Products of Phenolic Antioxidants. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 962-971, fev. 2004.
- ARAYA, Tirusew; JIA, Manke; YANG, Jian; ZHAO, Ping; CAI, Kuan; MA, Wanhong; HUANG, Yingping. Resin modified MIL-53 (Fe) MOF for improvement of photocatalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 768-777, abr. 2017.

ARORA, Charu; SONI, Sanju; SAHU, Suman; MITTAL, Jyoti; KUMAR, Pranaw; BAJPAI, P.k.. Iron based metal organic framework for efficient removal of methylene blue dye from industrial waste. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 284, p. 343-352, jun. 2019.

ASTM E2149-13a, Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM E2149-13a, Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2013.

BAGHERI, A. R.; GHAEDI, M. Application of Cu-based metal-organic framework (Cu-BDC) as a sorbent for dispersive solid-phase extraction of gallic acid from orange juice samples using HPLC-UV method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 5218–5228, 2020.

BARTELS, T. T. The Sadtler Handbook of Infrared Spectra, Vol. I Wm. W. Simons, editor Sadtler Research Laboratories, Inc. **Journal Of Chromatographic Science**.1978, 16, n.11, 1-21.

BARTL, A. **Textiles production and end-of-life management options**. Elsevier, 2020.

BARTOLOME, Leian et al. Recent developments in the chemical recycling of PET. **MATERIAL RECYCLING-TRENDS AND PERSPECTIVES**, v. 406, 2012.

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**, v. 14, n. 9, p. 3001, 2012.

BELDON, Patrick J.; FÁBIÁN, László; STEIN, Robin S.; THIRUMURUGAN, A.; CHEETHAM, Anthony K.; FRIKLIĆ, Tomislav. Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry. **Angewandte Chemie**, v. 122, n. 50, p. 9834-9837, 12 nov. 2010.

BELL, N.C., Lee, P., Riley, K., Slater, S., 2018. Tackling problematic textile waste streams.2018.

BHARDWAJ, Neha; PANDEY, Satish K.; MEHTA, Jyotsana; BHARDWAJ, Sanjeev K.; KIM, Ki-hyun; DEEP, Akash. Bioactive nano-metal–organic frameworks as antimicrobials against Gram-positive and Gram-negative bacteria. **Toxicology Research**, v. 7, n. 5, p. 931-941, 2018.

BHAT, G. Nonwoven technology for cotton. In: **Cotton**. Woodhead Publishing, 2007. p. 501-527.

BOBBITT, N. Scott; MENDONCA, Matthew L.; HOWARTH, Ashlee J.; ISLAMOGLU, Timur; HUPP, Joseph T.; FARHA, Omar K.; SNURR, Randall Q.. Metal–organic

frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3357-3385, 2017.

BORKOW, Gadi; GABBAY, Jeffrey. Copper, An Ancient Remedy Returning to Fight Microbial, Fungal and Viral Infections. **Current Chemical Biology**. 2009, 3, n.3, 272-278.

BORKOW, Gadi; GABBAY, Jeffrey. Copper, An Ancient Remedy Returning to Fight Microbial, Fungal and Viral Infections. **Current Chemical Biology**. 2009, 3, n.3, 272-278.

BURKINSHAW, Stephen M. **Physico-Chemical Aspects of Textile Coloration**. Bradford: Published In Association With The Society Of Dyers And Colorists, 2016.

BUTOVA, Vera V.; BURACHEVSKAYA, Olga A.; OZHOGIN, Ilya V.; BORODKIN, Gennady S.; STARIKOV, Andrey G.; BORDIGA, Silvia; DAMIN, Alessandro; LILLERUD, Karl Petter; SOLDATOV, Alexander V.. UiO-66 type MOFs with mixed-linkers - 1,4-Benzenedicarboxylate and 1,4-naphthalenedicarboxylate: effect of the modulator and post-synthetic exchange. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 305, p. 110324, out. 2020.

CALDICOTT R. The Basics of Stretch Blow Molding PET Containers. *Plastics engineering*, v.55, n.1, p.35–40, 1999.

CARSON, Cantwell G.; HARDCASTLE, Kenneth; SCHWARTZ, Justin; LIU, Xiaotao; HOFFMANN, Christina; GERHARDT, Rosario A.; TANNENBAUM, Rina. Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks. **European Journal Of Inorganic Chemistry**. 2009, n.16, 2338-2343.

CASTRO, Rubens E. N. de; VIDOTTI, Gentil J.; RUBIRA, Adley F.; MUNIZ, Edvani C.. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using ethanol and ethanol/water in supercritical conditions. **Journal Of Applied Polymer Science**, 2006, 101, n.3, 2009-2016.

CASTRO, Rubens E. N. de; VIDOTTI, Gentil J.; RUBIRA, Adley F.; MUNIZ, Edvani C.. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using ethanol and ethanol/water in supercritical conditions. **Journal Of Applied Polymer Science**. 2006, 101, n.3, 2009-2016.

CAVKA, Jasmina Hafizovic; JAKOBSEN, Søren; OLSBYE, Unni; GUILLOU, Nathalie; LAMBERTI, Carlo; BORDIGA, Silvia; LILLERUD, Karl Petter. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850-13851, 22 out. 2008.

CHEN, Y. F. et al. Metal-organic framework MIL-101 for adsorption and effect of terminal water molecules: From quantum mechanics to molecular simulation. **Langmuir**, v. 26, n. 11, p. 8743–8750, 2010.

CHEN, Yuqing; LI, Jintang; YUE, Guanghui; LUO, Xuetao. Novel Ag@Nitrogen-doped Porous Carbon Composite with High Electrochemical Performance as Anode Materials for Lithium-ion Batteries. **Nano-micro Letters**, v. 9, n. 3, 18 fev. 2017.

CHOI, Jung-Sik; SON, Won-Jin; KIM, Jahoen; AHN, Wha-Seung. Metal–organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: factors to be considered. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1-3, p. 727-731, dez. 2008.

CHOWDHURY, Pradip; MEKALA, Samuel; DREISBACH, Frieder; GUMMA, Sasidhar. Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: effect of open metal sites and adsorbate polarity. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 152, p. 246-252, abr. 2012.

CLARK, M. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing**: principles, processes and types of dyes. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2011.

COLLINS, M. J.; ZERONIAN, S. H. The molecular weight distribution and oligomers of sodium hydroxide hydrolyzed poly(ethylene terephthalate). **Journal Of Applied Polymer Science**. 1992, 45, n.5, 797-804.

COMBARIEU, G. de; MORCLETTE, M.; MILLANGE, F.; GUILLOU, N.; CABANA, J.; GREY, C. P.; MARGIOLAKI, I.; FÉREY, G.; TARASCON, J.-m.. Influence of the Benzoquinone Sorption on the Structure and Electrochemical Performance of the MIL-53(Fe) Hybrid Porous Material in a Lithium-Ion Battery. **Chemistry Of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1602-1611, 28 abr. 2009.

COREY, E. J.. Robert Robinson Lecture. Retrosynthetic thinking—essentials and examples. **Chem. Soc. Rev.**, v. 17, p. 111-133, 1988.

COSNITA, M.; CAZAN, C.; DUTA, A. The influence of inorganic additive on the water stability and mechanical properties of recycled rubber, polyethylene terephthalate, high density polyethylene and wood composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 630–636, 2017.

CRIPPA, M.; MORICO, B. PET depolymerization: A novel process for plastic waste chemical recycling. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 179, p. 215–229, 2019.

CUI, X.; CHEN, K.; XING, H.; YANG, Q.; KRISHNA, R.; BAO, Z.; WU, H.; ZHOU, W.; DONG, X.; HAN, Y.. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene. **Science**, v. 353, n. 6295, p. 141-144, 19 maio 2016.

CURTI, Priscila S.; F°, Adhemar Ruvolo. Estudo cinético da reação heterogênea de despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino: influência da velocidade de agitação: influência da velocidade de agitação. **Polímeros**, [s.l.], v. 16, n. 4, p. 276-285, dez. 2006.

CZAJA, Alexander U.; TRUKHAN, Natalia; MÜLLER, Ulrich. Industrial applications of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**. 2009, 38, n.5, 1284-1293.

DANG, Giao H. *et al.* Quinoxaline synthesis via oxidative cyclization reaction using metal–organic framework Cu(BDC) as an efficient heterogeneous catalyst. **Applied Catalysis A**. 2015, 491, 189-195.

DE SMET M, editor. A Circular economy for plastics, Insights from research and innovation to inform policy and funding decisions. European Commission, DG Research and Innovation; 2019.

DEVIC, Thomas; SALLES, Fabrice; BOURRELLY, Sandrine; MOULIN, Béatrice; MAURIN, Guillaume; HORCAJADA, Patricia; SERRE, Christian; VIMONT, Alexandre; LAVALLEY, Jean-claude; LECLERC, Hervé. Effect of the organic functionalization of flexible MOFs on the adsorption of CO₂. **Journal Of Materials Chemistry**, v. 22, n. 20, p. 10266, 2012.

DI SOUZA, Luiz di; TORRES, Maria Conceição M.; RUVOLLO FILHO, Adhemar C. Despolimerização do poli (tereftalato de etileno) - PET: efeitos de tensoativos e excesso de solução alcalina. **Polímeros**. 2008, 18, n.4, 334-341.

DIZAJ, Solmaz Maleki; LOTFIPOUR, Farzaneh; BARZEGAR-JALALI, Mohammad; ZARRINTAN, Mohammad Hossein; ADIBKIA, Khosro. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. **Materials Science And Engineering: C**, v. 44, p. 278-284, nov. 2014.

EDGE, M.; HAYES, M.; MOHAMMADIAN, M.; ALLEN, N.s.; JEWITT, T.s.; BREMS, K.; JONES, K.. Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. **Polymer Degradation And Stability**, v. 32, n. 2, p. 131-153, jan. 1991.

EMAM, H. E.; ABDELHAMIDB, H. N.; ABDELHAMEEDD, R. M. Self-cleaned photoluminescent viscose fabric incorporated lanthanide inorganic framework (Ln- MOF). **Dyes and Pigments**, v. 159, p.491-498, dez. 2018.

ENSERINK, M.. U.N. Taps Special Labs to Investigate Syrian Attack. **Science**, [s.l.], v. 341, n. 6150, p. 1050-1051, 5 set. 2013.

FARAJMAND, Bahman; DALALI, Nasser; KESHAVARZ, Soheyla; LAKMEHSARI, Muhammad Shadman. Application of MIL-53(Al) prepared from waste materials for solid-phase microextraction of propranolol followed by corona discharge-ion mobility spectrometry (CD-IMS). **Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis**, p. 113418, jun. 2020.

FEREY, G.; ELLOT-DRAZNIIEKS, C. M.; SERRE, C.; MILLANGE, F. Crystallized frameworks with giant pores: are there limits to the possible?. **Acc. Chem. Res.** v.38, n.4, p. 217–225, jan. 2005.

FONSECA, Talitha Granja; ALMEIDA, Yeda Medeiros Bastos de; VINHAS, Glória Maria. Reciclagem química do PET pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura. **Polímeros**. 2014, 24, n.5, 567-571.

FURUKAWA, H. et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, 2013.

GAO, Yuan; CRANSTON, Robin. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. **Textile Research Journal**. 2008, 78, n.1, 60-72.

GEORGE, N.; KURIAN, T. Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) Waste. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 37, p. 14185–14198, 2014.

GEYER, R. et al. Common Misconceptions about Recycling. **Journal of Industrial Ecology**, v. 20, n. 5, p. 1010–1017, 2016.

GHOSH, Arnab; DAS, Gopal. Green synthesis of Sn(II)-BDC MOF: preferential and efficient adsorption of anionic dyes. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 297, p. 110039, maio 2020.

GUO, Y. F.; FANG, W. J. J.; FU, R. Facile synthesis of Ag@ZIF-8 core-shell heterostructure nanowires for improved antibacterial activities. **Appl. Surf. Sci.** ed. 435, p.149–155, 2018.

HAMON, Lomig; SERRE, Christian; DEVIC, Thomas; LOISEAU, Thierry; MILLANGE, Franck; FÉREY, Gérard; WEIRELD, Guy de. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal–Organic Frameworks at Room Temperature. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 131, n. 25, p. 8775-8777, jul. 2009.

HAWLEY, J. M. Textile Recycling: a System Perspective Jana. **Recycling in textiles**, n. Woodhead Publishing Limited, UK, 2004.

HE, Zhenjiang; YANG, Yuxi; BAI, Peng; GUO, Xianghai. Metal-organic framework MIL-53(Cr) as a superior adsorbent: highly efficient separation of xylene isomers in liquid phase. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, v. 77, p. 262-272, set. 2019.

HERRERA, Luis Ángel Alfonso; REYES, Paola Karen Camarillo; FLORES, Ali M. Huerta; MARTÍNEZ, Leticia Torres; VILLANUEVA, José María Rivera. BDC-Zn MOF sensitization by MO/MB adsorption for photocatalytic hydrogen evolution under solar light. **Materials Science In Semiconductor Processing**, v. 109, p. 104950, abr. 2020.

HORCAJADA, P. et al. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 36, p. 5974–5978, 2006.

HORIE, M.; OGAWA, H.; YOSHIDA, Y.; YAMADA, K.; HARA, A.; OZAWA, K.; MATSUDA, S.; MIZOTA, C.; TANI, M.; YAMAMOTO, Y. Inactivation and morphological changes of avian influenza virus by copper ions. **Archives Of Virology**. 2008, 153, n.8, 1467-1472.

HU, Lian-Chun; OKU, Akira; YAMADA, Etsu; TOMARI, Kohei. Alkali-Decomposition of Poly(ethylene terephthalate) in Mixed Media of Nonaqueous Alcohol and Ether. Study on Recycling of Poly(ethylene terephthalate). **Polymer Journal**, [S.L.], v. 29, n. 9, p. 708-712, set. 1997.

HU, Lian-Chun; OKU, Akira; YAMADA, Etsu; TOMARI, Kohei. Alkali-Decomposition of Poly(ethylene terephthalate) in Mixed Media of Nonaqueous Alcohol and Ether. Study on Recycling of Poly(ethylene terephthalate). **Polymer Journal**, [S.L.], v. 29, n. 9, p. 708-712, set. 1997.

HUYSMAN, S. et al. The recyclability benefit rate of closed-loop and open-loop systems: A case study on plastic recycling in Flanders. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 101, p. 53–60, 2015.

IHSANULLAH, Ihsanullah. Applications of MOFs as adsorbents in water purification: progress, challenges and outlook. **Current Opinion In Environmental Science & Health**, [S.L.], v. 26, p. 100335, abr. 2022.

IMAI, Masaki; WATANABE, Tokiko; HATTA, Masato; DAS, Subash C.; OZAWA, Makoto; SHINYA, Kyoko; ZHONG, Gongxun; HANSON, Anthony; KATSURA, Hiroaki; WATANABE, Shinji. Experimental adaptation of an influenza H5 HA confers respiratory droplet transmission to a reassortant H5 HA/H1N1 virus in ferrets. **Nature**, v. 486, n. 7403, p. 420-428, 2 maio 2012.

JABBARI, V. et al. Green synthesis of magnetic MOF@GO and MOF@CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 774–783, 2016.

JIANG, S.x.; GUO, R.h. Electromagnetic shielding and corrosion resistance of electroless Ni–P/Cu–Ni multilayer plated polyester fabric. **Surface And Coatings Technology**. 2011, 205, n.17-18, 4274-4279.

JOARISTI, Alberto Martinez; JUAN-ALCAÑIZ, Jana; SERRA-CRESPO, Pablo; KAPTEIJN, Freek; GASCON, Jorge. Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺+Metal Organic Frameworks. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 7, p. 3489-3498, 6 jun. 2012.

KAITH, B. S.; SHARMA, Jitender; SUKRITI; SETHI, Surbhi; KAUR, Tajinder; SHANKER, Uma; JASSAL, Vidhisha. Fabrication of green device for efficient capture of

toxic methylene blue from industrial effluent based on $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9H_2O$ nanoparticles reinforced gum xanthan-psyllium hydrogel nanocomposite. **Journal Of The Chinese Advanced Materials Society**, [s.l.], v. 4, n. 4, p. 249-268, 27 set. 2016.

KAKAEI, Hojatollah; BEYGZADEH, Mojtaba; GOLBABAIEI, Farideh; GANJALI, Mohammad Reza; JAHANGIRI, Mehdi; SHAHTAHERI, Sayed Jamaledin. Preparation of a sepiolite/Cu-BDC nanocomposite and its application as an adsorbent in respirator cartridges for H₂S removal. **New Journal Of Chemistry**. 2019, 43, n.29, 11575-11584.

KAMEL, O. M.; ABDELHAMEED, R. M.; AMR, A.; ROCHA, J.; SILVA, A.M. Anti-mosquito activity of a titanium-organic framework supported on fabrics. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.9, p. 22112-22120, Jul.2017.

KAO, Chih-yu; CHENG, Wu-hsun; WAN, Ben-zu. Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 70, n. 10, p. 1939-1945, 5 dez. 1998.

KARAYANNIDIS, G. P.; ACHILIAS, D. S. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292, n. 2, p. 128–146, 2007.

KAWAI, Taro; AKIRA, Shizuo. TLR signaling. **Seminars In Immunology**, v. 19, n. 1, p. 24-32, fev. 2007.

KAZEMZADEH, Houman; MOZAFARI, Masoud. Adsorption, delivery, and controlled release of therapeutic molecules from MOFs. **Metal-organic Frameworks For Biomedical Applications**, p. 297-320, 2020.

KEBLER, Lisa; MATLIN, Stephen A.; KÜMMERER, Klaus. The contribution of material circularity to sustainability—Recycling and reuse of textiles. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, [S.L.], v. 32, p. 100535, dez. 2021.

KIM, J.; YANG, S. T.; CHOI, S. B.; SIM, J. K.; AHN, W. S. Control of catenation in CuTATB-n metal-organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO₂ adsorption. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 3070-3076, 2011.

KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. I. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 18, p. 2334–2375, 2004.

KORTÜM, G.; DELFS, H. Reflexionsspektrometrische messungen im infraroten spektralgebiet. **Spectrochimica Acta**, v. 20, n. 3, p. 405-413, 1964.

KÜSGENS, Pia; ROSE, Marcus; SENKOVSKA, Irena; FRÖDE, Heidrun; HENSCHEL, Antje; SIEGLE, Sven; KASKEL, Stefan. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 120, n. 3, p. 325-330, abr. 2009.

LANGER, Ewa; BORTEL, Krzysztof; WASKIEWICZ, Sylwia; LENARTOWICZ-KLIK, Marta. Methods of PET Recycling. **Plasticizers Derived From Post-consumer Pet**, p.127-171, 2020.

LATIFI, Laleh; SOHRABNEZHAD, Shabnam. Drug delivery by micro and meso metal-organic frameworks. **Polyhedron**, v. 180, p. 114321, abr. 2020.

LEE, D. T. et al. Protective Fabrics: Metal-Organic Framework Textiles for Rapid Photocatalytic Sulfur Mustard Simulant Detoxification. **Matter**, v. 2, n. 2, p. 404–415, 2020.

LEE, Jeongyong et al. Metal–organic framework materials as catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p.1450-1459, 2009.

LENG, Z.; PADHAN, R. K.; SREERAM, A. Production of a sustainable paving material through chemical recycling of waste PET into crumb rubber modified asphalt. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 682–688, 2018.

LI, Zih-yi; YU, Chin-hsiu; LIN, Yu-ting; SU, Hsiang-ling; KAN, Kai-wen; LIU, Fu-chen; CHEN, Ciao-ting; LIN, Yi-tsen; HSU, Hsin-fen; LIN, Yung-hsiang. The Potential Application of Spring Sargassum glaucescens Extracts in the Moisture-Retention of Keratinocytes and Dermal Fibroblast Regeneration after UVA-Irradiation. **Cosmetics**, [s.l.], v. 6, n. 1, p. 17, 4 mar. 2019.

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**. 2019, 11, n. 4, 713.

LIU, Zhimeng; ZHU, Mengfu; ZHAO, Lei; DENG, Cheng; MA, Jun; WANG, Zheng; LIU, Hongbin; WANG, Hong. Aqueous tetracycline degradation by coal-based carbon electrocatalytic filtration membrane: effect of nano antimony-doped tin dioxide coating. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 59-68, abr. 2017.

LOISEAU, Thierry; SERRE, Christian; HUGUENARD, Clarisse; FINK, Gerhard; TAULELLE, Francis; HENRY, Marc; BATAILLE, Thierry; FÉREY, Gérard. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 6, p. 1373-1382, 19 mar. 2004.

M. BERTELÉ. A Business Model for Successful Commercial Deployment. Brussels, 2017.

MAI, Masaki; WATANABE, Tokiko; HATTA, Masato; DAS, Subash C.; OZAWA, Makoto; SHINYA, Kyoko; ZHONG, Gongxun; HANSON, Anthony; KATSURA, Hiroaki; WATANABE, Shinji. Experimental adaptation of an influenza H5 HA confers respiratory

droplet transmission to a reassortant H5 HA/H1N1 virus in ferrets. **Nature**, v. 486, n. 7403, p. 420-428, 2 maio 2012.

MCDONALD, Thomas M.; MASON, Jarad A.; KONG, Xueqian; BLOCH, Eric D.; GYGI, David; DANI, Alessandro; CROCELLÀ, Valentina; GIORDANINO, Filippo; ODOH,

MANDAL, A.b.; PARIMALA, Sudha; CHRISTINA, S.; GNANAMANI, A. Synthesis and Characterization of Nano Crystalline Tin(IV) Oxide from Tin(II) Chloride Using Combined Microwave and Traditional Calcinations Procedures. **Current Research In Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 60-67, 1 mar. 2012.

MILLER, C. POLYETHYLENE TEREPHTHALATE. **Waste Age**, v. 33, n. 5, p. 1-104, 2002.

MITCHELL, Laura; GONZALEZ-SANTIAGO, Berenice; MOWAT, John P. S.; GUNN, Mary E.; WILLIAMSON, Patrick; ACERBI, Nadia; CLARKE, Matthew L.; WRIGHT, Paul A.. Remarkable Lewis acid catalytic performance of the scandium trimesate metal organic framework MIL-100(Sc) for C–C and C–N bond-forming reactions. **Catal. Sci. Technol.**, v. 3, n. 3, p. 606-617, 2013.

MORITZ, Michał; GESZKE-MORITZ, Małgorzata. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**. 2013, 228, 596-613.

MOUNFIELD, William P.; WALTON, Krista S. Effect of synthesis solvent on the breathing behavior of MIL-53(Al). **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 447, p.33-39, jun. 2015.

MONDLOCH, Joseph E.; KATZ, Michael J.; III, William C. Isley; GHOSH, Pritha; LIAO, Peilin; BURY, Wojciech; WAGNER, George W.; HALL, Morgan G.; DECOSTE, Jared B.; PETERSON, Gregory W.. Destruction of chemical warfare agents using metal–organic frameworks. **Nature Materials**, v. 14, n. 5, p. 512-516, 16 mar. 2015.

MUTHU, S. S. et al. Recyclability Potential Index (RPI): The concept and quantification of RPI for textile fibres. **Ecological Indicators**, v. 18, p. 58–62, 2012.

NEALE, C.w.; HILYARD, N.c.; BARBER, P.. Observations on the economics of recycling industrial scrap plastic in new products. **Conservation & Recycling**, v. 6, n. 3, p. 91-105, jan. 1983.

NOYCE, J. O.; MICHELS, H.; KEEVIL, C. W.. Inactivation of Influenza A Virus on Copper versus Stainless Steel Surfaces. **Applied And Environmental Microbiology**, v. 73, n. 8, p. 2748-2750, 26 jan. 2007.

OKU, A., Hu, L.-C., & Yamada, E. (1997). Alkali decomposition of poly(ethylene terephthalate) with sodium hydroxide in nonaqueous ethylene glycol: A study on

recycling of terephthalic acid and ethylene glycol. **Journal of Applied Polymer Science**. 1996, 6, n.5, 595–601.

OSORIO-TORIBIO, Génesis; VELÁSQUEZ-HERNÁNDEZ, Miriam de J.; MILEO, Paulo G.M.; ZÁRATE, J. Antonio; AGUILA-ROSAS, Javier; LEYVA-GÓMEZ, Gerardo; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, Roberto; MAGAÑA, Jonathan J.; PÉREZ-DÍAZ, Mario Alberto; LÁZARO, Isabel Abánades. Controlled Transdermal Release of Antioxidant Ferulate by a Porous Sc(III) MOF. **Iscience**, [S.L.], v. 23, n. 6, p. 101156, jun. 2020.

OSTLUND, Å.; WEDIN, H.; BOLIN, L.; BERLIN, J.; JONSSON, C.; POSNER, S.; SMUK, L.; ERIKSSON, M., SANDIN, G. 2015. Textile recycling: Technical opportunities and challenges. Environ Protect Agency 115.

PANDA, Ramdayal; RAHUT, Sibsankar; BASU, Jayanta Kumar. Preparation of a Fe₂O₃/MIL-53(Fe) composite by partial thermal decomposition of MIL-53(Fe) nanorods and their photocatalytic activity. **Rsc Advances**, v. 6, n. 84, p.80981-80985, 2016.

PALME, A. et al. Development of an efficient route for combined recycling of PET and cotton from mixed fabrics. **Textiles and Clothing Sustainability**, v. 3, n. 1, 2017.

PARK, S. H.; KIM, S. H. Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. **Fashion and Textiles**, v. 1, n. 1, p. 1–17, 2014.

PASZUN, Daniel; SPYCHAJ, Tadeusz. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 4, p. 1373-1383, abr. 1997.

PENG, Yang; KRUNGLEVICIUTE, Vaiva; ERYAZICI, Ibrahim; HUPP, Joseph T.; FARHA, Omar K.; YILDIRIM, Taner. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: current records, surprise findings, and challenges. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 135, n. 32, p. 11887-11894, 26 jul. 2013.

PENSUPA, N. **Recycling of end-of-life clothes**. Elsevier Ltd, 2020.

PICHON, A.; JAMES, S. L. Na array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions – insights and trends. **Cryst. Eng. Comm.** v. 10, p.1839-1847, 2008.

PITAT, J.; HOLCIK, V.; BACAK, M. A method of processing waste of polyethylene terephthalate by hydrolysis. **GB Patent**, v. 822, p. 834, 1959.

POHJAKALLIO, M.; VUORINEN, T.; OASMAA, A. **Chemical routes for recycling—dissolving, catalytic, and thermochemical technologies**. Elsevier Inc., 2020.

PUTHIARAJ, Pillaiyar; SURESH, Palaniswamy; PITCHUMANI, Kasi. Aerobic homocoupling of arylboronic acids catalysed by copper terephthalate metal–organic frameworks. **Green Chemistry**. 2014, 16, n. 5, 2865-2875.

QIAN, Xukun; YADIAN, Boluo; WU, Renbing; LONG, Yi; ZHOU, Kun; ZHU, Bin; HUANG, Yizhong. Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 16710-16715, dez. 2013.

RAGAERT, K. et al. Design from recycling: A complex mixed plastic waste case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 155, n. December 2019, p. 104646, 2020.

RAHEEM, A. B. et al. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 1052–1064, 2019.

RAHMANI, Alireza; RAHMANI, Hossein; ZONOUZI, Afsaneh. Cu(BDC) as a catalyst for rapid reduction of methyl orange: room temperature synthesis using recycled terephthalic acid. **Chemical Papers**. 2017, 72, n.2, 449-455.

REDDISH, Wilson. The dielectric properties of polyethylene terephthalate (Terylene). **Transactions Of The Faraday Society**. 1950, 46, 459.

REN, Jianwei; MUSYOKA, Nicholas M.; LANGMI, Henrietta W.; SEGAKWENG, Tshiamo; NORTH, Brian C.; MATHE, Mkhulu; KANG, Xiangdong. Modulated synthesis of chromium-based metal-organic framework (MIL-101) with enhanced hydrogen uptake. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 23, p. 12018-12023, ago. 2014.

ROOS, S. et al. A life cycle assessment (LCA)-based approach to guiding an industry sector towards sustainability: the case of the Swedish apparel sector. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 691–700, 2016.

ROSTAMNIA, S.; ALAMGHOLILO, H.; Liu, X. Pd-grafted Open Metal Site Copper-benzene-1,4dicarboxylate Metal Organic Frameworks (Cu-BDC MOF's) as Promising Interfacial Catalysts for Sustainable Suzuki Coupling. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2016, ed.469, 310-317.

SAJN. N. Environmental impact of the textile and clothing industry: What consumers need to know. **European Parliamentary Research Service**. Janeiro, 2019.

SAMUEL O.; DRISDELL, WALTER S. Cooperative insertion of CO₂ in diamine-appended metal-organic frameworks. **Nature**, v. 519, n. 7543, p. 303-308, mar. 2015.

SANDIN, G.; PETERS, G. M. Environmental impact of textile reuse and recycling – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 353–365, 2018.

SCHMUTZ, Mélanie; SOM, Claudia. Identifying the potential for circularity of industrial textile waste generated within Swiss companies. **Resources, Conservation And Recycling**, [S.L.], v. 182, p. 106132, jul. 2022.

SEOANE, Beatriz; SORRIBAS, Sara; MAYORAL, Álvaro; TÉLLEZ, Carlos; CORONAS, Joaquín. Real-time monitoring of breathing of MIL-53(Al) by environmental SEM. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 203, p. 17-23, fev. 2015.

SHETE, Meera *et al.* On the direct synthesis of Cu(BDC) MOF nanosheets and their performance in mixed matrix membranes. **Journal Of Membrane Science**. 2018, 549, 312-320.

SILVERSTEIN, Robert M.; BASSLER, G. Clayton. Spectrometric identification of organic compounds. **Journal Of Chemical Education**. 1962, 39, n.11, 1-546.

SMITH, Bryan M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 3, p.470-478, 2008.

SCHEIRS, John.1998. Polymer recycling: science, technology and applications.

SEO, Y. K.; HUNDAL, G.; JANG J. T.; HWANG, Y. K.; JUN, C. H.; CHANG, J. S. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-Trimesate Mixture. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.119, p.331-337, 2009.

SHEKHAH, Osama. Layer-by-Layer Method for the Synthesis and Growth of Surface Mounted Metal-Organic Frameworks (SURMOFs). **Materials**, v. 3, n. 2, p. 1302-1315, 23 fev. 2010.

SHETE, Meera *et al.* On the direct synthesis of Cu(BDC) MOF nanosheets and their performance in mixed matrix membranes. **Journal Of Membrane Science**. 2018, 549, 312-320.

SHEEL, Anvita; PANT, Deepak. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis. **Recycling Of Polyethylene Terephthalate Bottles**, p. 61-84, 2019.

SHIRVANIMOGHADDAM, K. et al. Death by waste: Fashion and textile circular economy case. **Science of the Total Environment**, v. 718, p. 137317, 2020.

SIMON-YARZA, Teresa; MIELCAREK, Angelika; COUVREUR, Patrick; SERRE, Christian. Nanoparticles of Metal-Organic Frameworks: on the road to in vivo efficacy in biomedicine. **Advanced Materials**, v. 30, n. 37, p. 1707365, 6 jun. 2018.

SINGH, J. et al. Challenges and opportunities for scaling up upcycling businesses – The case of textile and wood upcycling businesses in the UK. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 150, n. August, p. 104439, 2019.

SINHA, Vijaykumar; PATEL, Mayank R.; PATEL, Jigar V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: a review. : A Review. **Journal Of Polymers and The Environment**, v. 18, n. 1, p. 8-25, 3 set. 2008.

STOCK, Norbert; BISWAS, Shyam. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): routes to various mof topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933-969, 18 nov. 2011.

TAN, Kui; NIJEM, Nour; CANEPA, Pieremanuele; GONG, Qihan; LI, Jing; THONHAUSER, Timo; CHABAL, Yves J. Stability and Hydrolyzation of Metal Organic Frameworks with Paddle-Wheel SBUs upon Hydration. **Chemistry Of Materials**. 2012, 24, n.16, 3153-3167.

TAHER, Abu; KIM, Dong Wook; LEE, Ik-mo. Highly efficient metal organic framework (MOF)-based copper catalysts for the base-free aerobic oxidation of various alcohols. **Rsc Advances**, v. 7, n. 29, p. 17806-17812, 2017.

Textile exchange organization, 2019. S.S. Sophia opperskalski, Evonne Tan, Liesl Truscott, Preferred Fiber & Materials Market Report. Disponível em: https://store.textileexchange.org/wpcontent/uploads/woocommerce_uploads/2019/11/TextileExchange_PREFERRED-Fiber-Material-Market-Report_2019.pdf. Acesso em: 25 de Out. de 2021.

THOMPSON, R. C. et al. Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2153–2166, 2009.

TOMIC, E. A. Thermal stability of coordination polymers. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 9, n. 11, p. 3745-3752, nov. 1965.

TRUNG, Thuy Khuong; DÉROCHE, Irena; RIVERA, Angel; YANG, Qingyuan; YOT, Pascal; RAMSAHYE, Naseem; VINOT, Sabine Devautour; DEVIC, Thomas; HORCAJADA, Patricia; SERRE, Christian. Hydrocarbon adsorption in the isostructural metal organic frameworks MIL-53(Cr) and MIL-47(V). **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 140, n. 1-3, p. 114-119, abr. 2011.

TSHIFULARO, C. A.; PATNAIK, A. **Recycling of plastics into textile raw materials and products**. Elsevier, 2020.

VOLKRINGER, Christophe; LOISEAU, Thierry; GUILLOU, Nathalie; FÉREY, Gérard; ELKAÏM, Erik; VIMONT, Alexandre. XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga). **Dalton Transactions**, n. 12, p. 2241, 2009.

WANG, Y. Fiber and textile waste Utilization. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 135–143, 2010.

WANG, Ying; YAN, Jianhua; WEN, Nachuan; XIONG, Hongjie; CAI, Shundong; HE, Qunye; HU, Yaqin; PENG, Dongming; LIU, Zhenbao; LIU, Yanfei. Metal-organic frameworks for stimuli-responsive drug delivery. **Biomaterials**, v. 230, p. 119619, fev. 2020.

WATSON, D. et al. 2015. EPR-systems and new business models: Part II: Policy packages to increase reuse and recycling of textiles in the Nordic region.

WARFSMANN, Jan; TOKAY, Begum; CHAMPNESS, Neil R. Synthesis of hydrophobic MIL-53(AI) nanoparticles in low molecular weight alcohols: systematic investigation of solvent effects. **Crystengcomm**, v. 20, n. 32, p. 4666-4675, 2018.

WELLE, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 11, p. 865–875, 2011.

WHINFIELD, JRD; DICKSON, JT.1946. Improvements relating to the manufacture of highly polymeric substances.

WINSHIP, K. A. Toxicity of tin and its compounds. **Adverse drug reactions and acute poisoning reviews**, v. 7, n. 1, p. 19-38, 1988.

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

YAGHI, Omar M.; O'KEEFFE, Michael; OCKWIG, Nathan W.; CHAE, Hee K.; EDDAOUDI, Mohamed; KIM, Jaheon. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705-714, jun. 2003.

YANG, Zhen; CAO, Liqin; LI, Jing; LIN, Jiangli; WANG, Jide. Facile synthesis of Cu-BDC/Poly(N-methylol acrylamide) HIPE monoliths via CO₂-in-water Emulsion stabilized by metal-organic framework. **Polymer**, v. 153, p. 17-23, set. 2018.

YASIN, S. et al. Global consumption of flame retardants and related environmental concerns: A study on possible mechanical recycling of flame retardant textiles. **Fibers**, v. 4, n. 2, 2016.

XU, Wen-tao et al. Metal–organic frameworks MIL-88A hexagonal microrods as a new photocatalyst for efficient decolorization of methylene blue dye. **Dalton Trans.**, [s.l.], v. 43, n. 9, p.3792-3798, 2014.

XU, Z. et al. Highly mesoporous activated carbon synthesized by pyrolysis of waste polyester textiles and MgCl₂: Physicochemical characteristics and pore-forming mechanism. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 453–461, 2018.

ZDUNSKA, Kamila; DANA, Agnieszka; KOŁODZIEJCZAK, Anna; ROTSZTEJN, Helena. Antioxidant Properties of Ferulic Acid and Its Possible Application. **Skin Pharmacology And Physiology**, [S.L.], v. 31, n. 6, p. 332-336, 2018.

ZHAN, Guowu; FAN, Longlong; ZHAO, Feigang; HUANG, Zhongliang; CHEN, Bin; YANG, Xin; ZHOU, Shu-feng. Fabrication of Ultrathin 2D Cu-BDC Nanosheets and the Derived Integrated MOF Nanocomposites. **Advanced Functional Materials**. 2019, 29, n.9, 1806720.

ZHOU, Zhenyu; MEI, Liang; MA, Chen; XU, Feng; XIAO, Jing; XIA, Qibin; LI, Zhong. A novel bimetallic MIL-101(Cr, Mg) with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ selectivity. **Chemical Engineering Science**, [S.L.], v. 147, p. 109-117, jun. 2016.

ZHU, Qi-long; XU, Qiang. Metal–organic framework composites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 5468-5512, 18 mar. 2014.