

Acabamento microbiano em tecido de algodão através da síntese direta de HKUST por processo hidrotermal.

Microbial finishing on cotton fabric by direct synthesis of HKUST by the hydrothermal process.

RESUMO

Braian Lobo da Costa
braianc@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rodolfo Krul Tessari
rtessari@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Fabrizio Bezerra Maestá
fabriciom@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

O acabamento têxtil visa dar novas características ao tecido, estas podem ser obtidas com a aplicação de redes metalorgânicas (MOF) na superfície dos têxteis. Esta aplicação pode tornar o substrato antimicrobiano, permitir a adsorção de gases, assim como a liberação controlada de agentes farmacêuticos. Contudo a aplicação de MOF's em tecidos de algodão apresenta pouca durabilidade, devido à baixa fixação da MOF ao substrato, diante disso garantir que o tecido tenha novas características duráveis é de interesse da indústria. Este trabalho tem como objetivo a síntese direta do HKUST (MOF 199) em algodão, visando uma melhor fixação do material ao tecido, devido a maior interação gerada entre o artigo e a MOF. A síntese foi feita diretamente na amostra nos tempos de 16 e 21 hora em processo de esgotamento utilizando nitrato de cobre e ácido trimésico. O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, por teste de tração uniaxial, pela variação de alvura, e em teste microbiológico. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que após a lavagem a estrutura metalorgânica ainda estava presente no tecido, que o tecido perde resistência devido ao meio ácido e que a ação antimicrobiana é eficiente contra a bactéria *E.coli*.

PALAVRAS-CHAVE: Redes metalorgânicas. MOF 199. Têxteis funcionais.

ABSTRACT

The textile finishing aims to give new characteristics to the fabric, these can be obtained by applying metal organic frameworks (MOF's) on textile surface. This application can turn the substrate antimicrobial, allow gas adsorption as well as controlled release of pharmaceutical agents. However, the application of MOF's in cotton fabrics has little durability due to the low attachment of MOF to the substrate, so ensuring that the fabric has new durable characteristics is interest of the industry. This work aims at the direct synthesis of HKUST (MOF 199) in cotton, aiming at a better fixation of the material to the fabric, due to the greater interaction generated between the article and the MOF. The synthesis was done directly in the sample at 16 and 21 hours by exhaustion process using copper nitrate and trimesic acid. The material are characterized by scanning electron microscopy, uniaxial tensile test, whiteness variation and a microbiological test. From the results obtained, it was found that after washing the metalorganic structure was still presente in the sample, that the fabric loses resistance due to the acid action and that the antimicrobial action is eficiente against *E. coli* bacteria.

KEYWORDS: Metal organic framework. MOF 199. Functional textiles.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

As redes metalorgânicas (*metal organic framework - MOFs*) são uma classe de materiais relativamente nova, que alia a cristalinidade, alta porosidade e uma forte interação metal-ligante orgânico. A síntese de uma MOF é relativamente simples, sendo realizada em temperaturas mais amenas, em geral inferiores a 200 °C, para garantir sua estabilidade. Embora a síntese não gere grandes obstáculos, o processo de automontagem (*self assembly*) do metal com o ligante orgânico é de extrema importância. Sendo assim a escolha do ligante e do metal utilizados devem ser realizadas com cautela (DANTAS RAMOS, 2014).

Estes materiais vêm chamando cada vez mais atenção da comunidade científica devido a sua extensa área superficial, a capacidade de alterar o tamanho de seus poros e alta capacidade de funcionalização, tendo uma grande gama de aplicações como armazenamento de fases, remoção de metais de efluentes e extração de água em ambientes desérticos (FERREIRA e FERNANDES, 2018). O MOF-199 ($Cu_3(BTC)_2$) foi sintetizado pela primeira vez em 1999 sendo nomeado HKUST-1. É uma das MOFs mais utilizadas em estudos, devido a sua extensa área superficial e o volume de seus poros, esta MOF possui uma distribuição de poros bimodal, sendo um maior de que 9 Å e o outro de 3,5 Å de diâmetro (CHEN et al., 2018).

Estudos mostram que o HKUST-1 detém características bactericidas e fungicidas, essa propriedade se deve a liberação de íons Cu^{2+} , que possuem a capacidade de se acumular na parede celular, devido a sua elétrica oposta à parede celular da bactéria, que acaba se rompendo e liberando o conteúdo celular, além disso degrada o DNA, e causa dano as enzimas celulares (WYSZOGRODZKA et al., 2016).

As fibras celulósicas, como o algodão, possuem uma superfície hidrofílica e uma estrutura porosa que proporcionam uma excelente permeabilidade do ar e uma absorção do suor, o que proporciona um ambiente favorável a proliferação de bactérias. Devido a ação antimicrobiana do HKUST os estudos de sua aplicação em tecidos de algodão vêm aumentando (WANG et al., 2015).

O objetivo deste trabalho é realizar a síntese direta do HKUST (MOF 199) em algodão, visando uma melhor fixação do material ao tecido, devido a maior interação gerada entre o artigo e a MOF.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: ácido trimésico (Sigma-Aldrich, 98%), nitrato de cobre (II) (Vetec, 98%) e N,N-dimetilformamida (Vetec,98%), detergente não iônico (Golden Technology). Tecido 100% algodão, $210 \pm 5 \text{ gm}^{-2}$.

Para a realização do acabamento foi feito, enxague nas amostras em uma solução de 80mL de água, relação de banho 1:40 (m:v), e 1 mL/L de detergente não iônico, por dez minutos a $40 \pm 2^\circ\text{C}$.

Para a síntese da MOF baseou-se nos processos hidrotermal descritos em Lis (2019) e Wang (2015). Dissolveu-se o 0,84 g de nitrato de cobre em 45 mL de água, posteriormente adicionou-se a amostra de tecido de algodão e reagiu-se por 30

minutos a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, adicionou-se a essa solução 0,42 g de ácido trimésico diluído em 15 mL de etanol, manteve-se a solução a $80 \pm 2^\circ\text{C}$ nos tempos de 16, 21 e 24 horas. Após a reação retirou-se a amostra de algodão, e filtrou-se a solução. Por fim, secou-se a amostra e o papel filtro foi levado a estufa a temperatura de $60 \pm 4^\circ\text{C}$ por 12 horas.

CARACTERIZAÇÃO

Para analisar a resistência das amostras foram realizados dois testes, o de resistência a lavagem e o de resistência a tração, no primeiro lavou-se as amostras em 50 mL de água, 1 mL/L de detergente não iônico e 40 esferas de aço por 30 minutos a $45 \pm 2^\circ\text{C}$, realizado na AT1SW, Texcontrol, seguindo a AATCC Test Method 61-2007 2A.

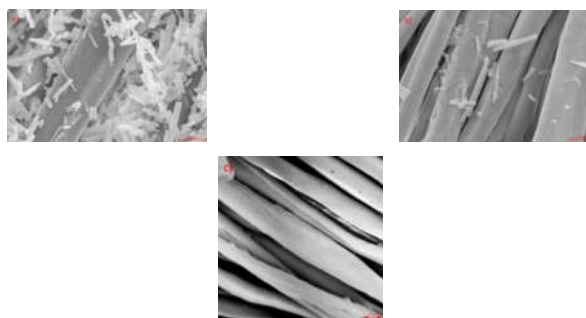
Visando analisar a morfologia e estrutura realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (Model Quanta 250). Já para a resistência mecânica realizou-se o teste de tração pura uniaxial com taxa de deslocamento constante, de 20 mm/min, na direção da trama, utilizando a máquina de ensaio universal WDW-300E produzida pela Time-Shijin Group.

Para a alteração de brancura das amostras utilizou-se o espectrofotômetro (Delta Vista 450 G), observador 10° , iluminante D_{65} e abertura de 2 mm. As propriedades bactericidas das amostras, foram realizadas baseado na norma AATCC 147 *Antibacterial Parallel Streak Test Method, com bactéria E.coli*.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta a morfologia do tecido de algodão sem tratamento, tratado com HKUST-1 lavado e sem lavar. Observa-se que o tecido de algodão sem tratamento apresenta superfície em forma de fita com convoluções (WAKELYN, 2006). Já no tecido tratado é possível verificar a formação da MOF, porém segundo Lin (2012) a morfologia mais comum para o HKUST-1 é a de um octaedro nas temperaturas de síntese usuais, para temperaturas menores geralmente há formação de cubos, o que não ocorreu como pode se observar na Figura 1.

Figura 1: MEV das: a) Amostra tratada, b) Amostra após lavagem, c) amostra de algodão puro.

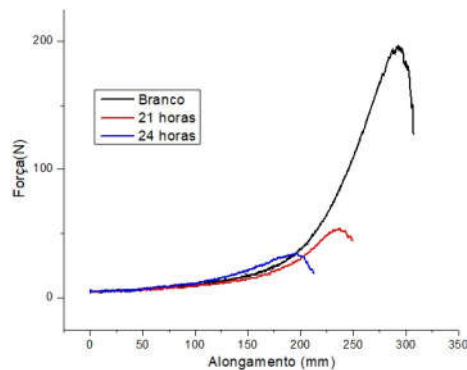


Fonte: Aatoria Própria (2019).

A morfologia encontrada é a de nanobastões (*nanorod*) que segundo Yang (2018) apresenta excelente área superficial e cristalinidade, segundo o mesmo autor a variação da concentração do ligante orgânico pode influenciar na variação da morfologia da MOF. Pode-se observar que mesmo após a lavagem é possível encontrar MOF na superfície da fibra de algodão.

Com o teste uniaxial de tração foi possível perceber a perda de resistência mecânica das amostras, que antes da aplicação suportaram uma força de $196,8 \pm 40$ N e após a síntese apresentaram resistência de 54 ± 14 N para 21 horas e $34,6 \pm 17$ N para 24 horas, os gráficos médios dos testes são apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Gráfico de Força X Alongamento.

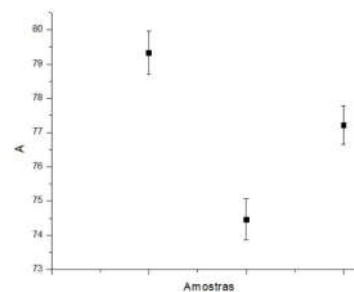


Fonte: Autoria própria (2019).

Segundo Pitta (1996) o algodão na presença de ácidos, e em combinação com a elevação da temperatura, sofre degradação. Isso ocorre devido a hidrólise da fibra por meio da quebra da ligação 1,4- β -glicosídica do algodão, despolimerizando a celulose. Dessa forma, a aplicação do tecido é restrita, não podendo este ser utilizado em produtos que necessitam de altos esforços.

Com relação ao teste de alvura, percebe-se que a amostra (1), sem tratamento, apresenta grau de alvura (A) $79,64 \pm 0,45$, sendo que este cai devido a presença do MOF sintetizado na superfície do tecido. Devido a cor azulada característica do HKUST-1 (GASCON, 2008) as amostras tiveram uma diminuição de sua alvura, sendo $74,46 \pm 0,72$ para a amostra de 21 horas e $77,21 \pm 0,56$ para a de 24 horas.

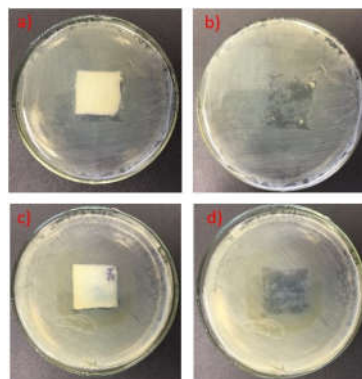
Figura 3 – Comparativo do grau de alvura (A) das amostras, da esquerda para a direita temos o tecido padrão, a amostra de 21 horas e a de 24 horas.



Fonte: Autoria própria (2019).

No teste antimicrobiano foi possível verificar que as amostras com o acabamento possuem capacidade bacterioestática, como pode-se observar na Figura 4.

Figura 4 – Teste biológico, a) amostra de 21 horas, b) placa da amostra de 21 horas, c) amostra 24 horas e d) placa de petri da amostra de 24 horas.



Fonte: Autoria própria (2019).

Essa propriedade deve-se a liberação de íons de cobre provenientes do HKUST-1 (WYSZOGRODZKA et al., 2016).

CONCLUSÕES

Ocorreu a síntese da MOF na superfície do tecido de algodão, porém a amostra teve uma perda considerável em sua resistência. Portanto é necessário novos estudos com o intuito de diminuir a perda de resistência do artigo e melhorar sua fixação no substrato.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fundação Araucária pelo financiamento do projeto, e a UTFPR por todo o apoio prestado.

REFERÊNCIAS

CHEN, Yipei et al. High efficiency synthesis of HKUST-1 under mild conditions with high BET surface area and CO₂ uptake capacity. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 28, n. 5, p. 584-589, 2018.

DANTAS RAMOS, A. L. et al. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.

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

LIS, Manuel J. et al. In-situ direct synthesis of HKUST-1 in wool fabric for the improvement of antibacterial properties. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 713, 2019.

LIN, Kuen-Song et al. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. **international journal of hydrogen energy**, v. 37, n. 18, p. 13865-13871, 2012.

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

SALEM, Vidal. Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. **São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia**, v. 2010, 2010.

SCHANDA, János (Ed.). **Colorimetry: understanding the CIE system**. John Wiley & Sons, 2007.

WAKELYN, Phillip J. et al. **Cotton fiber chemistry and technology**. CRC Press, 2006.

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

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

YANG, Fan et al. Morphological Map of ZIF-8 Crystals with Five Distinctive Shapes: Feature of Filler in Mixed-Matrix Membranes on C3H6/C3H8 Separation. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 10, p. 3467-3473, 2018.