



## Desenvolvimento de têxteis antibacterianos a partir da sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizadas com redes metalorgânicas ZIF-67

### Development of antibacterial textiles from MCM-41 mesoporous silica functionalized with ZIF-67 metallic networks

William Rafael Silvano Duran Morais<sup>1</sup>, André Luiz Tessaro<sup>2</sup>, Rafael Block Samulewski<sup>3</sup>,  
Fabio Alexandre Pereira Scacchetti<sup>4</sup>

#### RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sobre o desenvolvimento de têxteis antibacterianos. Amostras foram obtidas através de um processo de acabamento simples que consistiu na funcionalização de tecido, pelo método de esgotamento, com nanopartículas de sílica mesoporosa MCM-41 amino funcionalizada com estrutura metalorgânica ZIF-67. Os tecidos foram analisados por FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier), análise colorimétrica e análise antibacteriana pela adaptação da norma ASTM E2149-13A. Como resultados, foi possível evidenciar uma deposição bem-sucedida das nanopartículas no tecido funcionalizado, evidenciadas pelo FTIR e análise colorimétrica que mostrou alterações visuais. Além disso, a conformidade com a norma ASTM E2149-13A assegurou a eficácia antibacteriana dos produtos têxteis. A durabilidade do acabamento é um tópico para estudos futuros, uma vez que a funcionalização tem potencial para aplicação em roupas hospitalares, uniformes de trabalho e produtos de uso doméstico, oferecendo soluções eficazes e seguras para a proteção contra microrganismos, contribuindo para a saúde e segurança em diversas áreas.

**PALAVRAS-CHAVE:** antibacteriano; MCM-41; poliéster.

#### ABSTRACT

This paper reports on a study of the development of antibacterial textiles. The samples were obtained through a straightforward finishing process that involved functionalizing the fabric with MCM-41 amino mesoporous silica nanoparticles, functionalized with the ZIF-67 metal-organic framework, using the depletion method. The fabrics underwent analysis by FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), colorimetric analysis, and antimicrobial analysis per the ASTM E2149-13A standard. The study confirmed the effective deposition of nanoparticles on functionalized fabric using FTIR and colorimetric analysis. These analyses observed significant visual changes. Furthermore, compliance with the ASTM E2149-13A standard validated the antibacterial efficacy of the textile products. The longevity of the finish remains an area for further research. The process of functionalization holds potential for utilization in hospital garments, occupational uniforms, and household items, providing efficacious and safe measures for safeguarding against microorganisms. As a result, it enhances wellness and safety across different applications.

**KEYWORDS:** antibacterial; MCM-41; polyester.

## INTRODUÇÃO

<sup>1</sup> Bolsista do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: williammorais@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 7103366473013325.

<sup>2</sup> Docente no Curso de Licenciatura em Química/Coordenação de Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: andretessaro@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7041730332413143.

<sup>3</sup> Docente no Curso de Licenciatura em Química/Coordenação de Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: samulewski@utfpr.edu.br. ID Lattes: 1426872141867092.

<sup>4</sup> Docente no Curso de Engenharia Têxtil/Coordenação de Engenharia Têxtil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: fabioscacchetti@utfpr.edu.br. ID Lattes: 9257961917837785.



A sílica mesoporosa é caracterizada por uma estrutura porosa de tamanho nanométrico, o que lhe confere uma grande área superficial e alta capacidade de absorção. Além disso, sua estrutura pode ser funcionalizada com diferentes compostos antimicrobianos, permitindo a liberação gradual e controlada dessas substâncias ao longo do tempo (Da Silva, *et al.*, 2017; Santos, *et al.*, 2020).

Por outro lado, o ZIF-67 é um material metal-orgânico que apresenta uma estrutura cristalina altamente porosa, permitindo a incorporação de íons metálicos com propriedades antimicrobianas. Essa estrutura única confere ao ZIF-67 uma alta estabilidade e capacidade de adsorção, tornando-o um excelente candidato para aplicação em têxteis antimicrobianos (Nhavene *et al.* 2018).

Diante desse contexto, no presente trabalho é apresentado um estudo detalhado sobre caracterização e desenvolvimento de têxteis antimicrobianos a partir do uso de nanopartículas de sílica mesoporosa MCM-41/ZIF-67. Os materiais foram incorporados e caracterizados junto aos materiais têxteis. Espera-se que este estudo contribua para o avanço do campo de materiais têxteis com propriedades antibacterianas. A possibilidade de desenvolver materiais com propriedades antimicrobianas eficazes e duradouras pode ter um impacto significativo na prevenção de doenças e na promoção da saúde pública.

## **METODOLOGIA**

### **MATERIAIS**

Foi utilizado um tecido plano 100% Poliéster (PES) de cor branca, com ligação de tafetá 1X1, com densidade de fios de 30 fios/cm e gramatura de 100 g/m<sup>2</sup>. Para a aplicação das nanopartículas de sílica MCM-41/ZIF-67 foram utilizados produtos auxiliares como Microemulsão de silicone Goldsoft HID, Goldsoft CLN (Golden technology) e ácido acético (Química moderna, 100%).

### **MÉTODOS**

#### **Funcionalização da amostra têxtil com NP MCM-41/ZIF-67**

A funcionalização dos substratos têxteis foi realizada pelo método de esgotamento. Para o processo, foram aplicadas as nanopartículas 10% spm, 2% spm de Microemulsão de silicone em uma relação de banho de 1:20, com 1% de ácido acético (pH entre 4 e 5). A amostra foi colocada em uma máquina para tingimentos de caneca (AT1SW, KIMAK) a 50 °C por 15 min em seguida subiu-se a temperatura para 70 °C durante 15 min, seguido do processo de secagem a 130 °C por 5 min em rama (Mathis LTE).

#### **Caracterização por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

Os espectros FTIR foram obtidos em espectrofotômetro Spectrum 100, Perkin Elmer com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, para 100 varreduras por análise.

#### **Análise Colorimétrica**

As análises colorimétricas foram obtidas com Espectrofotômetro Delta Vista 450 G, observador de 10°, lâmpada D65 e abertura de 2 mm. Os ensaios foram feitos em triplicatas, gerando coordenadas cromáticas, dispostas no espaço CIE Lab.



## Análise antibacteriana

A atividade antibacteriana do MCM-41/ZIF-67 foi avaliada para as bactérias *K. pneumoniae* ATCC 13883 e *S. aureus* ATCC 6538. Para a realização do teste, uma nova cultura de bactérias em caldo (TSB) estéril foi ativada por 24 horas a  $37 \pm 2$  °C. Após, a cultura foi diluída em solução tampão estéril a fim de obter uma concentração de aproximadamente  $1,5 \times 10^5$  UFC/mL (0,5 McFarland). A atividade antibacteriana do pó de MCM-41/ZIF-67 e sua respectiva aplicação ao tecido foram avaliados de acordo com uma adaptação a ASTM E2149-13A.

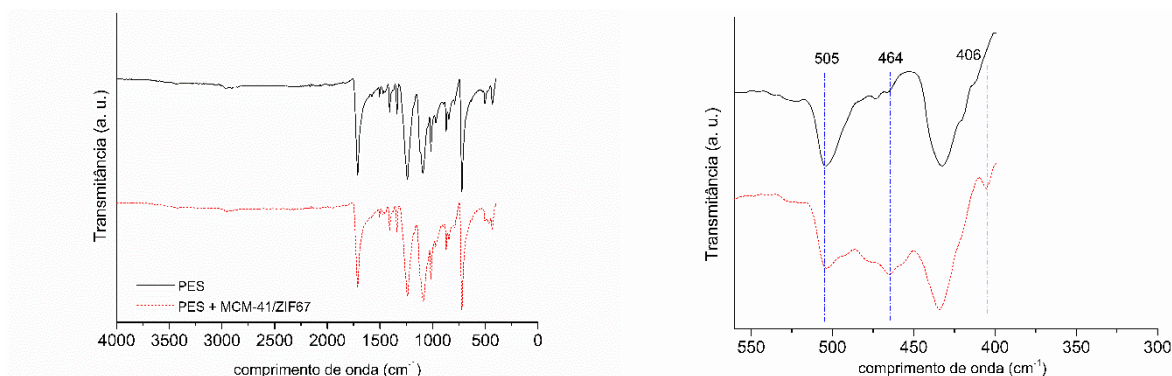
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### ANÁLISES DE FTIR

Foram realizados os ensaios de FTIR, para o tecido de poliéster e para o tecido funcionalizado com a nanopartícula de sílica mesoporosa e zeolitic imidazolate 67 (zif-67) conforme a Figura 1.

Foram observadas bandas características que refletem os grupos funcionais presentes na fibra de poliéster, conforme a literatura (Assis, 2012; Rodrigues, 2021). Pode-se notar uma banda no comprimento de onda  $423 \text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento C-N, indicando uma ligação entre C e N do ligante 2-metilimidazol (Ediati, *et al.*, 2019). Desta forma, é possível identificar a funcionalização do tecido de poliéster com a MCM-41/ZIF-67.

Figura 1 – Análises de FTIR e respectiva ampliação do comprimento de onda



Fonte: Autores (2023).

### ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Foram realizadas análises colorimétricas nas amostras funcionalizadas. Os dados foram obtidos através de três análises, levando em conta a variabilidade dentro de cada amostra. Com os dados obtidos, foram calculados a média e desvio padrão das três variáveis do espaço de cores  $L^*a^*b$ . As análises mostraram que a deposição de nanopartículas impactou na variação de cor do tecido. Na Tabela 1 é possível observar os valores referentes a amostra padrão e funcionalizada.

Tabela 1 – Análise colorimétrica

| Amostra | Coordenadas Cie Lab |   |   |            |            |            |            |
|---------|---------------------|---|---|------------|------------|------------|------------|
|         | L                   | a | b | $\Delta L$ | $\Delta a$ | $\Delta b$ | $\Delta E$ |



|                              |              |             |             |       |      |       |      |
|------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------|------|-------|------|
| <b>Tecido branco</b>         | 90,16 ± 0,13 | 0,63 ± 0,09 | 2,09 ± 0,06 |       |      |       |      |
| <b>Tecido funcionalizado</b> | 88,56 ± 0,65 | 1,56 ± 0,33 | 0,91 ± 0,65 | -1,59 | 0,93 | -1,17 | 2,15 |

Fonte: Autores (2023).

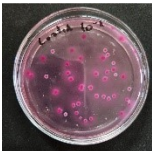
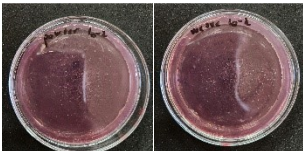
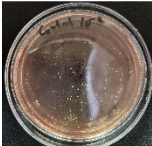
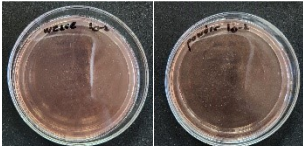
Com a leitura das coordenadas calcula-se a diferença de cor ( $\Delta E$ ), que representa a distância que a coordenada está em relação a um ponto do espaço tridimensional  $L^*a^*b$ , ou seja, a variação da amostra funcionalizada para o tecido sem acabamento.

De acordo com Taheri, *et al.* (2020) a ZIF-67 possui cor característica roxa, que justifica diretamente a variação de cor as amostras funcionalizadas tendendo para tons roxos (+a, -b) em relação a amostra controle. Indiretamente a análise colorimétrica indica a ancoragem das nanopartículas na amostra. Em seu estudo Da Costa, *et al.* (2019) também observou variação de cor com amostras funcionalizadas com estruturas metalorgânicas.

### ANÁLISE ANTIBACTERIANA

Os ensaios microbiológicos do pó de ZIF-67 e do substrato funcionalizado apresentaram ação antibacteriana conforme os dados da Tabela 2. As amostras foram inseridas em solução com microrganismos e após o tempo de 1h em contato com microrganismos apresentaram uma redução de 100%.

**Tabela 2 – Análise da redução das bactérias *K. pneumoniae* e *S. aureus***

|                      | N. de bactérias<br>(UFC mL <sup>-1</sup> ) tempo "0"                                | N. de bactérias<br>(UFC mL <sup>-1</sup> ) tempo "1h"                                | Redução<br>Logarítmica | Redução<br>(%) |
|----------------------|---|--|------------------------|----------------|
|                      | 4.5x10 <sup>4</sup>   | 0  | 4.65                   | 100            |
| <i>K. pneumoniae</i> |  |  |                        |                |
|                      | 7.7x10 <sup>4</sup>   | 0  | 4.89                   | 100            |
| <i>S. aureus</i>     |  |  |                        |                |

**Nota: Fotos selecionadas de placas de cultura usadas nos testes antimicrobianos via contagem de UFCs para amostras diluídas após 24 h com diluição de 10<sup>2</sup>.**

Fonte: Autor (2023)

A ação antibacteriana do substrato funcionalizado é atribuída a ZIF-67, uma vez que apresenta uma liberação controlada dos íons metálicos em meio aquoso (Nhavene *et al.*, 2018). É provável pensar que a atividade antibacteriana da ZIF-67 é mediada pelo cobalto presente em sua estrutura, que por consequência apresenta menor efeito tóxico para células de mamíferos comparadas aos íons de cobalto em solução aquosa. (Gallegos-Monterrosa *et al.*, 2023)

Anteriormente, o efeito antibacteriano da ZIF-67 em solução aquosa foi demonstrado em outros estudos como Gallegos-Monterrosa *et al.* (2023) e também a sua incorporação em fibras a base de alginato (Zheng *et al.*, 2020) ou papéis (Quian *et al.*, 2018).



## CONCLUSÃO

O estudo apresenta a funcionalização de um tecido 100% poliéster com nanopartículas de sílica mesoporosa tipo MCM-41/ZIF-67, que mostrou ser uma estratégia válida para o desenvolvimento de têxteis antibacterianos. A análise FTIR confirmou a deposição bem-sucedida das nanopartículas no substrato, evidenciando as modificações químicas referentes à estrutura metalorgânica. A análise colorimétrica revelou que as propriedades visuais dos têxteis foram levemente alteradas, a cor do substrato que era branco passou para um tom mais roxo (+a, -b) devido à coloração característica da ZIF-67. A avaliação antibacteriana foi particularmente encorajadora, com os tecidos funcionalizados mostrando uma notável capacidade de inibir o crescimento bacteriano.

Em conjunto, esses resultados indicam que os tecidos funcionalizados com nanopartículas de sílica MCM-41/ZIF-67 têm um potencial específico em diversos produtos têxteis. Este estudo abre portas para futuras pesquisas e desenvolvimentos na área de materiais têxteis funcionais, incentivando a busca por soluções ainda mais avançadas e práticas. À medida que a demanda por produtos antibacterianos de alta qualidade continua a crescer, os aspectos técnicos resultantes deste estudo têm o potencial de se destacar como uma contribuição inovadora para a indústria têxtil.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo apoio com bolsa de iniciação científica fornecida ao longo deste trabalho.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

ASSIS, ADRIANA HELFENBERGER COLETO. Avaliação Das Mudanças Ocorridas Em Fibras De Poliéster Submetidas A Tratamento Alcalino E Enzimático. 2012. Dissertação De Mestrado (Mestrado) – **Universidade Federal Do Paraná**, [S. l.], 2012. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/29058>. Acesso em: 7 set. 2023.

DA COSTA, Braian Lobo et al. Direct Synthesis of HKUST-1 onto Cotton Fabrics and Properties. **Polymers**, v. 14, n. 20, p. 4256, 2022.

DA SILVA, LUCIANO PAULINO et al. NANOTECNOLOGIA VERDE PARA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria-Vol. 4**, 2017.

EDIATI, Ratna et al. Synthesis of MCM-41/ZIF-67 composite for enhanced adsorptive removal of methyl orange in aqueous solution. **Mesoporous Materials-Properties and Applications**, p. 1-14, 2019.

GALLEGOS-MONTERROSA, Ramses et al. Antibacterial and antibiofilm activities of ZIF-67. **The Journal of Antibiotics**, p. 1-10, 2023.



NHAVENE, Egídio Paulo Francisco et al. Chitosan grafted into mesoporous silica nanoparticles as benzimidazol carrier for Chagas diseases treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 272, p. 265-275, 2018.

QIAN, Liwei et al. Design and preparation of metal-organic framework papers with enhanced mechanical properties and good antibacterial capacity. **Carbohydrate polymers**, v. 192, p. 44-51, 2018.

RODRIGUES, DIOGO PIERRE ALVES. Síntese De Zinc Imidazolate Framework-8 Para Adsorção De Óleo Lubrificante Automotivo De Emulsão Óleo Em Água. 2021. Dissertação De Mestrado (Mestrado) - **Universidade Federal De Campina Grande**, [S. l.], 2021. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/20398>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SANTOS, Lucas SS et al. In situ synthesis of gold nanoparticles on mesoporous silica surface-functionalized with pyridinium ligands. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, p. 1-14, 2020.

TAHERI, Mahdiar; ENGE, T. Gabriel; TSUZUKI, Takuya. Water stability of cobalt doped ZIF-8: a quantitative study using optical analyses. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100231, 2020.

ZHENG, Xianhong et al. Highly effective antibacterial zeolitic imidazolate framework-67/alginate fibers. **Nanotechnology**, v. 31, n. 37, p. 375707, 2020.