



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Iasminy da Silva Brasil

Síntese, Caracterização e Aplicação de Compostos Silano-Quaternários

Florianópolis

2019

Iasminy da Silva Brasil

Síntese, Caracterização e Aplicação de Compostos Silano-Quaternários

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, Dr.

Coorientadora: Prof^a. Ana Paula Serafini Immich Boemo, Dra.

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Brasil, Iasminy da Silva

Síntese, caracterização e aplicação de compostos silano
quaternários / Iasminy da Silva Brasil ; orientador, Pedro
Henrique Hermes de Araújo, coorientadora, Ana Paula
Serafini Immich Boemo, 2019.

75 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Acabamento antimicrobiano. 3.
Quaternização. 4. Alcoxilano. I. Araújo, Pedro Henrique
Hermes de. II. Boemo, Ana Paula Serafini Immich . III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Iasminy da Silva Brasil

Síntese, Caracterização e Aplicação de Compostos Silano-Quaternários

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^ª. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Miguel Soriano Balparda Caro, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof^ª. Cíntia Soares, Dra.
Coordenadora do Programa

Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, Dr.
Orientador

Prof^ª. Ana Paula Serafini Immich Boemo, Dra.
Coorientadora

Florianópolis, 2019.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Antonio e Janete, e ao meu parceiro de vida Afonso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família: meus pais Antonio e Janete Brasil, meu irmão Dyego e minha cunhada Pâmela, por me apoiarem e me incentivarem a ir sempre adiante, e por compreenderem minha ausência nos momentos em que precisei estar longe para me dedicar ao trabalho.

Agradeço ao Afonso, meu melhor amigo e companheiro, que esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis e que não me deixou desistir de seguir em frente. Você me deu força e carinho quando mais precisei, e isso não tem palavras suficientes que bastem para agradecer. Sei o quanto você se esforçou para me ajudar a chegar até aqui, e sou muito grata pela sua dedicação e paciência comigo.

Agradeço aos meus orientadores Prof. Pedro Henrique e Prof^a. Ana Paula, que com sua paciência e tranquilidade sempre me deram bons conselhos e me ajudaram a ver além do que eu queria enxergar, me ajudando a encontrar o melhor de mim.

Agradeço à TNS Nanotecnologia Ltda. pelo incentivo e a disponibilidade de materiais, estrutura e horas para o desenvolvimento deste trabalho, e também pela autorização do uso de dados para sua a publicação. Gostaria de agradecer especialmente aos colegas da equipe de Engenharia e PD&I que passaram pela equipe Excelência em Têxteis e auxiliaram no acompanhamento de reações, realização de análises e discussão de resultados: Afonso Londero, Luana Rech, Rafaela Bodaneze e Jaqueline Scharf; e à Juliana Kmiecik e Vendelino Oenning Neto pela organização, agendamento e realização dos ensaios microbiológicos.

Agradeço à UFSC e ao departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de poder realizar este mestrado; ao grupo LCP, especialmente à Juliana da Silva Zanatta, pelo auxílio no preparo de amostras e realização de análises de RMN; e ao grupo LABMASSA pelo carinho e risadas e por permitirem a utilização dos equipamentos do laboratório, em especial a Alexsandra Valério, Carlos Rafael Silva de Oliveira e Janaína de Souza Lima, que se dispuseram a me ajudar no que fosse necessário. Sem a ajuda de vocês este trabalho não estaria completo.

Agradeço ao Professor Miguel Caro pelas tardes em que se dispôs a me auxiliar a decifrar alguns espectros mesmo depois do horário de trabalho.

Agradeço aos fiéis amigos que estiveram ao meu lado comemorando vitórias e me dando apoio nas frustrações, como os grupos GNTM e NEDG; e àqueles que estão longe, pois a distância física não foi suficiente para enfraquecer nossos laços. Um agradecimento especial a Juana Stollmaier, que me ajudou com o tratamento de dados de RMN e como discuti-los.

“What are the three most important rules of the chemist?”

This I knew from Ben. “Label clearly. Measure twice. Eat elsewhere.”

(Patrick Rothfuss, The Name of the Wind)

RESUMO

Um novo processo mais rápido para a produção de antimicrobianos silano-quaternários foi desenvolvido utilizando solventes atóxicos e não inflamáveis em reações do tipo SN₂. Verificou-se que quanto maior a polaridade e quantidade do solvente utilizado, maior foi a velocidade de formação do produto em até 12 horas de reação. O tamanho da cadeia alifática da amina (nucleófilo) não alterou a velocidade da reação, enquanto que a utilização de silanos (eletrófilo) com grupos etóxi ao invés de metóxi reduziu a velocidade de conversão do silano-quaternário. Os tecidos de algodão funcionalizados com os antimicrobianos sintetizados nas concentrações de 0,5 e 5,0 g/L apresentaram redução bacteriana >90% mesmo após submetidos a cinco ciclos de lavagens. Identificou-se que o antimicrobiano SiQuat C18 é mais eficaz no combate à bactéria *S. aureus* ATCC 6538 frente a norma AATCC 100 do que o SiQuat C12 e que ambos ficam mais aderidos ao tecido após as lavagens do que o quaternário comercial cloreto de benzalcônio. O antimicrobiano desenvolvido por este método tem potencial para aplicação industrial devido à baixa periculosidade e diminuição de custo energético em relação ao processo patenteado, possibilitando a aplicação deste produto em materiais têxteis com o objetivo de proteger as fibras contra degradações, formação de mau odor e infecções causadas por microrganismos.

Palavras-chave: Acabamento antimicrobiano. Quaternização. Alcoxissilano.

ABSTRACT

A novel and faster process to produce silane quaternary antimicrobials was developed using atoxic and non inflamable solvents through S_N2 reactions. It was observed that the increase in solvent polarity and quantity leads to higher conversion rates in less than 12 hours. The chain lenght of the amine reactant (nucleophile) did not influenced the reaction rate, however the trade from the methoxy group for the ethoxy substituint slowed down the silane quaternary formation. Cotton fabrics finished with the synthesized antimicrobials at concentrations of 0,5 and 5,0 g/L showed bacterial reduction higher than 90% even after five washing cylcles. The SiQuat C18 antimicrobial was more efficient than the SiQuat C12 in the AATCC 100 assay against *S. aureus* ATCC 6538, and both presented better washing durability after five washing cylces the the comercialy available benzalkonium chloride. The antimicrobial developed by this method has high potential of industrial application due to its low hazard and energetic cost reduction in comparison with the first patented process. It enables the application in textiles to protect fiber from degradation, bad odor and infection caused by microorganisms.

Keywords: Antimicrobial finishing. Quaternization. Alcoxysilane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular de compostos orgânicos sintéticos utilizados comumente como aditivos antimicrobianos na indústria têxtil.....	21
Figura 2 - Estruturas genéricas dos compostos amino-quaternários mais comuns. R, R1 e R2 correspondem a radicais alquilas quaisquer, geralmente com tamanho entre 12 e 18 carbonos, e X ⁻ são contra-íons, normalmente haletos.....	21
Figura 3 - Esquema reacional para formação do composto SiQuat C18, reivindicada na patente de Charles A. Roth (1971) através da reação do CMS com amina C18.....	22
Figura 4 - Mecanismo de uma reação genérica do tipo S _N 2.....	23
Figura 5 - Reação de hidrólise do grupo alcóxi ligado ao silano na molécula quaternária e condensação do grupo silanol com estruturas celulósicas.....	24
Figura 6 - Condições experimentais da reação de formação do SiQuat C18 proposta por Roth (1971) em sua patente.....	26
Figura 7 - Estruturas moleculares dos diferentes silanos e aminas utilizados como reagentes.	26
Figura 8 - Curva de temperatura para o processo de pré-alveamento da malha de algodão. Na etapa de carregamento foram adicionados à máquina o tecido e a solução alcalina de silicato de sódio, sulfato de magnésio, peróxido de hidrogênio e emulgador. Após resfriar a solução e o tecido, ocorreu a etapa de drenagem.	30
Figura 9 - Curva de temperatura para a funcionalização dos tecidos de algodão com aditivos antimicrobianos. O tempo de aplicação de antimicrobiano foi avaliado em 15, 30 e 60 minutos.	31
Figura 10 - Estrutura molecular do composto azul de bromofenol em cada pH de transição. Coloração amarela abaixo de 3,0; coloração esverdeada entre 3,0 e 4,6; coloração azul acima de 4,6.	33
Figura 11 - Espectro de ¹ H-RMN da amina C12.....	39
Figura 12 - Espectro de ¹ H-RMN da amina C18.....	39
Figura 13 - Espectro de ¹ H-RMN do CMS.....	40
Figura 14 - Espectro de ¹ H-RMN do CES.....	41
Figura 15 - Curvas de conversão vs. tempo das reações S1 a S5 com variação de solvente de acordo com a polaridade.....	44
Figura 16 - Aspecto físico do produto obtido ao final das sínteses S1 a S5 à temperatura ambiente.....	44

Figura 17 - Espectro de ^1H -RMN da síntese S1.	46
Figura 18 - Conversão ao longo do tempo das reações de quaternização da amina C12 com CMS, variando-se a porcentagem em massa do solvente B de 20 a 50%.	47
Figura 19 - Aspecto físico das sínteses Q1, Q2, Q3 e Q4.	48
Figura 20 - Aparência final das sínteses A1, A2, A3 e A4.....	49
Figura 21 - Curvas de conversão ao longo tempo das reações R1 e R2, utilizando como silanos de partida o CMS e o CES, respectivamente.....	51
Figura 22 - Representação da hidrólise dos grupos alcóxi do silano-quaternário (SiQuat) formando ligações do tipo silol (Si-OH) e os álcoois correspondentes aos alcóxidos de partida: metanol e etanol.....	52
Figura 23 - Aparência final do produto das reações R1 e R2.....	52
Figura 24 - Espectro de ^1H -RMN da síntese R2.....	53
Figura 25 - Espectro de ^1H -RMN da síntese S2.	70
Figura 26 - Espectro de ^1H -RMN da síntese S3.	71
Figura 27 - Espectro de ^1H -RMN da síntese S4.	72
Figura 28 - Espectro de ^1H -RMN da síntese S5.	73
Figura 29 - Espectro de ^1H -RMN da síntese A1.....	74
Figura 30 - Espectro de ^1H -RMN da síntese A4.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros avaliados em cada uma das sínteses.	27
Tabela 2 - Aditivos utilizados para o tratamento do tecido de algodão e suas respectivas concentrações de aplicação.	32
Tabela 3 - Resultados da análise de teor de amina livre (%AL) nos reagentes amina utilizados.	38
Tabela 4 - Principais resultados das sínteses realizadas para avaliar o efeito da polaridade do solvente na velocidade de conversão do produto silano-quaternário.	43
Tabela 5 - Valores de conversão e porcentagem de matéria ativa ao final das reações Q1 a Q4, onde se variou a concentração do solvente B.	48
Tabela 6 - Resultados de conversão e teor de SiQuat obtidos nas sínteses de avaliação do efeito do tamanho de cadeia da amina precursora utilizando CMS e o solvente B.	49
Tabela 7 - Valores colorimétricos L*, a*, b*, ΔE^*_{ab} e K/S e foto da coloração apresentada dos tecidos funcionalizados em diferentes concentrações de SiQuat C12, SiQuat C18 e BAC e da amostra de tecido sem acabamento antimicrobiano (Controle).	55
Tabela 8 - Valores colorimétricos e fotos das amostras de tecido tratados com 0,1 e 0,5 g/L de SiQuat C12 em diferentes tempos de aplicação.	57
Tabela 9 - Resultado da contagem de bactérias <i>S. aureus</i> ATCC 6538 em UFC/mL no tempo zero e após 24 horas de contato com os tecidos aditivados com antimicrobianos avaliados segundo a norma AATCC 100.	58
Tabela 10 - Valores colorimétricos e fotos das amostras de tecido tratados com 0,5 e 5,0 g/L dos aditivos SiQuat C12, SiQuat C18 e BAC após 0 e 5 ciclos de lavagens.	59
Tabela 11 - Resultado da redução bacteriana de <i>S. aureus</i> ATCC 6538 após 24 horas de contato com os tecidos funcionalizados com os aditivos SiQuat C12, SiQuat C18 e BAC após 0 e 5 ciclos de lavagem, e o tecido controle.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AATCC	Associação Americana de Químicos Têxteis e Coloristas
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATCC	Coleção de Culturas Norte Americana
ATMACs	Compostos de Alquiltrimetil Amônio
BACs	Compostos de benzilalquil amônio
BPB	Azul de Bromofenol
CES	3-cloropropiltriétoxissilano
CMS	3-cloropropiltrimetoxissilano
CNI	Confederação Nacional da Indústria
DADMACs	Compostos de Dialquildimetil Amônio
GHS	Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos
GSK	GlaxoSmithKline
Imp.	Impurezas
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
QACs	Compostos Amino-Quaternários
REACH	Serviço de Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos
¹ H-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
SiQuat	Silano-Quaternário
S _N 2	Substituição nucleofílica de segunda ordem

LISTA DE SÍMBOLOS

R	Radicais alquílicos genéricos
X ⁻	Haleto
X	Halogênio
Nü	Nucleófilo
‡	Estado de transição
%w	Porcentagem mássica
%MA	Percentual de matéria ativa (ou teor ativo)
%AL	Percentual de amina livre
V	Volume (em litros)
MM	Massa molar
C	Concentração
m	Massa
m/v	Massa por volume
v/v	Volume por volume
T _{SP}	Temperatura programada
K/S	Força colorística
ΔE*ab	Diferença de cor baseada no sistema CIELAB de 1976.
L*	Luminosidade da amostra
a*	Grau de coloração verde ou vermelha
b*	Grau de coloração azul ou amarela
K	Coefficiente de absorção de luz
S	Coefficiente de espalhamento de luz
R _{MIN}	Reflectância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	18
2.2	TECIDOS ANTIMICROBIANOS.....	19
2.3	COMPOSTOS AMINO-QUATERNÁRIOS	21
2.4	COMPOSTOS SILANO-QUATERNÁRIOS	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	REAGENTES	25
3.2	SÍNTESE DO SILANO-QUATERNÁRIO.....	25
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES E REAGENTES	27
3.3.1	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN)	28
3.3.2	Concentração de Matéria Ativa (%MA)	28
3.3.3	Concentração de amina livre (%AL).....	29
3.4	PRÉ-ALVEJAMENTO DO TECIDO DE ALGODÃO.....	29
3.5	FUNCIONALIZAÇÃO DO TECIDO DE ALGODÃO.....	31
3.6	AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DO ANTIMICROBIANO EM TECIDO.....	32
3.7	AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA COM AZUL DE BROMOFENOL	33
3.7.1	Determinação da diferença de cor.....	34
3.7.1.1	<i>Parâmetro ΔE^*ab</i>	<i>34</i>
3.7.1.2	<i>Parâmetro K/S (força colorística)</i>	<i>34</i>
3.8	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA NORMA AATCC 100	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	SÍNTESE DO ANTIMICROBIANO	37

4.1.1	Caracterização dos Reagentes	37
4.1.1.1	<i>Teor de amina livre.....</i>	37
4.1.1.2	<i>¹H-RMN</i>	38
4.1.2	Síntese e Caracterização dos Silano-Quaternários.....	42
4.1.2.1	<i>Influência da polaridade do solvente</i>	42
4.1.2.2	<i>Influência da quantidade de solvente</i>	47
4.1.2.3	<i>Variação de amina.....</i>	49
4.1.2.4	<i>Variação de silano.....</i>	50
4.2	AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DOS TECIDOS FUNCIONALIZADOS	54
4.2.1	Avaliação do Tempo de Processo na Adição de Antimicrobiano	56
4.3	ENSAIO MICROBIOLÓGICO E RETENÇÃO DO ADITIVO ANTIMICROBIANO	58
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	63
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
	REFERÊNCIAS.....	66
	APÊNDICE A – Espectros de ¹H-RMN.....	70

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos vêm-se observando uma busca crescente do mercado por têxteis antimicrobianos com o objetivo de reduzir as chances de infecções e contaminações provenientes do ataque bacteriano a estes substratos. A utilização de antimicrobianos em têxteis pode aumentar sua resistência frente ao ataque microbiológico, mantendo suas propriedades mecânicas e visuais por mais tempo, aumentando sua vida útil e diminuindo a quantidade de materiais têxteis que seriam descartados por apresentarem manchas, desbotamento ou desgaste das fibras após repetidos processos de lavagens.

Aditivos antimicrobianos podem ser também utilizados para diminuir a geração de mau odor causado pela degradação bacteriana do suor em tecidos. Dessa forma, os tecidos mantêm a sensação de frescor e limpeza por mais tempo, reduzindo a necessidade de lavá-los. Essa utilização do antimicrobiano pode trazer um impacto significativo na redução do consumo doméstico de água: considerando que roupas com tecidos antimicrobianos possam ser reutilizadas ao menos uma vez, o consumo médio de água para lavagem de roupa pode cair pela metade.

Dependendo da eficiência do antimicrobiano sintetizado, este poderá ser utilizado para combater microrganismos patogênicos que possam estar presentes em ambientes hospitalares e que possam ser transmitidos de um cômodo para outro através do contato com jalecos, lençóis e toalhas. A funcionalização destes artigos têxteis pode auxiliar a evitar infecções em pacientes com sistema imunológico enfraquecido por meio da eliminação das bactérias patógenas. Estima-se que nos próximos cinco anos o mercado de têxteis antimicrobianos chegará a US\$ 12,3 bilhões, e que os principais aditivos utilizados nessas indústrias serão os compostos quaternários de amônio (MARKETSANDMARKETS, 2019).

Os compostos amino-quaternários apresentam boa eficiência no combate a microrganismos, mas não apresentam boa adesão às fibras, de modo que são lixiviados ao longo do uso e lavagens e não permanecem ligados ao têxtil durante toda sua vida útil. A pouca opção de produtos altamente eficientes na ação antimicrobiana que apresentam boa fixação nos tecidos é a principal carência do mercado de têxteis antimicrobianos atualmente.

A inserção de um ligante trialcóxissilano na molécula quaternária é uma forma de aumentar a fixação do aditivo antimicrobiano em fibras têxteis, uma vez que esses grupos sofrem condensação na presença de água para formar uma ligação covalente com os oxigênios presentes em fibras têxteis como o algodão. Entretanto, os principais processos patenteados

para produção de aditivos deste tipo envolvem o uso de solventes tóxicos e inflamáveis, como metanol e 2-metoxietanol, e reações de mais de 20 horas em temperaturas acima de 90 °C, tornando o processo complexo, custoso e perigoso.

Assim, o desenvolvimento de moléculas antimicrobianas e o aprimoramento do processo produtivo de antimicrobianos já existentes para adotar práticas mais sustentáveis torna-se objeto de interesse para projetos acadêmicos e industriais, como é o caso deste estudo, possibilitando criar soluções ambientalmente amigáveis para os problemas citados anteriormente relacionados a presença de microrganismos em têxteis.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo substituir o solvente utilizado na síntese de compostos silano-quaternários e avaliar como essa substituição afeta a velocidade da reação e, principalmente, avaliar a capacidade antimicrobiana destes compostos quando aplicados em tecidos de algodão pelo processo de esgotamento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Realizar a síntese de compostos silano-quaternários com diferentes tamanhos de cadeia carbônica utilizando solventes ambientalmente amigáveis para aplicação em tecido de algodão e avaliar o seu potencial antimicrobiano.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da polaridade e quantidade de solventes atóxicos e não inflamáveis na conversão do produto silano-quaternário ao longo do tempo de síntese;
- Verificar o efeito do tamanho da cadeia alifática da amina na conversão do antimicrobiano ao longo do tempo reacional;
- Avaliar como a troca do substituinte alcóxi do reagente silano afeta a velocidade de conversão do silano-quaternário;
- Utilizar o método de colorimetria para caracterizar os tecidos funcionalizados para determinar a lixiviação dos aditivos após ciclos de lavagem;
- Determinar a capacidade de redução bacteriana dos tecidos funcionalizados frente a norma AATCC 100.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Com cerca de 200 anos de história no Brasil, a indústria têxtil emprega 1,5 milhões de funcionários diretos e gera 8 milhões de empregos indiretos, sendo o segundo maior gerador de primeiro emprego no país e o segundo maior empregador da indústria de transformação brasileira, ficando atrás apenas dos setores de alimento e bebidas combinados (ABIT, 2018).

O Brasil possui a maior cadeia têxtil completa do Ocidente, contemplando desde a produção de fibras a partir da plantação do algodão, passando pela fiação, tecelagem, beneficiamento, confecção e varejo, até chegar a um dos maiores eventos de moda do mundo, a São Paulo *Fashion Week*. Responsável pela quarta maior produção de malhas e denim no mundo, o Brasil teve, em 2017, uma produção têxtil média de 1,3 milhão de toneladas, totalizando um faturamento de US\$ 51,58 bilhões (ABIT, 2018).

A nível global, o mercado têxtil foi avaliado em aproximadamente US\$ 858 bilhões em 2018, com estimativa de chegar a US\$ 1.207 trilhões em 2025, motivado especialmente pelo crescimento populacional e ascensão industrial de países subdesenvolvidos como China, Índia, México e Brasil, levando a um aumento de renda e maior poder de compra, aumentando a demanda de produtos (SMITH, 2019; ZION MARKET RESEARCH, 2019).

Considerado um setor diversificado e bastante industrializado, a indústria têxtil engloba desde a produção da matéria-prima, o que implica na produção agrícola do algodão e na produção das fibras químicas, até o produto final, que pode ter finalidade de vestuário, decorativa, bem como aplicações técnicas diversas (KUMAR; PAVITHRA, 2019).

O têxtil voltado para vestuário é aquele com finalidade *fashion*, destinado à moda feminina, masculina e infantil, que inclui peças do dia-a-dia, como camisas, calças e moletoms, moda íntima e moda praia. Os artigos têxteis decorativos incluem cortinas, tapetes e almofadas, por exemplo, e há ainda a linha de cama, mesa e banho, que inclui todo o material de uso doméstico ou hoteleiro, como toalhas de banho, de rosto, cobertores e panos de prato, para citar apenas alguns exemplos (ABIT; CNI, 2017).

Os têxteis técnicos são aqueles projetados com propriedades técnicas e performance diferenciadas para uma finalidade específica, utilizando materiais, processos e tecnologias

provenientes de outros setores industriais, e podem ter as mais diversas aplicações como, por exemplo, no isolamento de construções e aterros, produção de filtros e fibra óptica, artigos automobilísticos como cintos de segurança, bancos de automóveis e *air bags* e até mesmo na fabricação de paraquedas (ABIT; CNI, 2017; BYRNE, 2000; GIANNINI; IACOBUCCI; PERUGINI, 2019; KUMAR; PAVITHRA, 2019).

Alguns artigos têxteis possuem um acabamento diferenciado, projetados para apresentar uma funcionalidade específica para o usuário e melhorar a sua performance. Esses produtos compõem a categoria de têxteis funcionais (GUPTAA, 2011). Dentre as mais variadas funcionalidades que um artigo têxtil pode apresentar, seja este um artigo de vestuário, cama, mesa e banho ou técnico, podem-se citar como exemplos de grande interesse do mercado as de função protetora, que incluem proteção contra radiação UV, chuva, calor ou frio extremos, contato com produtos químicos perigosos, radioatividade e microrganismos; as de função médica, que apresentam atividade terapêutica; e as de função esportiva, que atuam para melhorar a performance do atleta com a diminuição da fadiga e modelagem do corpo, por exemplo. Neste trabalho, o foco será dado à função antimicrobiana (ANDREJA; ZORAN; ANDREJ, 2019; GUPTAA, 2011).

2.2 TECIDOS ANTIMICROBIANOS

Tecidos no geral, tanto de origem natural quanto sintética, são capazes de proporcionar um ambiente adequado para a proliferação de microrganismos devido a sua grande área superficial em contato com o corpo, que possui temperatura ideal para o seu desenvolvimento, e capacidade de reter umidade. Os microrganismos estão presentes na microbiota natural da pele e em todo o ambiente que nos cerca, e quando encontram condições favoráveis ao seu crescimento podem causar danos tanto no material têxtil quanto no usuário (UNANGO; RAMASAMY, 2019).

Fibras naturais, como algodão, lã, sisal e seda, possuem em sua estrutura proteínas e carboidratos que servem como nutrientes para os microrganismos, que se alimentam dela como forma de obter energia para o funcionamento celular. Esse ataque leva à deterioração do substrato através da diminuição da resistência mecânica e à formação de manchas, além de contribuírem para a formação de mau odor e aumentar as chances de contaminação cruzada. Já fibras sintéticas, como poliéster, poliamida e acrílico, são resistentes a esse ataque por não possuírem uma estrutura nutritivamente atrativa, de modo que não sofrem alterações

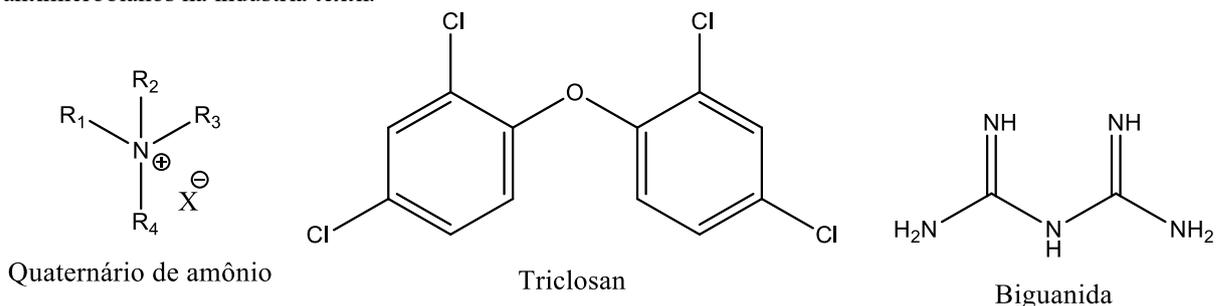
mecânicas. Entretanto, elas são capazes de reter mais umidade proveniente da transpiração e os nutrientes liberados no suor, que podem servir de alimento para fungos e bactérias crescerem tanto na fibra quanto no próprio corpo (UNANGO; RAMASAMY, 2019).

O crescimento da população de microrganismos aumenta os riscos de infecções bacterianas e irritações na pele, e também resulta em maior degradação bacteriana dos compostos liberados no suor, como ácidos graxos e aminoácidos, levando a liberação de compostos com forte odor, como ácido acético, ácidos graxos voláteis e tióis. Diversos estudos científicos mostram que a população microbiana responsável por essa degradação do suor consiste principalmente de bactérias Gram-positivas dos gêneros *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Corynebacterium*, *Propionibacterium* e *Cutibacterium* (JAMES *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2019; LAM *et al.*, 2018).

Devido aos problemas associados à presença de microrganismos em excesso na superfície dos tecidos, o desenvolvimento e aplicação de diversos compostos antimicrobianos para indústria têxtil têm sido bastante estudados nos últimos anos (ALIHOSSEINI; SUN, 2011; UNANGO; RAMASAMY, 2019). Até 2024 é esperado que o mercado de têxteis antimicrobianos chegue a US\$ 12,3 bilhões, com uma taxa anual de crescimento de 5,4% entre 2019 e 2024, devido ao aumento da demanda do setor médico-hospitalar relacionado ao aumento dos cuidados referente à prevenção de infecções bacterianas (MARKETSANDMARKETS, 2019).

As tecnologias antimicrobianas disponíveis no mercado têxtil podem ser divididas em três categorias: compostos orgânicos sintéticos, que incluem quaternários de amônio, triclosan e biguanidas (Figura 1); metais e seus sais, como a prata, o zinco e o cobre; e compostos de origem natural, como a quitosana e óleos essenciais (UNANGO; RAMASAMY, 2019). Segundo a projeção econômica para 2024 do MarketsAndMarkets™ (2019), a categoria que terá o maior crescimento nos próximos anos será a de compostos orgânicos sintéticos, especialmente os compostos quaternários de amônio (QACs) devido ao seu baixo custo de produção e alta eficiência contra um grande espectro de microrganismos comparados aos produtos naturais e metálicos.

Figura 1 - Estrutura molecular de compostos orgânicos sintéticos utilizados comumente como aditivos antimicrobianos na indústria têxtil.



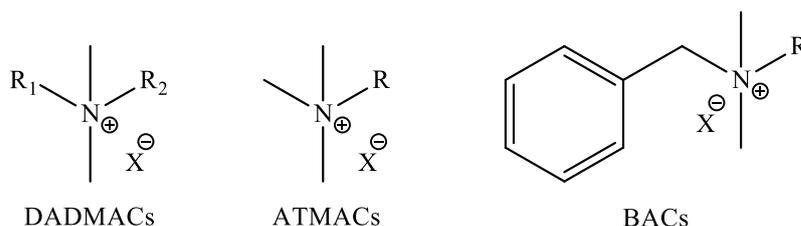
Fonte: Da autora (2019).

2.3 COMPOSTOS AMINO-QUATERNÁRIOS

Os compostos amino quaternários (QACs) são sais orgânicos caracterizados pela presença de um átomo de nitrogênio positivamente carregado, ligado covalentemente a quatro grupos, iguais ou distintos, que podem ser hidrogênios ou cadeias alquílicas simples ou substituídas com outras funcionalidades, como ésteres, anéis benzênicos, siloxanos e aminas, por exemplo. Por serem sais, apresentam também um contra íon, que normalmente é um haleto (JIAO *et al.*, 2017).

Os QACs compõem a maior classe de surfactantes catiônicos utilizados na indústria nas mais diversas aplicações, como em cuidados pessoais, amaciantes, agentes de transferência de fase, antiestáticos, desinfetantes e biocidas (ZHANG *et al.*, 2015). As propriedades antissépticas dos QACs são conhecidas desde o início do século 20 e começaram a ser exploradas a partir de 1935 por cirurgiões para higiene pré-operatória (BUFFET-BATAILLON *et al.*, 2012; JIAO *et al.*, 2017). As estruturas mais comumente encontradas são compostos de dialquildimetil amônio (DADMACs), alquiltrimetil amônio (ATMACs) e benzilalquil amônio (BACs), com cadeias alquílicas variando de 12 a 18 carbonos, e suas estruturas básicas estão representadas na Figura 2 (ZHANG *et al.*, 2015).

Figura 2 - Estruturas genéricas dos compostos amino-quaternários mais comuns. R, R1 e R2 correspondem a radicais alquílicas quaisquer, geralmente com tamanho entre 12 e 18 carbonos, e X[⊖] são contra-íons, normalmente haleto.



Fonte: Da autora (2019).

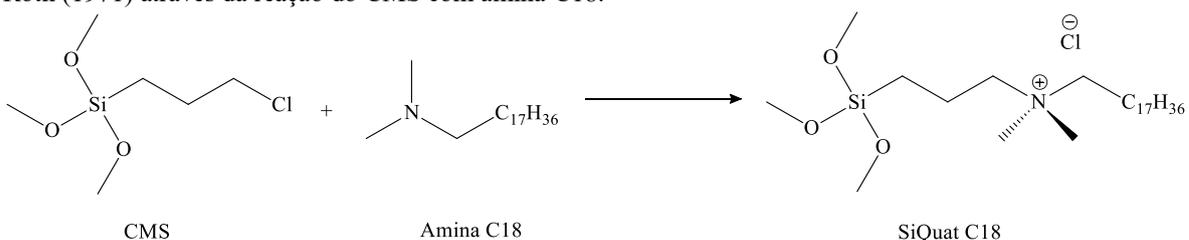
Apesar do mecanismo de atuação dos QACs não estar completamente estabelecido, ele é relacionado à atração eletrostática da membrana celular negativamente carregada das bactérias, devido à presença de ácidos fosfolipídicos, pela carga positiva presente na molécula quaternária. Estudos indicam que a ação antimicrobiana se dá através do contato proporcionado pela atração eletrostática, onde a longa cadeia lipofílica presente no QAC penetra a membrana celular, também lipofílica, e causa o vazamento do material citoplasmático, resultando em autólise e morte celular (ELENA; MIRI, 2018; JIAO *et al.*, 2017; MAKVANDI *et al.*, 2018).

Mesmo apresentando boa eficácia no combate a microrganismos, os QACs são facilmente lixiviados da superfície de tecidos por apresentarem uma interação eletrostática fraca com fibras têxteis, sem apresentar uma ligação covalente. Uma forma de aumentar a fixação dos QACs em superfícies é através da adição de um grupo siloxano, um bom agente de acoplamento capaz de formar ligações covalentes com as hidroxilas da celulose (ELENA; MIRI, 2018; MARKETSSANDMARKETS, 2019). A adição do radical siloxanos em um QAC leva a formação de uma classe de compostos conhecida como silano-quaternários (SiQuats).

2.4 COMPOSTOS SILANO-QUATERNÁRIOS

A formação dos SiQuats se dá através da combinação de uma amina terciária e um silano de fórmula genérica $R_{4-n}\text{-Si}(\text{R}'\text{X})_n$, onde n varia de 1 a 2, R são grupos alcoxi, R' é um radical alquila e X é um halogênio. O SiQuat mais comumente utilizado industrialmente, cloreto de 3-(trimetoxisilil)propildimetiloctadecilamônio (SiQuat C18), foi patenteado em 1968 pelo *Dow Corning Group*, utilizando a amina terciária dimetiloctadecilamina (amina C18) e o 3-(cloropropil)trimetoxisilano (CMS), conforme apresentado na Figura 3 (ELENA; MIRI, 2018; ROTH, 1971).

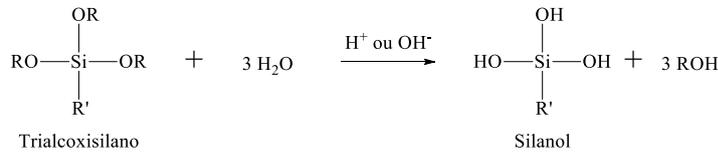
Figura 3 - Esquema reacional para formação do composto SiQuat C18, reivindicada na patente de Charles A. Roth (1971) através da reação do CMS com amina C18.



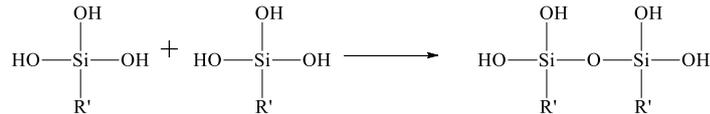
Fonte: Adaptado de Roth (1971).

Figura 5 - Reação de hidrólise do grupo alcóxi ligado ao silano na molécula quaternária e condensação do grupo silanol com estruturas celulósicas.

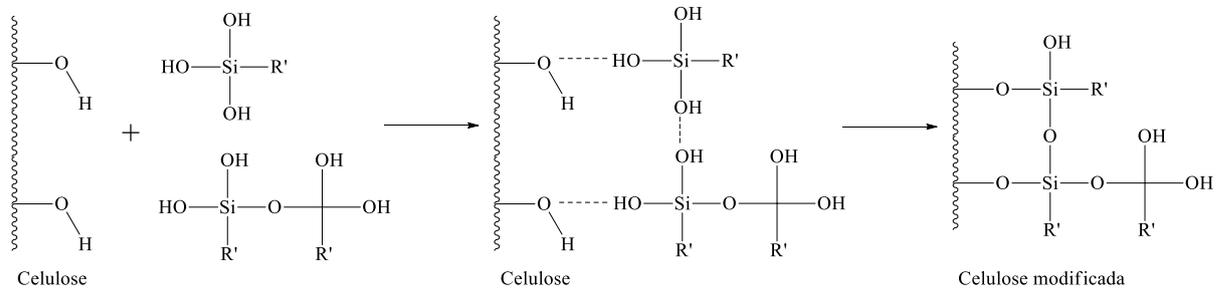
1) Hidrólise



2) Autocondensação



3) Modificação de superfície



Fonte: Adaptado de Xie *et al.* (2010).

Há 30 anos o SiQuat C18 vem sendo utilizado como um produto comercial para beneficiamento de tecidos a fim de conceder a característica antimicrobiana, especialmente para uniformes hospitalares, sendo comprovada sua eficácia contra um amplo espectro de microrganismos (SONG; BANEY, 2010). Entretanto, a síntese deste composto, como relatada em patente, utiliza solventes como 2-metoxietanol e metanol, solventes tóxicos que compõem até 50% em massa do produto final ou que exigem um processo de separação após ou durante a síntese (INAYAT-HUSSAIN *et al.*, 2018; ROTH, 1971).

Para este trabalho propôs-se a utilização de solventes não classificados como perigosos para a síntese de SiQuats variando o tamanho da cadeia alifática de 12 a 18 carbonos e os grupos alcóxissilanos entre metóxi e etóxi para verificar se apresentam o mesmo potencial antimicrobiano que o produto comercial cloreto de 3-(trimetoxissilil)propildimetiloctadecilamônio.

Nos próximos capítulos serão apresentados os materiais e métodos empregados na síntese e caracterização do antimicrobiano, bem como os resultados, discussões e principais conclusões obtidas durante este estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados no decorrer desta pesquisa são apresentados a seguir:

- Acumedia Lab: Caldo neutralizante D/E, Ágar nutriente;
- Biograde: Metassilicato de sódio 5H₂O;
- Cambridge Isotope Laboratories Inc (CIL): CDCl₃ (99,5%), CD₃OD (99,5% +0.05% V/V TMS);
- Cennabras: AgNO₃ (99%);
- Dinâmica: Azul de bromofenol (P.A. ACS), Diclorofluoresceína 0,1% em Isopropanol;
- Lafan Química Fina Ltda.: H₂O₂ 130 volumes;
- MH3 Industrial: Etanol absoluto (99,5%);
- Neon: Isopropanol (P.A.), NaOH (P.A.), Ácido acético glacial (99,8% P.A.), NaCl (P.A.);
- Nuclear: MgSO₄.7H₂O (PA);
- PROX do Brasil: Emulgador Prote_Pon WR 140-BR;
- Qhemis: HCl (37% P.A.);
- TNS Nanotecnologia Ltda.: Dimetildodecilamina (98%), Dimetillaurilamina (95%), Dimetilhexadecilamina (95%), Dimetiloctadecilamina (89%). Cloreto de Benzalcônio (80%), Solvente A¹ (99,92%), Solvente B¹ (P.A. ACS), Solvente C¹ (grau industrial), 3-cloropropiltrimetoxisilano (97%), 3-cloropropiltriethoxisilano (97%).

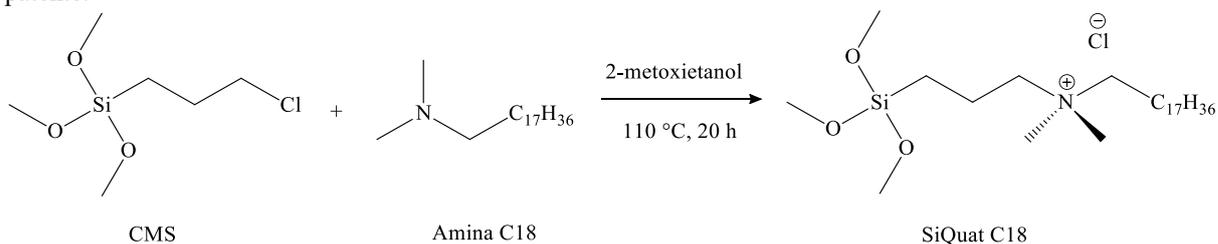
3.2 SÍNTESE DO SILANO-QUATERNÁRIO

Para a síntese dos compostos silano-quaternários foi utilizado um reator encamisado com volume total de 250 mL aquecido por óleo vegetal. O sistema utilizado foi totalmente vedado para evitar a perda de solvente ao longo da reação e um condensador com sistema de recirculação de água de resfriamento foi acoplado para manter o sistema em refluxo quando necessário.

A estequiometria das reações realizadas foi baseada no *setup* experimental de Charles A. Roth (1971), apresentado na Figura 6. Por questões legais de proteção intelectual via sigilo industrial a temperatura do processo e os solventes utilizados tiveram que ser omitidos.

¹ A fórmula química dos solventes utilizados foi omitida devido ao sigilo industrial.

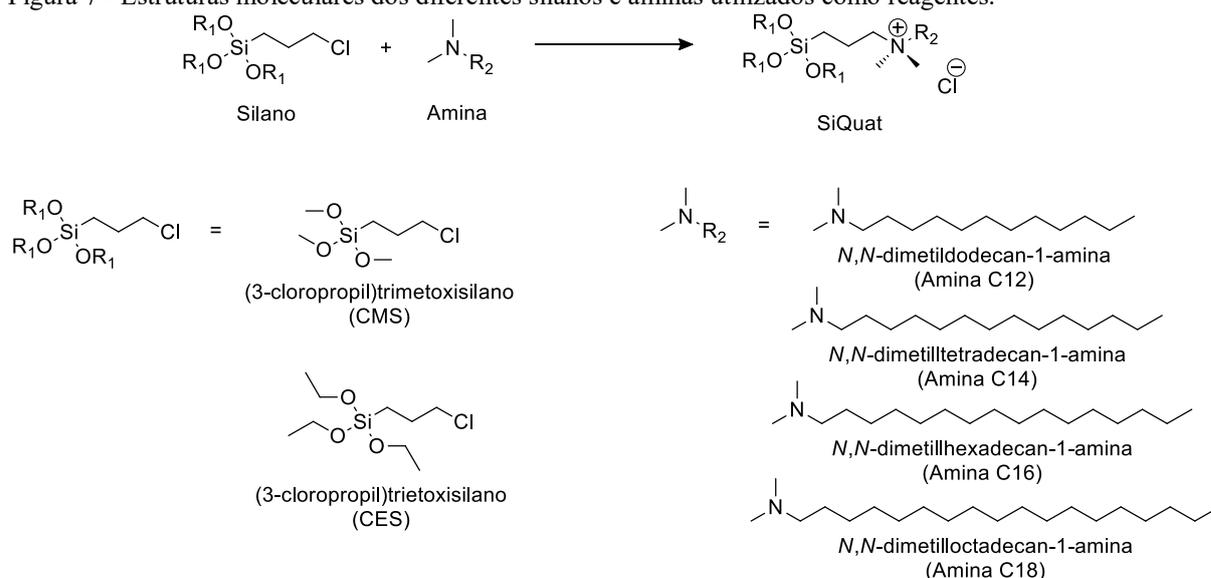
Figura 6 - Condições experimentais da reação de formação do SiQuat C18 proposta por Roth (1971) em sua patente.



Fonte: Adaptado de Roth (1971).

Em todas as reações utilizou-se sempre quantidades equimolares de silano e amina (1:1), variando-se individualmente a amina, o silano e o solvente. Nas variações onde houve mistura de solventes a proporção adotada foi de 50% cada. A Figura 7 apresenta os reagentes silanos e aminas utilizados nas reações².

Figura 7 - Estruturas moleculares dos diferentes silanos e aminas utilizados como reagentes.



Fonte: Da autora (2019).

A Tabela 1 resume os parâmetros de cada uma das sínteses, que foram divididas em quatro grupos: variação de solvente (S), variação da quantidade de solvente (Q), variação da amina (A) e variação do silano (R).

² Os parâmetros exatos de temperatura e pressão foram omitidos devido ao sigilo industrial.

Tabela 1 - Parâmetros avaliados em cada uma das sínteses.

Identificação	Amina	Silano	Solvente	%w solvente
S1	C12	CMS ³	Solvente A	20
S2	C12	CMS	Solvente B	20
S3	C12	CMS	Solvente C	20
S4	C12	CMS	Solvente A + B	20
S5	C12	CMS	Solvente A + C	20
Q1	C12	CMS	Solvente B	20
Q2	C12	CMS	Solvente B	30
Q3	C12	CMS	Solvente B	40
Q4	C12	CMS	Solvente B	50
A1	C12	CMS	Solvente B	30
A2	C14	CMS	Solvente B	30
A3	C16	CMS	Solvente B	30
A4	C18	CMS	Solvente B	30
R1	C12	CMS	Solvente B	30
R2	C12	CES ⁴	Solvente B	30

Fonte: Da autora (2019).

Os parâmetros variados foram avaliados separadamente, seguindo a ordem: variação de solvente, variação da quantidade de solvente, variação de amina e variação de silano.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES E REAGENTES

Os reagentes foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN) e titulometria, quando aplicável. Todas as sínteses realizadas foram avaliadas em relação ao teor de ativo por titulometria e aquelas que apresentaram maior potencial de aplicação foram analisadas via ¹H-RMN.

³ 3-Cloropropiltrimetoxisilano.

⁴ 3-Cloropropiltriétoxisilano.

3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN)

Para caracterização via ¹H-RMN, as amostras foram preparadas em CDCl₃ e CD₃OD (quando necessário) em tubos de vidro próprios para RMN e encaminhadas para a Central de Análises do Departamento de Química para serem analisadas nos Espectrômetros RMN de ¹H Varian AC 400F na frequência de 400 MHz/100 MHz e Bruker AC 200 para a frequência de 200 MHz.

3.3.2 Concentração de Matéria Ativa (%MA)

A determinação da concentração de teor ativo foi realizada para se determinar a concentração, em porcentagem mássica, dos quaternários de amônio. Para determinação do teor de ativo desejado foi utilizado o método de volumetria.

Em um béquer, misturou-se 25 mL de solução 50% de isopropanol em água e 10 gotas de diclorofluoresceína (0,1%). Ácido acético glacial foi adicionado gota a gota até desaparecer completamente a cor da diclorofluoresceína.

Em um erlenmeyer, 0,5 g de cada síntese foi pesada e misturada a solução preparada anteriormente com o indicador.

A solução resultante foi titulada com AgNO₃ 0,25 mol/L até que houvesse uma mudança visível para cor rosa. O volume gasto de titulante foi anotado e o cálculo foi realizado de acordo com a Equação 1. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

$$\%MA = \frac{(V \times MM \times C)}{m} \times 100\% \quad (1)$$

onde:

%MA = percentual de matéria ativa

V = Volume de AgNO₃ titulado, em L

MM = Massa molecular do SiQuat sintetizado, em g/mol

C = Concentração do AgNO₃, em mol/L

m = Massa da amostra, em g

3.3.3 Concentração de amina livre (%AL)

A determinação do teor de amina livre foi utilizada para determinar a quantidade de reagente amina remanescente em cada síntese e foi realizada por titulometria.

Em um béquer, foram adicionados 25 mL de solução 50% isopropanol em água com a adição de 5 gotas de indicador azul de bromofenol (BPB). Para neutralizar a solução anterior, NaOH 0,01 mol/L foi adicionado gota a gota até a solução amarela se tornar levemente azul. Caso a solução já estivesse azul, gotejava-se HCl 0,01 mol/L até torná-la amarela e, depois, adicionava-se NaOH 0,01 mol/L até se tornar levemente azulada, garantindo que o pH do isopropanol não influencie na viragem.

Em um erlenmeyer, pesou-se 1,0 g de amostra das sínteses, e dilui-se com os 25 mL de solução já neutralizada do indicador.

A amostra foi titulada com solução de HCl 0,01 mol/L até a observação do ponto de viragem, quando a amostra mudou de coloração azul para verde (ou amarelo-esverdeado), anotando o volume gasto de HCl. O teor de amina livre foi calculado a partir da Equação 2. Todas as medidas foram feitas em duplicata.

$$\%AL = \frac{V \times MM \times C}{m} \times 100\% \quad (2)$$

onde:

%AL = percentual de amina livre

V = Volume de HCl utilizado, em L

MM = Massa molecular da amina utilizada, em g/mol

C = Concentração do HCl, em mol/L

m = Massa da amostra, em g

3.4 PRÉ-ALVEJAMENTO DO TECIDO DE ALGODÃO

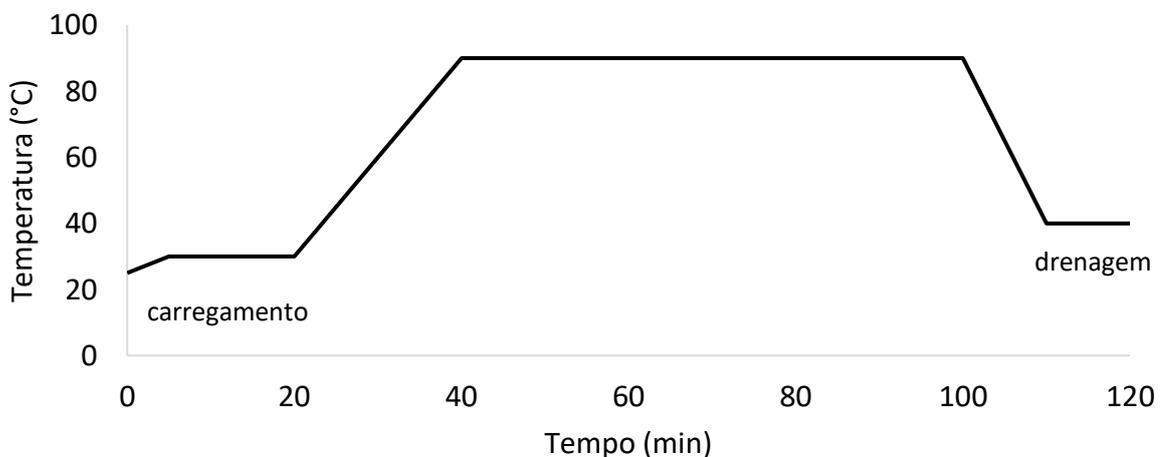
O pré-alveijamento do tecido 100% algodão foram realizados com base na norma ABNT NBR 13218:1994 em uma máquina de lavagem de peças em tambor, modelo Mathis MTP-HT, localizada no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. A relação de banho utilizada foi de

1:10 utilizando água deionizada, e as concentrações dos reagentes foram selecionadas (ABNT, 1994):

- Silicato de sódio 5 g/L
- Sulfato de magnésio 5 g/L
- Peróxido de hidrogênio 2% (m/v)
- Emulgador 1% (m/v)
- Hidróxido de sódio 50% (m/v)
- Ácido acético 2% (v/v)

As soluções de silicato de sódio e sulfato de magnésio foram preparadas separadamente em dois béqueres, utilizando água destilada, até que todo o sal estivesse dissolvido. Em seguida, as soluções foram misturadas, formando uma única fase turva. Na sequência, adicionou-se peróxido de hidrogênio e o pH da solução resultante foi elevado para 11 com a adição de uma solução 50% de NaOH. Adicionou-se então o emulgador e água destilada para completar o volume final de 15 L. O pH foi novamente ajustado para 11 e a solução foi dosada no equipamento já contendo o tecido (etapa de carregamento). O programa de temperatura (T_{SP}) foi utilizado conforme a Figura 8.

Figura 8 - Curva de temperatura para o processo de pré-alvejamento da malha de algodão. Na etapa de carregamento foram adicionados à máquina o tecido e a solução alcalina de silicato de sódio, sulfato de magnésio, peróxido de hidrogênio e emulgador. Após resfriar a solução e o tecido, ocorreu a etapa de drenagem.



Fonte: Da autora (2019).

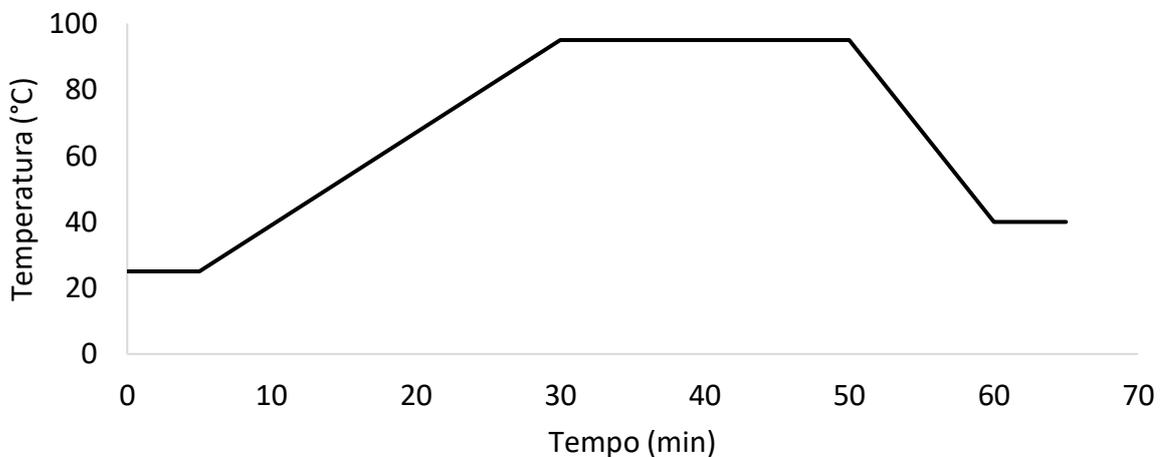
Após o resfriamento, toda a água foi drenada do sistema e realizou-se uma lavagem com água da rede de distribuição local (uma vez que era necessário um grande volume e os íons presentes na água nesta etapa não eram prejudiciais ao processo) à temperatura ambiente durante 10 minutos. Em seguida, 15 L de solução 2% de ácido acético foram dosados no equipamento e a lavagem foi realizada à temperatura ambiente durante 10 minutos, seguida de drenagem da solução ácida e duas lavagens com água da rede de distribuição local à temperatura ambiente por 10 minutos cada.

Por fim, o tecido alvejado foi torcido e estendido para secagem à temperatura ambiente.

3.5 FUNCIONALIZAÇÃO DO TECIDO DE ALGODÃO

Amostras de tecidos de malha crua 100% algodão com gramatura de 150 g/cm² e tamanho 10 x 20 cm foram funcionalizados com os diferentes antimicrobianos sintetizados para avaliação da capacidade de retenção e atividade bactericida após lavagem nestes substratos. O tratamento foi realizado em uma máquina HT de tingimento em canecos Mathis ALT-B, alocada no LABMASSA, seguindo a curva de temperatura apresentada na Figura 9 com água deionizada em pH neutro previamente à adição do antimicrobiano. O tempo de permanência foi variado em 15, 30 e 60 minutos para verificar a influência do tempo na incorporação do antimicrobiano no tecido.

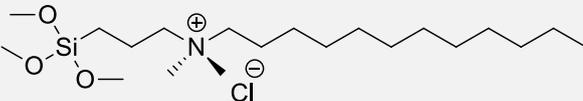
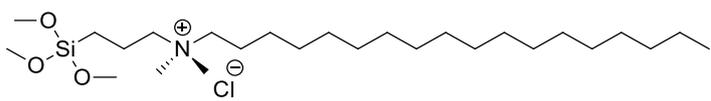
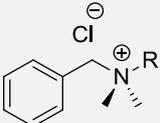
Figura 9 - Curva de temperatura para a funcionalização dos tecidos de algodão com aditivos antimicrobianos. O tempo de aplicação de antimicrobiano foi avaliado em 15, 30 e 60 minutos.



Fonte: Da autora (2019).

As concentrações de aplicação dos aditivos selecionados variaram de 0,05 a 5 g/L, conforme apresentado na Tabela 2. Para fins de comparação da adesão em tecido dos compostos SiQuats sintetizados (sínteses A1 e A4) com quaternários de amônio comuns (sem o radical trialcoxissilano) utilizou-se também o cloreto de benzalcônio (BAC), disponível comercialmente em uma mistura de quaternários com cadeias alifáticas entre 12 a 16 carbonos (40% C12, 50% C14 e 10% C16) e 80% de teor ativo.

Tabela 2 - Aditivos utilizados para o tratamento do tecido de algodão e suas respectivas concentrações de aplicação.

Identificação	Estrutura	Concentração (g/l)
SiQuat C12		0,05
		0,1
		0,5
		5,0
SiQuat C18		0,05
		0,1
		0,5
		5,0
Cloreto de Benzalcônio (BAC)	 R = 40% C ₁₂ H ₂₆ 50% C ₁₄ H ₃₀ 10% C ₁₆ H ₃₄	0,05
		0,1
		0,5
		5,0

Fonte: Da autora (2019).

Após o processo de funcionalização os tecidos secaram à temperatura ambiente.

3.6 AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DO ANTIMICROBIANO EM TECIDO

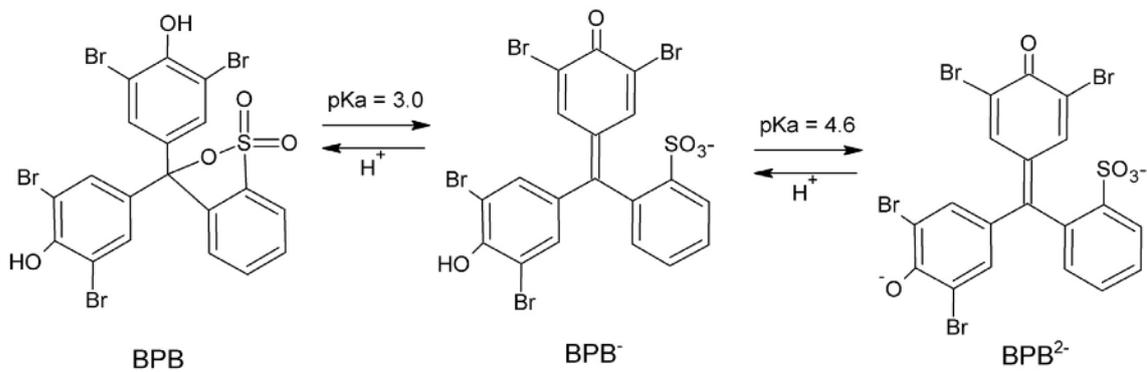
Os ensaios de retenção dos antimicrobianos sintetizados nos tecidos funcionalizados foram realizados mediante lavagem doméstica para avaliação real da capacidade de retenção após os ciclos de lavagem. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente em uma máquina lavadora Brastemp BWK11A programada no ciclo extra rápido, de aproximadamente 30 minutos de duração, com as etapas de molho, lavagem e centrifugação e relação aproximada de 6 litros de água por kg de tecido.

Foram realizados 5 ciclos de lavagem com 5% em massa de sabão em pó Tixan Ypê, e após a centrifugação de cada ciclo os tecidos secaram à temperatura ambiente.

3.7 AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA COM AZUL DE BROMOFENOL

O azul de bromofenol (BPB), de estrutura molecular apresentada na Figura 10, é um indicador de pH bastante empregado na determinação de ácidos e bases fortes, e pode também ser empregado na identificação de QACs e SiQuats aplicados em tecido, uma vez que apresenta forte interação com essas moléculas e tingem apenas o tecido que estiver funcionalizado (DANGUI *et al.*, 2018).

Figura 10 - Estrutura molecular do composto azul de bromofenol em cada pH de transição. Coloração amarela abaixo de 3,0; coloração esverdeada entre 3,0 e 4,6; coloração azul acima de 4,6.



Fonte: Danguí *et al* (2018).

Os tecidos funcionalizados foram imersos em uma solução de BPB 0,04% (etanol 50% em água) com pH neutro durante 1,5 minutos e à temperatura ambiente, seguido de enxágue em água corrente até que não liberasse mais água azulada durante a lavagem. Os tecidos foram torcidos e secaram completamente ao ar livre (MICROBAN, 2019).

Após a secagem, cada tecido foi analisado em um espectrofotômetro Konica Minolta CM-3600A (LABMASSA) utilizando como iluminante a fonte D65/10, representando a luz do dia. As medidas de K/S foram avaliadas em 610 nm, comprimento de onda em que ocorre a absorção máxima do corante BPB. Todas as medidas foram realizadas em triplicata e a média entre elas foi utilizada para discussão dos resultados.

3.7.1 Determinação da diferença de cor

A diferença de coloração entre as amostras de tecidos funcionalizados com os antimicrobianos foi determinada através da avaliação dos parâmetros colorimétricos ΔE^*_{ab} e K/S, que serão explicados a seguir.

3.7.1.1 Parâmetro ΔE^*_{ab}

O parâmetro ΔE^*_{ab} foi calculado a partir da Equação 3 (MOKRZYCKI; TATOL, 2012):

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3)$$

onde:

$$\Delta L^* = L^*_{\text{referência}} - L^*_{\text{amostra}} \quad (4)$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{referência}} - a^*_{\text{amostra}} \quad (5)$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{referência}} - b^*_{\text{amostra}} \quad (6)$$

Os parâmetros L^* , a^* e b^* são informados pelo espectrofotômetro após a leitura da amostra e indicam a iluminação do tecido (L^*), que varia de 0 (preto) a 100 (branco); o desvio entre verde ($-a^*$) e vermelho ($+a^*$); e a quantidade de azul ($-b^*$) ou amarelo ($+b^*$) (VIK, 2017). Os valores de referência variaram para cada grupo de amostras avaliado, sendo especificado em cada caso nos resultados.

Considera-se que uma diferença de $\Delta E^*_{ab} < 2,0$ é pequena demais para ser perceptível a olho nu, ao se considerar um observador não treinado para identificar tais diferenças, e que apenas com um $\Delta E^*_{ab} > 3,5$ é possível notar claramente a diferença entre as cores (MOKRZYCKI; TATOL, 2012).

3.7.1.2 Parâmetro K/S (força colorística)

K/S é uma relação entre o coeficiente de absorção de luz (K) e o coeficiente de espalhamento de luz (S), calculada a partir da equação de Kubelka-Munk (Equação 7)

utilizando a reflectância mínima (R_{MIN}) (comprimento de onda de máxima absorção) (MCDONALD, 1997; ŠTULAR *et al.*, 2017a).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\text{MIN}})^2}{2R_{\text{MIN}}} \quad (7)$$

Esta medida é utilizada na indústria têxtil como uma forma de medir a quantidade de corante aplicada em um tecido em testes de formulações e controle de qualidade (MCDONALD, 1997). Dessa forma, a proporcionalidade de K/S com a quantidade de BPB presente no tecido, e conseqüentemente com a concentração de quaternário, pode ser utilizada como uma medida da fixação do aditivo antimicrobiano em diferentes condições, como variação da concentração no banho de beneficiamento, tempo de aplicação e após diversos ciclos de lavagem (LAMBA *et al.*, 2017; ŠTULAR *et al.*, 2017a; TOMŠIČ *et al.*, 2014).

3.8 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA NORMA AATCC 100

A avaliação da atividade antimicrobiana do tecido aditivado foi executada segundo a norma internacional *AATCC TM 100/2012 - Assessment of Antibacterial Finishes on Textile Materials* (Avaliação de Acabamentos Antibacterianos em Materiais Têxteis, tradução livre) contra a bactéria *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (AATCC, 2012). Para a análise, foi necessário cortar amostras de tecido com tamanho mínimo de 10 x 20 cm de cada uma das funcionalizações selecionadas. As análises foram realizadas no Laboratório de Genética Molecular Bacteriana, localizado no Departamento de Microbiologia, Imunologia e Parasitologia.

De forma resumida, cada amostra foi cortada em 3 pedaços de tamanho 5 x 5 cm e contaminada com 1,0 mL de inóculo com concentração celular entre 1,0 e 2,0 x 10⁵ UFC/mL para a realização da triplicata. Os corpos de prova foram então incubados a 37 °C durante 24 horas para o crescimento do microrganismo.

Após a incubação, as colônias foram retiradas do corpo de prova através de lavagem com solução neutralizante e agitação vigorosa. As colônias foram então inoculadas em placas de petri contendo ágar nutriente e incubadas por mais 24 horas a 37 °C. Depois desse tempo foi realizada a contagem das colônias presentes nas placas e a contagem convertida em

UFC/mL, para a comparação da quantidade de microrganismos na solução inicial e depois do contato com o tecido aditivado (Equação 8). Como controle se utilizou um tecido sem tratamento.

$$\%Redução\ bacteriana = \frac{Contagem\ t_{24} - Contagem\ t_0}{Contagem\ t_0} \times 100\% \quad (8)$$

onde:

Contagem t_{24} = contagem de células realizada em placa após 24 horas de contato;

Contagem t_0 = contagem de células realizada em placa logo após o primeiro contato.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados será dividida em três seções. Na primeira, **Síntese do Antimicrobiano**, será abordada a caracterização dos reagentes utilizados na síntese dos SiQuats e a discussão dos parâmetros variados no processo: influência da polaridade e quantidade do solvente, variação do tamanho da cadeia do reagente amina e variação do substituinte alcóxi do reagente silano.

Na segunda seção, **Avaliação Colorimétrica dos Tecidos Funcionalizados** com o antimicrobiano sintetizado, serão discutidos os parâmetros colorimétricos obtidos na avaliação dos tecidos funcionalizados e tingidos com BPB com o objetivo de diferenciar tecidos tratados com diferentes concentrações de aditivo antimicrobiano e avaliar o efeito do tempo de processo na concentração aplicada do antimicrobiano.

Por último, na seção **Ensaio Microbiológico e Retenção do Aditivo Antimicrobiano** serão apresentados os resultados da avaliação colorimétrica e antimicrobiana dos tecidos funcionalizados para verificação da retenção do aditivo e da atividade antimicrobiana destes no tecido antes e depois de cinco ciclos de lavagem.

4.1 SÍNTESE DO ANTIMICROBIANO

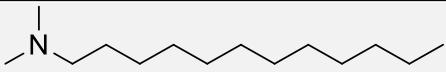
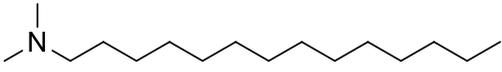
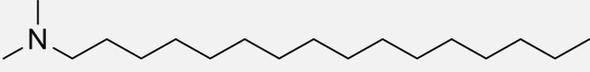
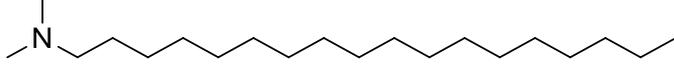
4.1.1 Caracterização dos Reagentes

Os reagentes amins e silanos foram caracterizados via ^1H -RMN para determinação do grau de pureza. As amins foram avaliadas de acordo com a titulometria para determinação da concentração de amina livre conforme metodologia apresentada na seção 3.3.3.

4.1.1.1 Teor de amina livre

Todos os reagentes amina foram avaliados quanto ao teor de amina livre presente, que indica a pureza do reagente – quanto maior o teor de amina livre na amostra, menor a presença de outros componentes. Na Tabela 3 pode-se conferir os resultados encontrados para cada um dos reagentes.

Tabela 3 - Resultados da análise de teor de amina livre (%AL) nos reagentes amina utilizados.

Estrutura molecular	MM (g/mol)	%AL
 Amina C12	230,4	98,2
 Amina C14	241,5	95,9
 Amina C16	269,5	95,7
 Amina C18	297,6	93,5

Fonte: Da autora (2019).

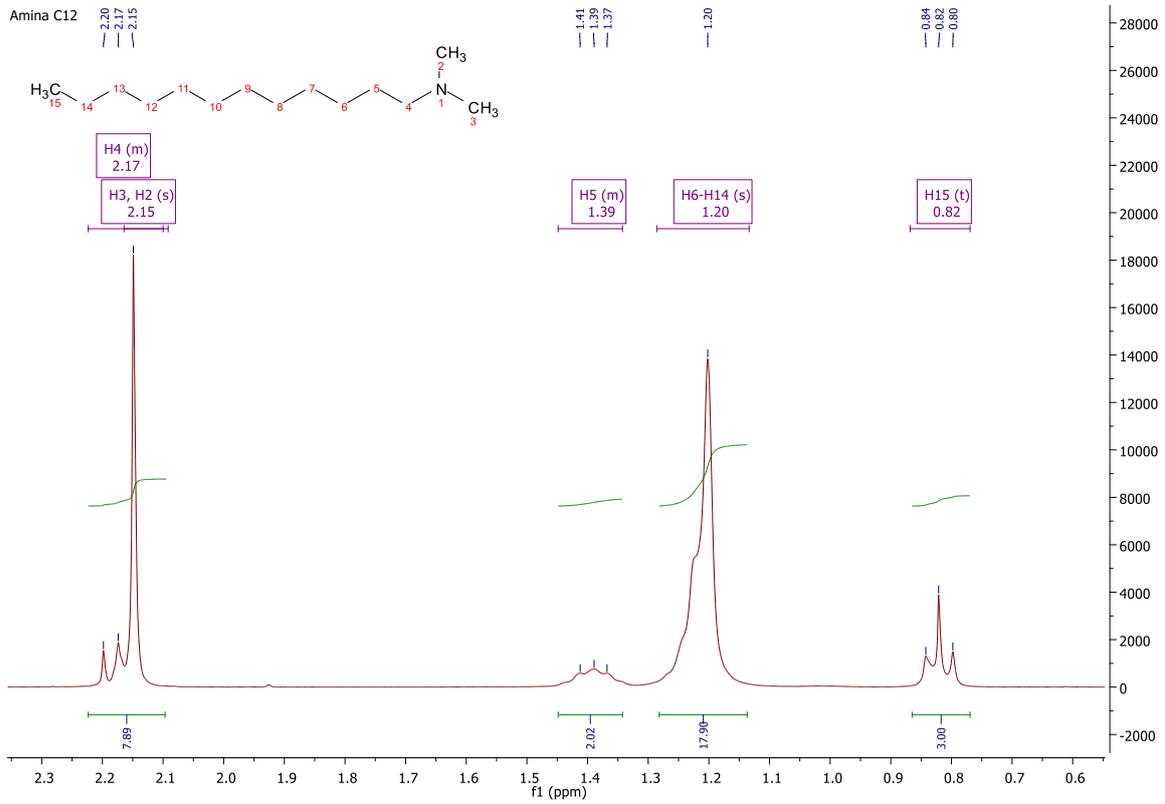
As purezas das aminas C12, C14 e C16 foram compatíveis com os valores fornecidos pelo fabricante: C12 98%, C14 97% e C16 97%. Já a amina C18 apresentou um valor levemente superior. Acredita-se que o fabricante indica 89% de teor de amina como um valor mínimo, sendo possível encontrá-la em maior quantidade.

Os resultados foram considerados satisfatórios para seguir com as reações sem prévia purificação dos reagentes.

4.1.1.2 ¹H-RMN

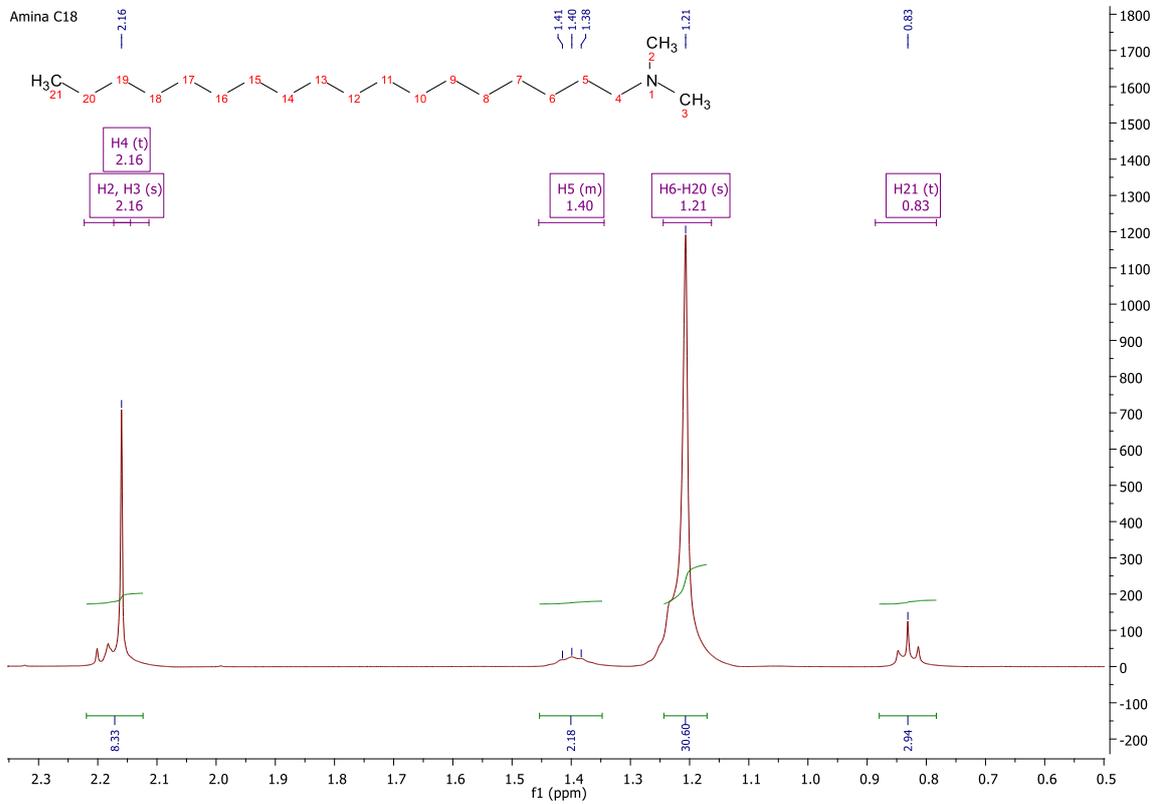
As aminas C12 e C18 foram analisadas por ¹H-RMN e seus espectros podem ser observados nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Pode-se verificar que a única diferença nos espectros é o valor da integral do sinal em 1,20 ppm, referente aos hidrogênios da cadeia alquílica das aminas, que é maior para a amina C18. Esse resultado já era esperado, uma vez que a amina C18 possui 12 hidrogênios a mais do que a amina C12. Devido à similaridade das moléculas, as aminas C14 e C16 não foram avaliadas por ¹H-RMN.

Figura 11 - Espectro de ¹H-RMN da amina C12.



Fonte: Da autora (2019).

Figura 12 - Espectro de ¹H-RMN da amina C18.



Fonte: Da autora (2019).

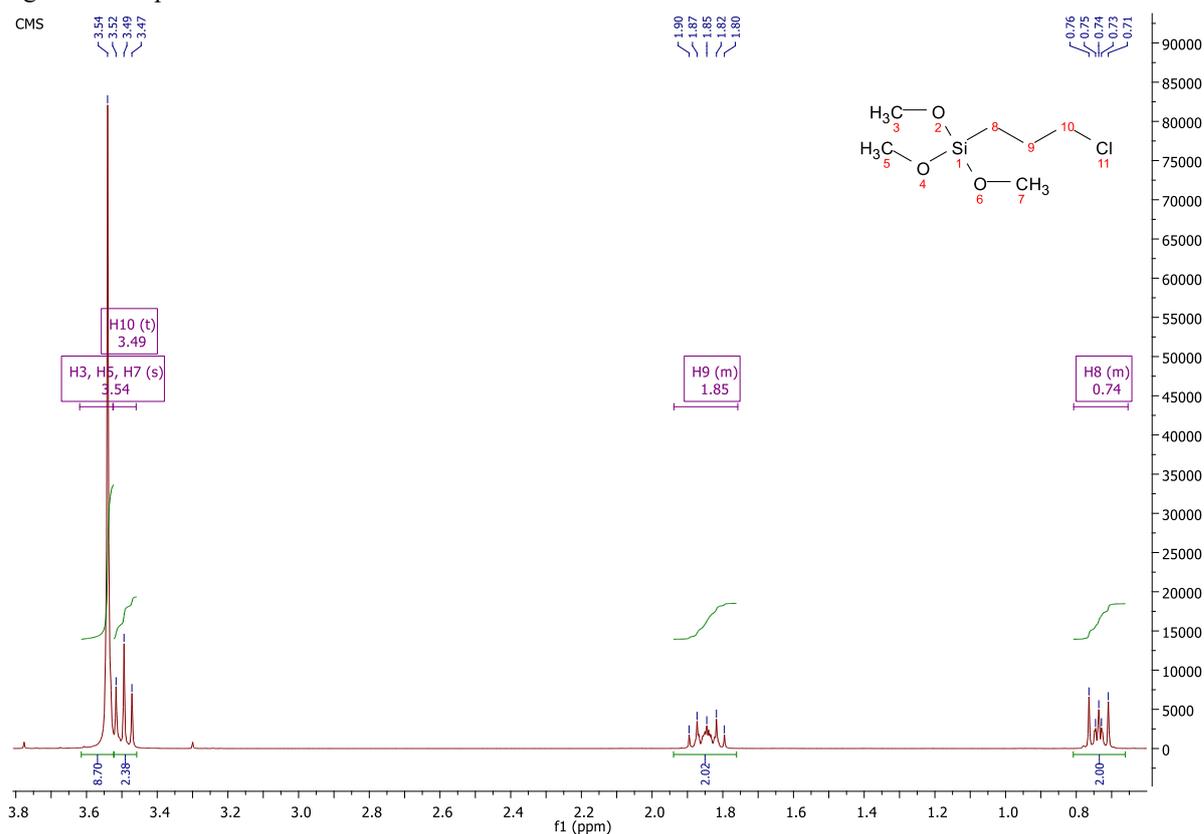
Os espectros mostraram, como já havia sido determinado pelo teor de amina livre, que não há impurezas nos reagentes utilizados.

Os sinais observados em 2,16 ppm apresentam a sobreposição do tripleto dos hidrogênios H4 com o singlete dos hidrogênios das metilas 2 e 3. Já a metila do final da cadeia longa (H15 para amina C12 e H21 para amina C18) tem seus hidrogênios representados pelo tripleto em 0,83 ppm. O sinal em 1,40 ppm é referente aos hidrogênios H5 em ambas as aminas C12 e C18, que se diferenciam dos demais da cadeia longa por estarem mais próximos do nitrogênio do que os demais.

A soma das integrais de ambos os espectros corresponde ao número total de hidrogênios em cada uma das moléculas, sendo 31 para a amina C12 e 43 para a amina C18.

O espectro do 3-cloropropiltrimetoxisilano (CMS) se encontra na Figura 13.

Figura 13 - Espectro de ^1H -RMN do CMS.



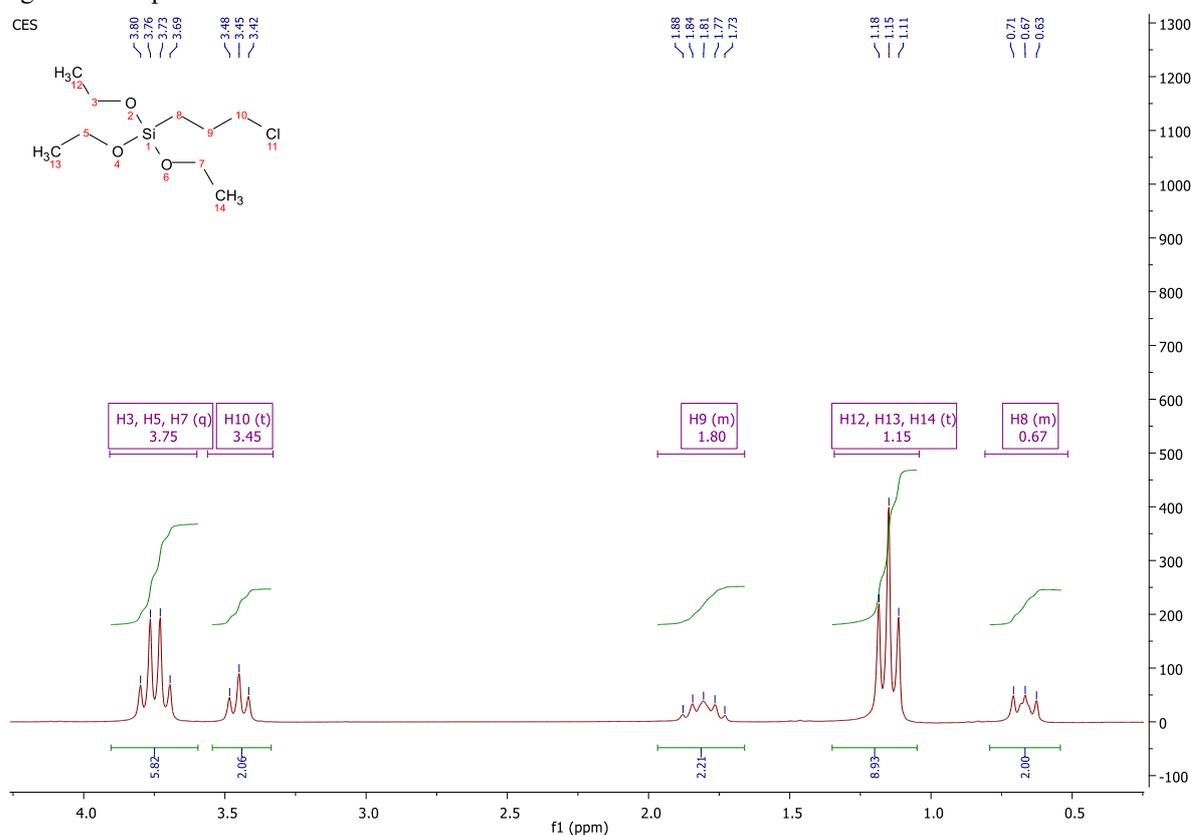
Fonte: Da autora (2019).

Os multipletos presentes em 0,74 e 1,85 ppm correspondem aos hidrogênios 8 e 9, respectivamente, presentes no radical propila. Já os hidrogênios mais próximos dos elementos mais eletronegativos, cloro e oxigênio, são deslocados para a região de campo baixo (maior

frequência), aparecendo em 3,49 e 3,54 ppm, respectivamente. A soma das integrais de todos os sinais encontrados resulta em 15 hidrogênios, correspondente ao número total de prótons presentes na molécula. A ausência de demais sinais indica alta pureza do reagente.

A molécula do 3-cloropropiltrimetoxissilano (CES) se diferencia do CMS por apresentar três grupos etóxi ligados ao átomo de silício ao invés de grupos metóxi. Os multipletos encontrados no espectro da Figura 14 em 0,65 e 1,80 ppm correspondem aos hidrogênios 8 e 9 do radical propila. Os hidrogênios vizinhos do cloro e dos oxigênios aparecem na região de campo baixo, em 3,45 e 3,75 ppm, respectivamente. Já as metilas 12, 13 e 14 do grupo etóxi são representadas pelo tripeto em 1,15 ppm.

Figura 14 - Espectro de ^1H -RMN do CES.



Fonte: Da autora (2019).

O número total de prótons presentes na molécula CES é 21, que corresponde com o valor da soma das integrais de todos os sinais de prótons do espectro. A pureza do reagente é evidenciada pela ausência de outros sinais.

4.1.2 Síntese e Caracterização dos Silano-Quaternários

As sínteses dos compostos silano-quaternários foram realizadas em diferentes bateladas variando-se um parâmetro por vez: primeiro o tipo de solvente, seguido da quantidade de solvente, tamanho da cadeia da amina e grupo substituinte do silano.

As primeiras reações de formação de SiQuat C18 propostas por Roth (1971) obtiveram conversão completa dos reagentes amina C18 e CMS ao composto quaternário correspondente após 20 horas de reação utilizando 2-metoxietanol como solvente (Figura 6). Porém, o composto 2-metoxietanol é classificado pelo sistema GHS (Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos) como categoria 1 para toxicidade reprodutiva (INAYAT-HUSSAIN *et al.*, 2018) e é um forte candidato a entrar na lista de substância de grande preocupação do Serviço de Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (REACH - *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals Compliance Service*) (BYRNE *et al.*, 2016). Escolheu-se então trabalhar com solventes considerados pelo guia de seleção de solventes GSK (GlaxoSmithKline) menos tóxicos que o 2-metoxietanol (HENDERSON *et al.*, 2011) e que apresentassem polaridades diversas, de modo que fosse possível verificar a influência da polaridade do solvente na velocidade de conversão do produto, que será discutida na próxima seção.

4.1.2.1 Influência da polaridade do solvente

O primeiro conjunto de reações foi realizado utilizando-se amina C12 e CMS como reagentes de partida com o intuito de formar o composto SiQuat C12 (Figura 7). Os solventes A, B e C foram utilizados puros e misturados entre si, e a Tabela 4 apresenta um resumo dos resultados. Utilizou-se a diferença de polaridade $\Delta\epsilon$, calculada pela Equação 9, como um parâmetro comparativo entre as constantes dielétricas dos solventes.

Tabela 4 - Principais resultados das sínteses realizadas para avaliar o efeito da polaridade do solvente na velocidade de conversão do produto silano-quaternário.

Identificação	Solvente (20%w) ⁵	$\Delta\epsilon$ ⁶	%Conversão	%MA final
ROTH, 1971 ⁷	2-metoxietanol	0,00	100	50,0
S1	Solvente A	0,10	68	54,2
S2	Solvente B	0,61	86	66,2
S3	Solvente C	1,00	89	71,2
S4	A + B	0,36	62	49,3
S5	A + C	0,55	45	35,9

Fonte: Da autora (2019).

$$\Delta\epsilon = \frac{(\epsilon - \epsilon_{min})}{(\epsilon_{max} - \epsilon_{min})} \quad (9)$$

onde:

ϵ = constante dielétrica do solvente avaliado;

ϵ_{MIN} = constante dielétrica do solvente 2-metoxietanol;

ϵ_{MAX} = constante dielétrica do solvente mais polar (solvente C).

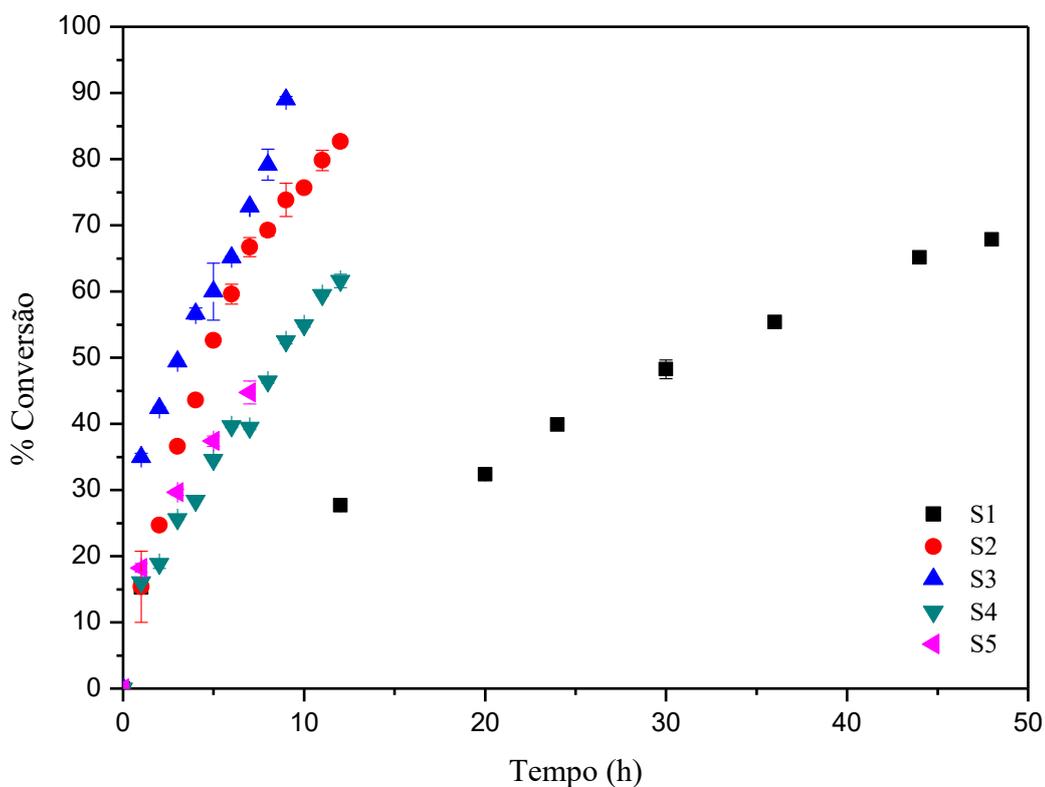
Conforme era esperado pelo mecanismo tipo S_N2 (Figura 4) com reagentes neutros, quanto maior a polaridade do solvente, maior foi a velocidade da reação (maior conversão em menor tempo) devido à melhor estabilização do estado de transição da síntese (BRUICE, 2004; CLAYDEN *et al.*, 2000). As reações S2 e S3, com os solventes mais polares (Tabela 4), apresentaram conversões acima de 85% em até 12 horas, conforme pode ser observado nas curvas de conversão ao longo do tempo da Figura 15.

⁵ Todas as reações foram realizadas com 20% de solvente em massa, exceto a com 2-metoxietanol que utilizou 50% de solvente.

⁶ Os dados de constante dielétrica utilizados para o cálculo de $\Delta\epsilon$ foram retirados da literatura (LIDE; BAYSINGER, 2005).

⁷ A reação com 2-metoxietanol não foi realizada em laboratório devido a toxicidade do solvente e os dados experimentais foram retirados da patente de referência (ROTH, 1971).

Figura 15 - Curvas de conversão vs. tempo das reações S1 a S5 com variação de solvente de acordo com a polaridade.

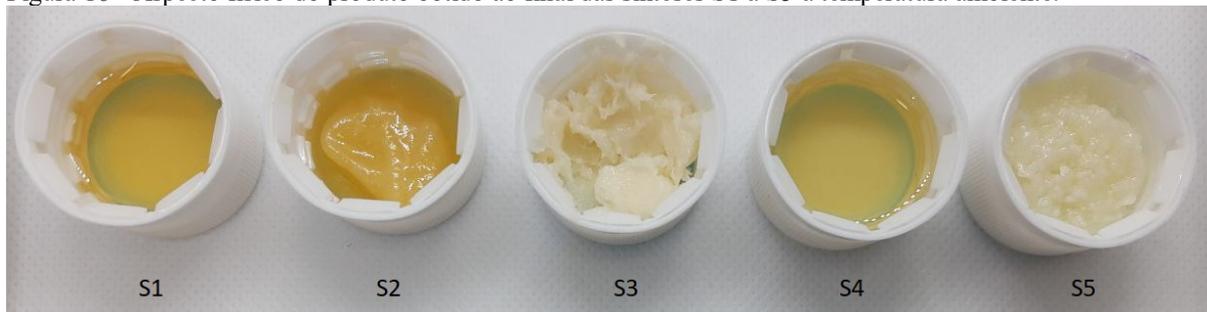


Fonte: Da autora (2019).

Ao se utilizar somente o solvente A ($\Delta\epsilon = 0,10$) a conversão foi de apenas 27% nas primeiras 12 horas de reação, e mesmo após 48 horas não chegou a 70% de conversão. As misturas de solventes realizadas na proporção de 1:1 com o solvente A (S4 e S5) também apresentaram velocidades de conversão menores devido a diminuição da polaridade global do sistema causada pela baixa polaridade do solvente A em relação aos solventes B e C.

O aspecto final do produto de cada reação resfriada à temperatura ambiente também foi afetado de acordo com o solvente utilizado, podendo ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Aspecto físico do produto obtido ao final das sínteses S1 a S5 à temperatura ambiente.



Fonte: Da autora (2019).

Apesar da síntese S3 ter apresentado a maior conversão, apresentou um produto com aspecto de cera dura, levemente amarelado e difícil de solubilizar em água para futuras aplicações.

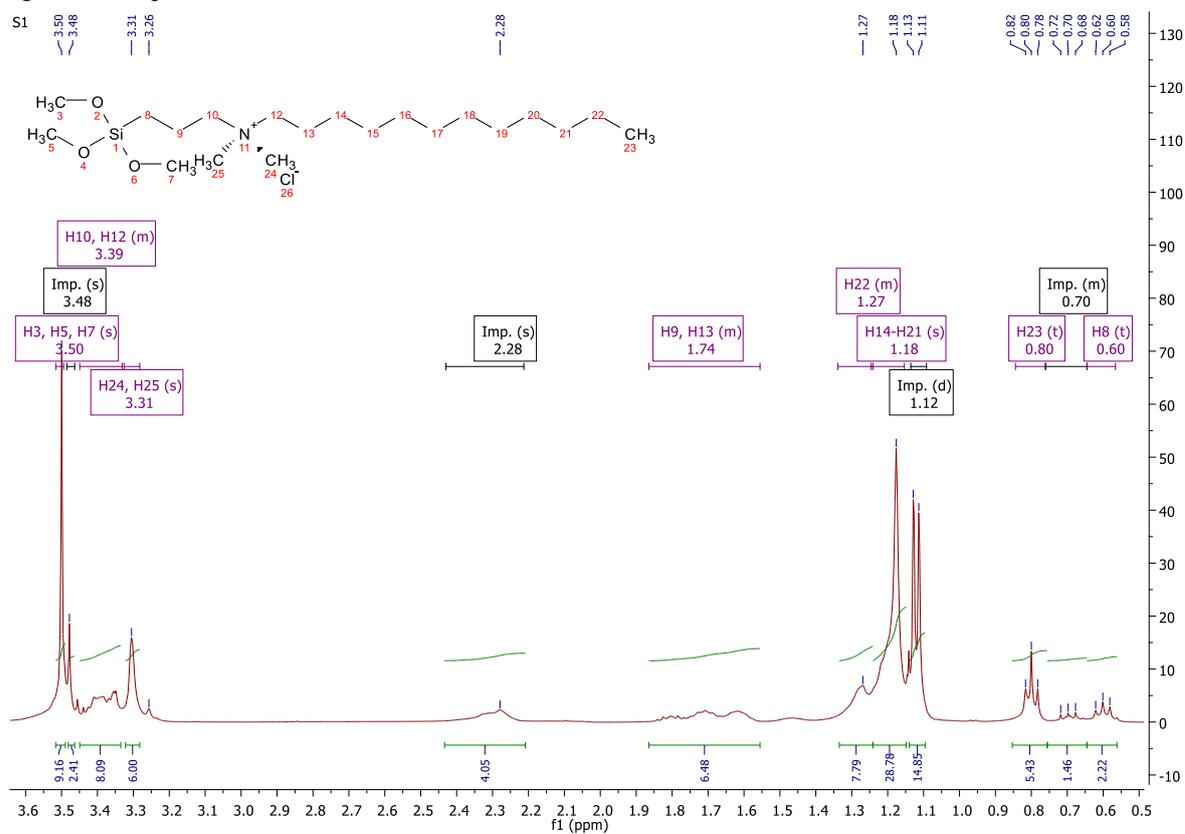
Já o produto de S1 apresentou-se na forma líquida e pouco viscosa, o que pode ter sido causado pela menor quantidade de produto formado no processo. Outra hipótese é que o SiQuat formado pode apresentar maior solubilidade no solvente A do que no C.

A síntese S2 com o solvente B, que apresentou conversão intermediária entre as sínteses S1 e S3, apresentou um aspecto físico também intermediário entre os dois já discutidos. O produto obtido tinha aspecto cremoso em um ponto entre os estados sólido e líquido. Ludwig e Ohlhausen (2014) obtiveram produtos com aspectos físicos semelhantes ao realizar a quaternização de diversas aminas com CMS e CES, porém sem a utilização de solvente, indicando que o aspecto cremoso é característico do SiQuat C12 devido ao tamanho da cadeia carbônica.

As sínteses S4 e S5 (mistura dos solventes A+B e A+C, respectivamente) apresentaram aspectos mais líquidos em relação às sínteses S2 e S3 (solventes B e C puros). A reação S5 apresentou uma quantidade de SiQuat C12 menor do que em S2 e S3, e mesmo assim formou um produto cremoso, mais fluido do que S3, mas mais pastoso que S2. As sínteses S2, S3 e S5 voltaram a ficar completamente líquidas e límpidas quando aquecidas e dispersas em uma maior quantidade de seus respectivos solventes.

A partir desta observação, inferiu-se que o aspecto do SiQuat formado está relacionado com a interação do solvente com os reagentes e o produto ao longo da reação, pois não está relacionado a uma quantidade específica de matéria ativa. Para verificar como a quantidade de solvente influencia a velocidade da reação e o aspecto final do produto, um novo conjunto de reações foi realizado variando-se apenas a quantidade de solvente, assunto que será discutido na próxima seção.

A caracterização das sínteses foi realizada por ^1H -RMN sem purificação do SiQuat C12 sintetizado, uma vez que o objetivo é realizar a aplicação do aditivo da forma como sai do reator e o mesmo apresentou boa conversão, de modo que sua concentração é muito maior em relação a dos reagentes de partida. Na Figura 17 é possível visualizar o espectro de ^1H -RMN da síntese S1, enquanto os demais espectros podem ser visualizados no Apêndice 1.

Figura 17 - Espectro de ^1H -RMN da síntese S1.

Fonte: Da autora (2019).

O deslocamento de sinais da região de campo alto para a região de campo baixo (aumento da quantidade de sinais acima de 3,0 ppm em relação aos espectros dos reagentes), juntamente com o desaparecimento quase completo do sinal em 2,28 ppm advindo da amina utilizada, comprovam o consumo dos materiais de partida e a formação de uma nova molécula. O deslocamento citado é esperado porque a molécula quaternária apresenta um átomo de nitrogênio positivamente carregado, deficiente de elétrons, que atrai para si os elétrons dos hidrogênios mais próximos, fazendo com que estes sofram uma influência maior do campo magnético aplicado durante a análise e apresentem deslocamento químico na região de campo baixo do espectro (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Devido à similaridade entre algumas regiões da molécula do produto e as dos reagentes, alguns sinais se sobrepõem no espectro, como é o caso do singlete em 1,27 ppm, que se refere a longa cadeia de 12 carbonos presente na amina de partida e no quaternário. Na região entre 3,3 e 3,5 ppm há outros singletos que se referem aos grupos metóxi ligados ao átomo de silício tanto no produto quanto no reagente silano. A presença desses sinais dos

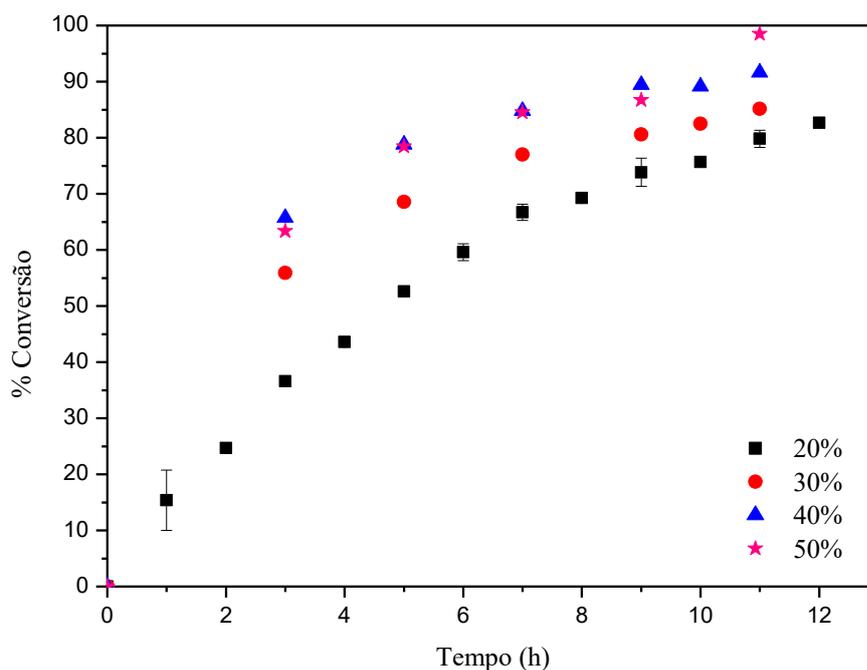
reagentes corrobora com a informação de que nenhuma das reações realizadas apresentou 100% de conversão.

4.1.2.2 Influência da quantidade de solvente

Conforme discutido anteriormente, a polaridade do solvente influenciou diretamente na velocidade de formação e aspecto visual do produto final. Para avaliar como a quantidade de solvente afeta estas características, realizou-se um conjunto de reações onde fixou-se a amina C12 e CMS como reagentes (1:1) e a massa global inicial (100 g).

Escolheu-se o Solvente B, com variação de percentual em massa de 20 a 50%, pois foi o que apresentou aspecto físico mais próximo do líquido e uma alta conversão. As curvas de conversão vs. tempo podem ser observadas na Figura 18.

Figura 18 - Conversão ao longo do tempo das reações de quaternização da amina C12 com CMS, variando-se a porcentagem em massa do solvente B de 20 a 50%.



Fonte: Da autora (2019).

Utilizando-se mais solvente na síntese obteve-se uma conversão maior no mesmo tempo de reação. Entretanto, quanto maior a quantidade de solvente, mais diluído fica o produto (menor %MA), como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de conversão e porcentagem de matéria ativa ao final das reações Q1 a Q4, onde se variou a concentração do solvente B.

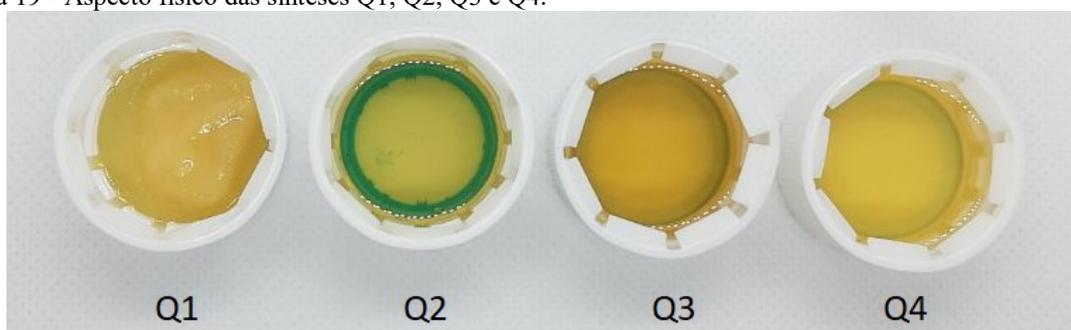
Identificação	%Solvente	%Conversão	%MA final
Q1	20	82	65,6
Q2	30	85	59,5
Q3	40	91	54,6
Q4	50	98	49,0

Fonte: Da autora (2019).

A maior quantidade de solvente contribui, possivelmente, para uma melhor solvatação do estado de transição pentacoordenado, considerando que a polaridade do sistema reacional como um todo aumenta com o aumento da concentração do solvente, diminuindo a energia do estado de transição.

A quantidade de solvente também afetou a aparência à temperatura ambiente do produto final formado. As sínteses com 30% ou mais de solvente ficaram na forma líquida após resfriarem devido ao maior percentual deste, como mostra a Figura 19.

Figura 19 - Aspecto físico das sínteses Q1, Q2, Q3 e Q4.



Fonte: Da autora (2019).

A síntese Q2 apresentou o melhor resultado esperado de produção, considerando-se a conversão (85%) e a concentração final de ativo (59,5%), além de permanecer líquida à temperatura ambiente. Considerando a aplicação industrial, este resultado é o mais indicado por não ser necessário um processo de concentração de produto e por apresentar facilidade de diluição em água para aplicação em um banho durante o beneficiamento têxtil. Por este motivo a formulação Q2 foi selecionada para as próximas variações, de amina e silano.

4.1.2.3 Variação de amina

A avaliação do efeito do tamanho da cadeia carbônica da amina na taxa de conversão da reação foi realizada mantendo-se fixos todos os parâmetros da reação e variando-se apenas a amina de acordo com o tamanho de cadeia desejado: 12, 14, 16 e 18 carbonos. Os resultados de análise de teor de ativo e conversão encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados de conversão e teor de SiQuat obtidos nas sínteses de avaliação do efeito do tamanho de cadeia da amina precursora utilizando CMS e o solvente B.

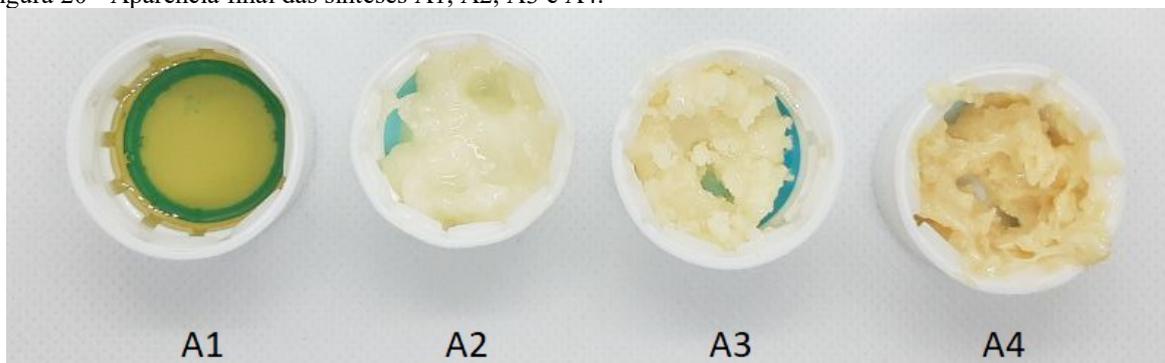
Identificação	Amina	% Conversão	%MA final
A1	C12	89	53,9
A2	C14	85	59,5
A3	C16	81	56,8
A4	C18	82	57,1

Fonte: Da autora (2019).

De modo geral, pode-se afirmar que a variação do tamanho da cadeia da amina não altera a velocidade da reação, pois todas as reações apresentaram conversões semelhantes.

Apesar da troca das aminas não apresentar grande diferença na velocidade de conversão do SiQuat, o aspecto físico final de cada reação foi bastante diferente. Como pode ser observado na Figura 20, o aumento do tamanho da cadeia de 12 para 18 carbonos levou a produtos com aspecto oleoso (A2) e de cera (A3 e A4).

Figura 20 - Aparência final das sínteses A1, A2, A3 e A4.



Fonte: Da autora (2019).

Este resultado condiz com os resultados de Ludwig e Ohlhausen (2014), que obtiveram diversos SiQuats na forma de óleos e ceras, dependendo do tamanho da cadeia da amina utilizada, sem a utilização de solvente.

A2 apresentou uma cera cremosa, facilmente recolhida com uma espátula e dissolvida em água. Já A3 e A4 formaram uma cera consistente, mais difícil de coletar e dissolver. Este está relacionado com o aumento da massa molar do produto formado. O próprio reagente amina C18 já era sólido a temperaturas inferiores a 20 °C, indicando que o aumento da cadeia alifática influencia nas propriedades físicas do composto.

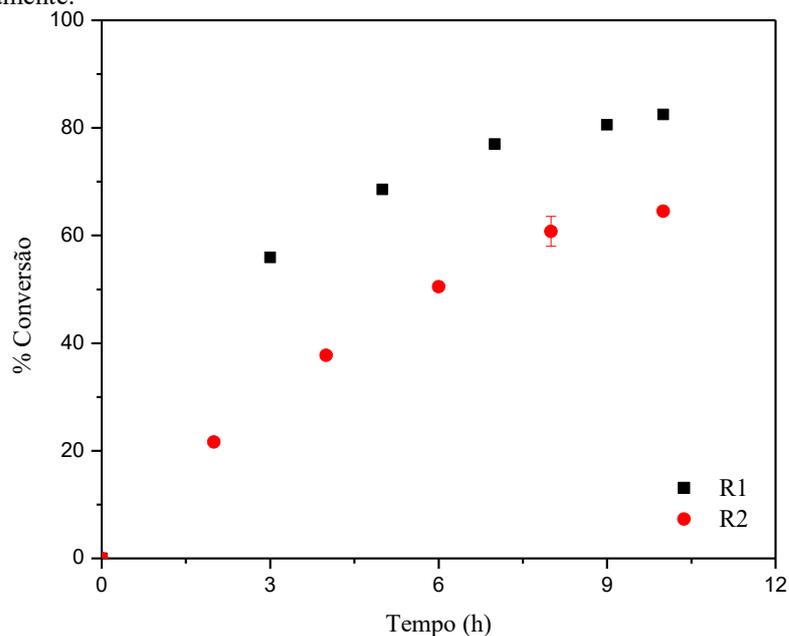
Levando em consideração os resultados acima discutidos, para a análise de retenção do SiQuat e do efeito antimicrobiano, seguiu-se apenas com as amostras de tamanho de cadeia de 12 (A1) e 18 (A4) carbonos, pois é esperado que estas amostras apresentem maior diferença entre si.

Os espectros de ¹H-RMN dessas duas sínteses se encontram no Apêndice A, e como apresentaram os mesmos sinais do espectro discutido na seção 4.1.2.1 não serão discutidos novamente.

4.1.2.4 Variação de silano

A avaliação do efeito do grupo alcóxi na velocidade de conversão do produto SiQuat foi realizada variando-se o reagente silano entre o 3-cloropropiltrimetoxisilano (CMS) e o 3-cloropropiltriethoxisilano (CES), utilizando-se a amina C12 como o nucleófilo. Na Figura 21 é possível observar as curvas de conversão ao longo do tempo das sínteses R1 e R2, correspondentes ao CMS e CES, respectivamente.

Figura 21 - Curvas de conversão ao longo tempo das reações R1 e R2, utilizando como silanos de partida o CMS e o CES, respectivamente.



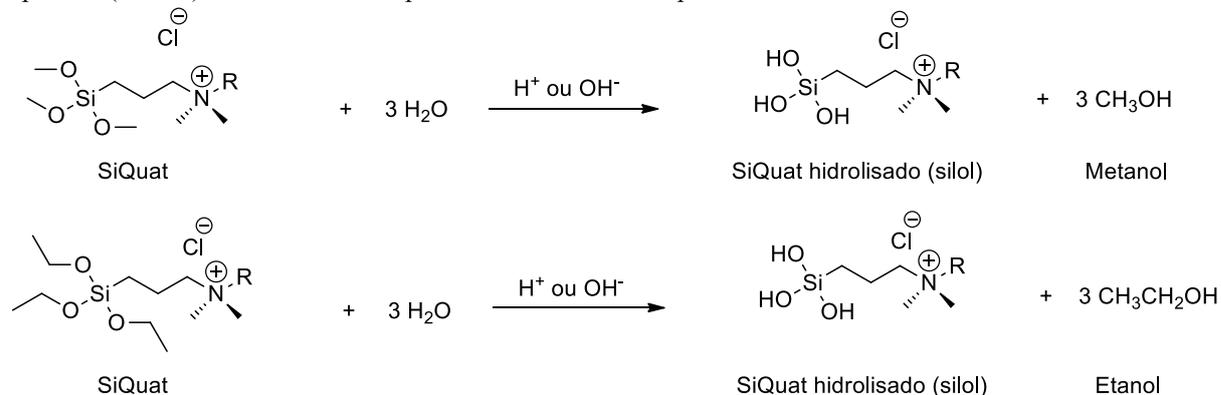
Fonte: Da autora (2019).

As curvas apresentadas na Figura 21 mostram uma tendência da reação ser menos eficiente com a utilização do CES, tendo R1 apresentado 82% de conversão e R2 66% em 10 horas de reação.

Este efeito pode ser justificado através da diminuição do efeito indutivo de retirada de elétrons causado pelos grupos etóxi em relação aos metóxi. Januszewski e colaboradores (2019) reportaram resultado similar ao trocar os grupos alcóxi por grupos alquílicos em reações de hidrossilanização do polibutadieno, diminuindo significativamente a taxa da reação conforme se aumentava o número de substituintes alquila na molécula de silano. Grupos ligados diretamente ao silício afetam suas propriedades eletrônicas, e a adição de um CH₂ em cada grupo alcóxi causou uma diminuição da eletrofilicidade do composto CES em relação ao CMS, pois aumentou o efeito doador da molécula, diminuindo sua necessidade de elétrons (BRUICE, 2004; JANUSZEWSKI *et al.*, 2019).

A substituição dos grupos metóxi por grupos etóxi foi avaliada porque estes grupos químicos são responsáveis pela interação da molécula SiQuat com as fibras de algodão, conforme apresentado na Figura 5. Essa interação se dá através da hidrólise do grupo alcóxi, formando um silol e liberando para o meio o álcool correspondente ao grupo de saída, como apresentado no Figura 22 (ELENA; MIRI, 2018; JIAO *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2010).

Figura 22 - Representação da hidrólise dos grupos alcóxi do silano-quaternário (SiQuat) formando ligações do tipo silol (Si-OH) e os álcoois correspondentes aos alcóxidos de partida: metanol e etanol.

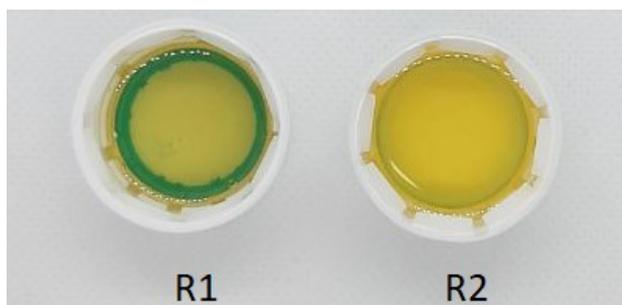


Fonte: Da autora (2019).

Seguindo o esquema reacional apresentado na Figura 22, quando se utiliza o CMS, o álcool liberado no meio é o metanol. Apesar de ser um álcool comumente utilizado, é conhecido pela sua toxicidade quanto a ingestão e inalação (KRUSE, 2012). Dessa forma, a utilização do CES seria interessante pela liberação de etanol ao invés de metanol no processo.

Na Figura 23 é apresentado o produto final das reações R1 e R2, ambos líquidos e lípidos à temperatura ambiente, mostrando que a substituição do CMS pelo CES não causou alteração no aspecto físico do produto final, como aconteceu com a troca de amina.

Figura 23 - Aparência final do produto das reações R1 e R2.



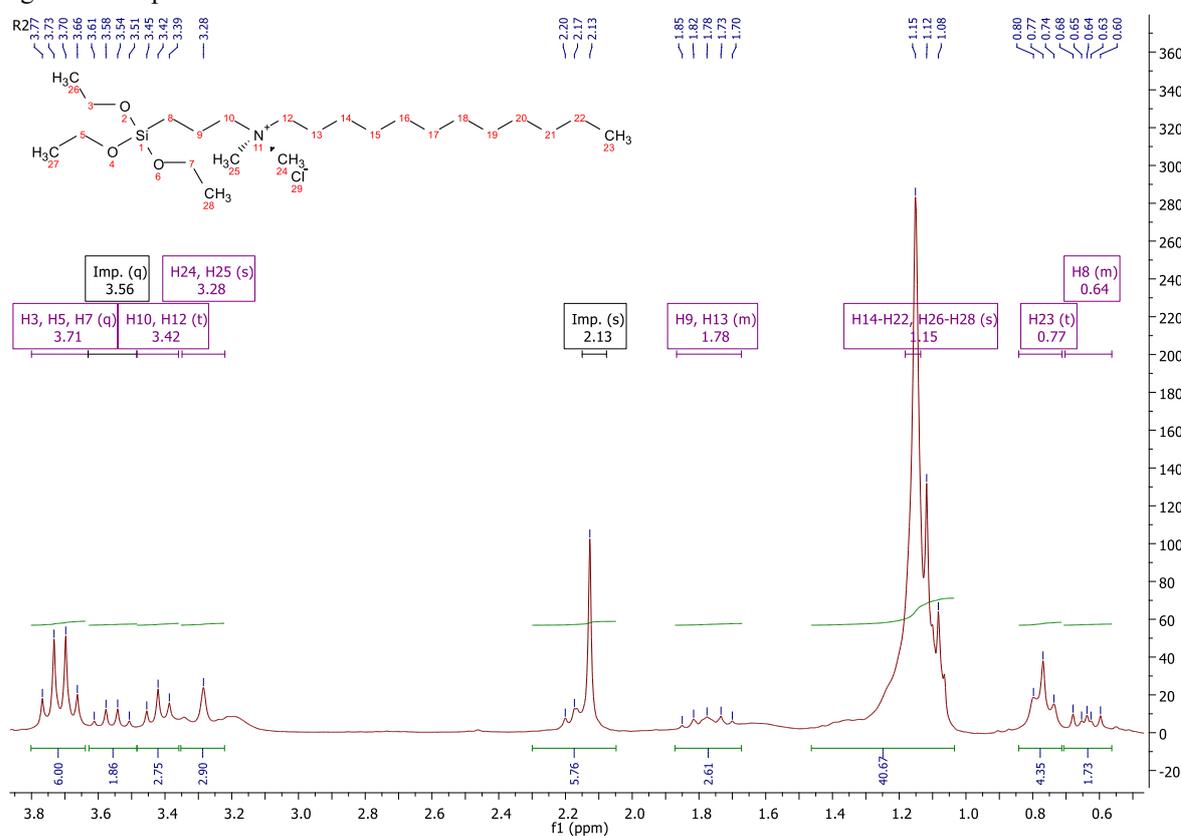
Fonte: Da autora (2019).

Na Figura 24 encontra-se o espectro de ^1H -RMN da síntese R2.

A principal diferença deste espectro em relação aos das demais sínteses é a presença de um quarteto em 3,71 ppm, referente aos hidrogênios H3, H5 e H7 do $-\text{CH}_2$ dos grupos etóxi ligados ao silício. Este quarteto substitui o singlete em torno de 3,50 ppm referente aos hidrogênios dos grupos metóxi nas sínteses anteriores. No espectro de R2 também é possível observar que houve uma sobreposição dos sinais dos hidrogênios H12-H22 da longa cadeia

alifática e dos hidrogênios H26-H28 das metilas terminais dos grupos etóxi, que deveriam formar dois singletos individuais.

Figura 24 - Espectro de ^1H -RMN da síntese R2.



Fonte: Da autora (2019).

Devido à baixa conversão do produto (64,5%) também é possível observar vários sinais de reagentes remanescentes, denominados como impurezas. Acredita-se que o tripleto referente ao hidrogênio H8 esteja sobreposto por sinais de impurezas no multipletto presente em 0,64 ppm.

Os hidrogênios próximos do nitrogênio positivamente carregado aparecem em 3,28 (H24 e H25) e 3,42 ppm (H10 e H12), enquanto que seus vizinhos (H9 e H13) aparecem no multipletto em 1,78 ppm. Os hidrogênios da metila terminal da cadeia alifática aparecem em um tripleto em 0,77 ppm.

4.2 AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DOS TECIDOS FUNCIONALIZADOS

Os antimicrobianos selecionados para a funcionalização dos tecidos foram os compostos SiQuat C12 (síntese A1) e SiQuat C18 (síntese A4) para avaliar se há alteração da atividade antimicrobiana entre os compostos de tamanho de cadeia diferentes.

Para comparar a fixação em tecido dos compostos sintetizados com quaternários sem o radical trialcoxilano, utilizou-se também como antimicrobiano o cloreto de benzalcônio (BAC).

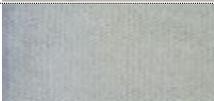
Após o tratamento com azul de bromofenol (BPB) observou-se que cada concentração de sal quaternário de amônio fixado no tecido apresentou uma coloração diferente nos tecidos funcionalizados. Isso acontece porque o BPB, em sua forma aniônica, forma um complexo com o nitrogênio catiônico dos quaternários através de atração eletrostática das cargas opostas. Esta interação ocasionou o tingimento na coloração azul dos tecidos funcionalizados com sais BAC e SiQuats, conforme já era esperado devido a estudos apresentados na literatura (LAMBA *et al.*, 2017; ŠTULAR *et al.*, 2017a; TOMŠIČ *et al.*, 2014).

A diferenciação entre a coloração das amostras fica mais evidente ao se fazer a análise colorimétrica dos tecidos. Na Tabela 7 encontram-se os valores de L^* , a^* , b^* , ΔE^*_{ab} e K/S de cada uma das amostras, incluindo um tecido de algodão sem antimicrobiano, mas tratado BPB (Controle).

O parâmetro ΔE^*_{ab} dimensiona a diferença de cor em relação a um valor de referência escolhido. Na Tabela 7, os tecidos foram separados em quatro grupos de acordo com o antimicrobiano utilizado (ou sem antimicrobiano, no caso de Controle).

Em cada grupo utilizou-se o tecido com a menor concentração de antimicrobiano como amostra de referência para comparação da cor entre as diferentes concentrações. Quanto maior o valor de ΔE^*_{ab} , maior a diferença de cor entre a amostra analisada e a referência.

Tabela 7 - Valores colorimétricos L*, a*, b*, ΔE^*ab e K/S e foto da coloração apresentada dos tecidos funcionalizados em diferentes concentrações de SiQuat C12, SiQuat C18 e BAC e da amostra de tecido sem acabamento antimicrobiano (Controle).

	L*	a*	b*	ΔE^*ab^8	K/S	Aparência
Controle	88,74	-2,23	0,20	-	0,072	
SiQuat C12 0,05 g/L	82,57	-4,83	0,26	0,00	0,21	
SiQuat C12 0,1 g/L	80,86	-4,26	-3,42	4,10	0,28	
SiQuat C12 0,5 g/L	65,69	0,73	-19,08	26,26	1,14	
SiQuat C12 5,0 g/L	54,69	3,97	-35,80	46,41	3,68	
SiQuat C18 0,05 g/L	82,93	-4,35	-2,24	0,00	0,22	
SiQuat C18 0,1 g/L	78,60	-5,98	-2,30	4,62	0,38	
SiQuat C18 0,5 g/L	64,46	-5,16	-11,12	20,51	1,41	
SiQuat C18 5,0 g/L	49,88	6,63	-38,48	50,26	5,29	
BAC 0,05 g/L	82,92	-4,38	-1,55	0,00	0,21	
BAC 0,1 g/L	78,24	-6,00	-2,56	5,05	0,40	
BAC 0,5 g/L	68,32	-2,02	-16,19	20,81	1,01	
BAC 5,0 g/L	60,46	-1,39	-28,87	35,50	2,35	

Fonte: Da autora (2019).

⁸ O ΔE^*ab foi calculado utilizando-se como valor de referência a amostra de tecido funcionalizada com a menor concentração de cada antimicrobiano.

Nos três grupos de antimicrobianos se observa que o aumento em ΔE^*ab é resultante da diminuição da luminosidade (menor L^*), avermelhamento (aumento de a^*) e azulamento (b^* mais negativo) dos tecidos. Também se observa o aumento de K/S de forma considerável com o aumento da concentração de antimicrobiano.

Os valores de ΔE^*ab e K/S encontrados comprovam que o aumento da concentração de antimicrobiano resulta em uma coloração azul mais intensa do corante BPB nos tecidos funcionalizados, enquanto que o tecido controle não apresenta tingimento após processo com BPB. Esses resultados já eram esperados e são compatíveis com os dados obtidos por Tomšič, Štular e seus colaboradores em seus trabalhos (2017a, 2017b; 2014), onde também observaram aumento dos valores de K/S com o aumento da concentração de SiQuat ao utilizar uma solução de BPB a 0,005%.

Apesar da proporcionalidade encontrada entre a concentração dos antimicrobianos quaternários com a coloração azul, não foi possível estabelecer uma relação linear entre os valores colorimétricos e a concentração de aditivo, de modo que não foi possível quantificar o aditivo de fato presente nos tecidos através dos seus valores de K/S.

4.2.1 Avaliação do Tempo de Processo na Adição de Antimicrobiano

Para determinar a influência do tempo na funcionalização do tecido com o antimicrobiano, o tecido foi funcionalizado nas concentrações de 0,1 e 0,5 g/L com o produto SiQuat C12 (síntese A1) durante 15, 30 e 60 minutos.

Este ensaio foi realizado apenas com o SiQuat C12 pois considerou-se que o comportamento do SiQuat C18 seria o mesmo devido a sua estrutura molecular semelhante.

Após a funcionalização dos tecidos e coloração com BPB, as amostras foram analisadas no colorímetro.

A Tabela 8 apresenta os dados colorimétricos obtidos.

Tabela 8 - Valores colorimétricos e fotos das amostras de tecido tratados com 0,1 e 0,5 g/L de SiQuat C12 em diferentes tempos de aplicação.

	L*	a*	b*	ΔE^*ab^9	K/S	Aparência
0,1 g/L 15 min	70,44	-1,82	-13,91	0,00	0,78	
0,1 g/L 30 min	71,88	-2,05	-13,07	1,68	0,67	
0,1 g/L 60 min	73,26	-2,36	-11,53	3,73	0,59	
0,5 g/L 15 min	64,21	-0,05	-22,87	0,00	1,43	
0,5 g/L 30 min	64,22	0,31	-21,80	1,14	1,37	
0,5 g/L 60 min	62,81	-0,46	-23,78	1,72	1,65	

Fonte: Da autora (2019).

Os valores de K/S apresentam uma diferença muito pequena entre si (desvio padrão menor que 0,1 para a concentração de 0,1 g/L e menor que 0,15 para a concentração de 0,5 g/L), indicando uma fixação similar de corante nos tecidos independentemente do tempo de processo, porém dependente da concentração do antimicrobiano. Os valores de ΔE^*ab apresentam variações pouco maiores que 1,0, com exceção da amostra de 60 minutos a 0,1 g/L. Esses valores de ΔE^*ab indicam que a diferença de cor desses tecidos é praticamente imperceptível ao olho nu e que as variações em L*, a* e b* não foram tão expressivas. A diferença aparente nas imagens da Tabela 8 se dão por conta da iluminação no momento da foto.

O processo foi realizado a 90°C, portanto, quanto maior o tempo, maior é o gasto energético. Dessa forma, considerou-se que a os valores de ΔE^*ab e K/S obtidos não eram diferentes o suficiente para justificar tempos de processo maiores do que 15 minutos. Assim, este foi o tempo escolhido para a funcionalização dos tecidos a serem testados quanto eficiência antimicrobiana.

⁹ O ΔE^*ab foi calculado utilizando-se como valor de referência a amostra de tecido com o menor tempo de funcionalização em cada concentração de antimicrobiano.

4.3 ENSAIO MICROBIOLÓGICO E RETENÇÃO DO ADITIVO ANTIMICROBIANO

A performance antimicrobiana foi avaliada conforme a norma AATCC 100 com amostras de tecidos funcionalizadas com os compostos SiQuat C12, SiQuat C18 e BAC nas concentrações de 0,5 e 5,0 g/L e com um tecido controle, sem funcionalização.

O resultado do ensaio microbiológico das amostras antes das lavagens se encontra na Tabela 9. Através da contagem das bactérias no tempo zero (t_0) e após 24 horas (t_{24}) pode-se afirmar que todos os tecidos funcionalizados apresentaram eficiência antimicrobiana contra a bactérias *S. aureus*.

Tabela 9 - Resultado da contagem de bactérias *S. aureus* ATCC 6538 em UFC/mL no tempo zero e após 24 horas de contato com os tecidos aditivados com antimicrobianos avaliados segundo a norma AATCC 100.

Identificação	Contagem bacteriana t_0 (UFC/mL)	Contagem bacteriana t_{24} (UFC/mL)	Redução (%)
Controle	$1,4 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	0
SiQuat C12 0,5 g/L	$1,4 \times 10^5$	Não apresentou crescimento	99,99
SiQuat C18 0,5 g/L	$1,3 \times 10^5$	Não apresentou crescimento	99,99
BAC 0,5 g/L	$1,3 \times 10^5$	< 10	99,99
SiQuat C12 5,0 g/L	$1,4 \times 10^5$	Não apresentou crescimento	99,99
SiQuat C18 5,0 g/L	$1,4 \times 10^5$	Não apresentou crescimento	99,99
BAC 5,0 g/L	$1,4 \times 10^5$	Não apresentou crescimento	99,90

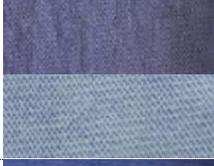
Fonte: Da autora (2019).

A diminuição da concentração de 5,0 para 0,5 g/L do antimicrobiano nos tecidos não levou a um efeito antimicrobiano menos eficiente, indicando que a menor concentração já seria suficiente para se obter um resultado antimicrobiano satisfatório. Também foi observado que não houve diferença entre o efeito bactericida do SiQuat C12, SiQuat C18 e BAC, provavelmente devido a sobredosagem utilizada. A amostra BAC 0,5 g/L apresentou um crescimento menor que 10 UFC/mL, resultado que pode ser considerado dentro do erro de análise como crescimento insignificante segundo a norma AATCC 100.

Para verificar o desprendimento do antimicrobiano nos tecidos funcionalizados e comprovadamente eficientes no combate a bactérias, estes foram avaliados

colorimetricamente antes e após cinco ciclos de lavagem em uma máquina lava-roupas convencional para verificar quais tecidos apresentaram lixiviação do antimicrobiano e, portanto, precisariam de uma nova análise de performance bactericida após as lavagens. Os resultados colorimétricos desses tecidos se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores colorimétricos e fotos das amostras de tecido tratados com 0,5 e 5,0 g/L dos aditivos SiQuat C12, SiQuat C18 e BAC após 0 e 5 ciclos de lavagens.

	L*	a*	b*	ΔE^*ab^{10}	K/S	Aparência
SiQuat C12 0,5 g/L	65,69	0,73	-19,08	6,78	1,14	
0 ciclos						
5 ciclos	67,99	-2,11	-13,36		0,91	
SiQuat C12 5,0 g/L	54,69	3,97	-35,80	10,88	3,68	
0 ciclos						
5 ciclos	53,19	-1,24	-26,37		3,66	
SiQuat C18 0,5 g/L	64,46	-5,16	-11,12	5,96	1,41	
0 ciclos						
5 ciclos	70,31	-4,05	-11,44		0,86	
SiQuat C18 5,0 g/L	49,88	6,63	-38,48	10,85	5,29	
0 ciclos						
5 ciclos	49,00	1,15	-29,15		4,89	
BAC 0,5 g/L	68,32	-2,02	-16,19	8,68	1,01	
0 ciclos						
5 ciclos	74,09	-3,62	-9,90		0,58	
BAC 5,0 g/L	60,46	-1,39	-28,87	13,75	2,35	
0 ciclos						
5 ciclos	63,77	-2,55	-15,58		1,34	

Fonte: Da autora (2019).

Os valores de ΔE^*ab muito maiores do que 5,0 apresentados na Tabela 10 demonstram que todas as amostras avaliadas apresentaram diferença de cor expressiva após passarem por cinco ciclos de lavagem. Tal diferença é facilmente notada a olho nu nas

¹⁰ O ΔE^*ab foi calculado utilizando-se como valor de referência a amostra sem lavagem para cada concentração e antimicrobiano.

imagens da última coluna da Tabela 10. De modo geral, as amostras ficaram mais claras, mais esverdeadas e menos azuladas, indicando a lixiviação de BPB após as lavagens.

A diminuição dos valores de K/S em todas as medidas após as lavagens também acusa uma menor concentração de corante nos tecidos avaliados, apontando uma quantidade menor de antimicrobiano neles.

Maiores valores de ΔE^*_{ab} nas amostras BAC 0,5 g/L e 5,0 g/L do que com SiQuat C12 e SiQuat C18 nas mesmas concentrações são indício de que o antimicrobiano BAC foi mais lixiviado dos tecidos do que as moléculas de SiQuat, que é o resultado esperado devido a sua estrutura molecular.

Segundo a análise colorimétrica, todos os tecidos apresentaram alguma lixiviação do antimicrobiano, portanto todos foram submetidos a uma nova rodada de análise microbiológica após cinco ciclos de lavagem. O resultado do ensaio de redução bacteriana encontra-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultado da redução bacteriana de *S. aureus* ATCC 6538 após 24 horas de contato com os tecidos funcionalizados com os aditivos SiQuat C12, SiQuat C18 e BAC após 0 e 5 ciclos de lavagem, e o tecido controle.

Aditivo	Contagem bacteriana t_0 (UFC/mL)	Redução bacteriana 0 lavagens (%)	Redução bacteriana 5 lavagens (%)
Controle	1,2 x 10 ⁵	0	0
SiQuat C12 0,5 g/L	1,3 x 10 ⁵	99,99	94,38
SiQuat C18 0,5 g/L	1,3 x 10 ⁵	99,99	99,99
BAC 0,5 g/L	1,3 x 10 ⁵	99,99	99,99
SiQuat C12 5,0 g/L	1,2 x 10 ⁵	99,99	99,99
SiQuat C18 5,0 g/L	1,2 x 10 ⁵	99,99	99,99
BAC 5,0 g/L	1,2 x 10 ⁵	99,90	99,99

Fonte: Da autora (2019).

Assim como nos resultados sem lavagem, observou-se que mesmo após os cinco ciclos as amostras funcionalizadas com os antimicrobianos a 5,0 g/L apresentaram redução bacteriana de 99,99%, mesmo que a avaliação colorimétrica tenha indicado lixiviação dos

aditivos. Este resultado comprova que a concentração de 5,0 g/L é uma superdosagem de antimicrobiano.

Ao se analisar os valores de ΔE^*_{ab} , K/S e redução bacteriana em conjunto, nota-se que os tecidos funcionalizados com SiQuat C12 e SiQuat C18 a 5,0 g/L perderam pouco BPB em relação ao BAC, concluindo-se que, o aditivo BAC está sendo lixiviado do tecido ao longo das lavagens, porém cinco ciclos não foram suficientes para reduzir sua concentração a ponto de não ser mais efetiva contra a mesma concentração de bactérias.

Na concentração de 0,5 g/L, o tecido funcionalizado com SiQuat C12 apresentou uma pequena queda de performance em relação ao ensaio inicial sem lavagens, com redução bacteriana de 94,38%. Já os tecidos SiQuat C18 e BAC na mesma concentração permaneceram apontando 99,99% de redução bacteriana.

A performance de BAC superior à de SiQuat C12 pode ser justificada pela quantidade de teor ativo nos antimicrobianos. O produto final da síntese A1 apresenta 53,9% de material antimicrobiano, enquanto que o BAC contém 80% de ativo em sua composição. Dessa forma, apesar de terem sido aplicados na mesma concentração o produto BAC possui mais ativo com capacidade antimicrobiana do que o SiQuat C12. Assim, mesmo tendo lixiviado mais do tecido do que o aditivo SiQuat C12, como indicado pela análise colorimétrica da Tabela 10, ainda se encontra em quantidade suficiente para apresentar total redução bacteriana. Seria necessário realizar mais lavagens para avaliar a partir de qual ciclo o BAC apresenta diferença em relação aos SiQuats.

Ao se comparar SiQuat C12 e SiQuat C18, a molécula SiQuat C18 apresentou efeito antimicrobiano superior, mesmo apresentando quantidade de teor ativo parecidas em suas composições (53,9% e 57,1%) e lixiviação similar (ΔE^*_{ab} apresentados na Tabela 10). Este resultado coincide com os dados reunidos por Makvandi (2018) e Jiao (2017), com seus respectivos colaboradores, em suas revisões sobre o assunto. Segundo os autores, o tamanho da cadeia influencia no efeito antimicrobiano de compostos amino-quaternários, e cadeias com 16 e 18 carbonos tendem a ser mais eficazes no combate a microrganismos do que cadeias menores, principalmente de 10 e 12 carbonos. Este comportamento é associado ao aumento da lipofilicidade da cadeia alifática do antimicrobiano, o que facilita a sua permeação na membrana celular das bactérias, composta principalmente por fosfolipídios, e leva ao rompimento da célula (JIAO *et al.*, 2017; MAKVANDI *et al.*, 2018).

Assim, neste trabalho foi possível mostrar a eficiência de um novo processo para a produção de antimicrobianos silano-quaternários, bem como a síntese do SiQuat com cadeia

de 12 carbonos, não explorada comercialmente. O novo processo é mais ecológico por apresentar um custo energético menor devido a diminuição do tempo de reação comparado ao processo patenteado por Roth (1971) e não utilizar solventes tóxicos. Os antimicrobianos sintetizadas apresentaram boa eficácia antimicrobiana, comparada a compostos amino-quaternários comercialmente disponíveis.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este estudo tinha como objetivo a substituição do solvente 2-metoxietanol na síntese de compostos silano-quaternários e avaliar como a polaridade dos solventes e a estrutura molecular dos reagentes influenciam na conversão da reação ao longo do tempo e a atividade antimicrobiana dos produtos silano-quaternários quando aplicados em tecidos de algodão.

Ao se realizar este estudo foi possível concluir que:

- O uso de solventes mais polares levou a uma maior conversão das reações;
- O aumento do tamanho da cadeia alifática da amina de 12 para 18 carbonos não alterou a velocidade da reação, mas a alteração do grupo alcóxi do reagente silano sim, possivelmente devido a diminuição da eletrofilicidade do CES em comparação ao CMS, sendo a reação com o segundo mais rápida;
- Os melhores resultados experimentais foram obtidos utilizando-se o solvente B com $\Delta\varepsilon = 0,61$ na proporção 30% em massa combinado com o CMS, não sendo influenciado pela amina utilizada;
- A técnica colorimétrica pode ser utilizada para caracterizar tecidos funcionalizados em diferentes concentrações de sais quaternários, sendo possível identificar a lixiviação dos quaternários após lavagens através da análise dos parâmetros colorimétricos ΔE^*_{ab} e K/S;
- Os ensaios colorimétricos apontaram que BAC apresentou maior lixiviação dos tecidos do que SiQuat C12 e SiQuat C18;
- A concentração de 5,0 g/L foi uma sobredosagem para os antimicrobianos avaliados, apresentando 99,99% de redução bacteriano mesmo após cinco ciclos de lavagem;
- As reduções bacterianas acima 90% de todos os antimicrobianos testados na concentração de 0,5 g/L comprovaram que esta quantidade foi suficiente no beneficiamento de tecidos para apresentar efeito antimicrobiano após 5 ciclos de lavagem;
- O composto SiQuat C18 foi levemente mais eficiente do que o SiQuat C12 no combate aos microrganismos, resultado similar a estudos já reportados na literatura.

O processo produtivo desenvolvido neste trabalho traz benefícios ambientais ao não utilizar o solvente tóxico 2-metoxietanol e proporcionar uma rota sintética que permite a conversão quase completa do produto silano-quaternário, reduzindo, no mínimo, oito horas de uso de calor em relação ao processo inicialmente patenteado. A substituição do solvente também possibilitou uma alta conversão do ativo antimicrobiano, excluindo a necessidade de etapas de purificação e concentração. Por fim, a síntese foi realizada com 100% de aproveitamento, ou seja, sem formação de nenhum resíduo ou subproduto.

Este trabalho possibilitou o desenvolvimento de um produto antimicrobiano para utilização em têxteis com o objetivo de aumentar sua resistência frente ao ataque

microbiológico. A aplicação de aditivos antimicrobianos em tecidos pode contribuir para o aumento da sua vida útil, uma vez que diminui o desgaste das fibras causado pelo ataque microbiano. Pode também aumentar a sensação de bem-estar do usuário ao reduzir a geração de mau odor causado pela degradação bacteriana do suor e impactar diretamente no consumo de água direcionado para lavagem de roupas, uma vez que tecidos que não apresentam mau cheiro tem menos necessidade de lavagem. Além disso, a utilização de antimicrobianos em jalecos, lençóis e toalhas pode auxiliar na diminuição de infecções e contaminações cruzadas em clínicas e hospitais através da eliminação das bactérias patogênicas presentes nestes ambientes.

Por fim, o resultado desta pesquisa foi premiado pela ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química, com o prêmio Kurt Politzer de Tecnologia 2019 na categoria Inovação em Processo Industrial sob o título “Substituição de solventes tóxicos e diminuição do consumo energético no processo produtivo de antimicrobianos para a indústria têxtil”, comprovando o potencial deste desenvolvimento para a inovação da indústria nacional.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O aprimoramento bem-sucedido do processo de produção do antimicrobiano silano-quaternário e sua aplicação em tecidos de algodão para a eliminação da bactéria *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 abrem caminho para novos estudos a serem realizados nesta área que está em evolução. Algumas sugestões de próximos estudos incluem:

- Avaliar o efeito antimicrobiano dos SiQuat C12 e SiQuat C18 frente a outras bactérias patogênicas, como *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* e *Salmonella enterica*;
- Verificar a atividade antifúngica do produto desenvolvido contra *Aspergillus brasiliensis* e *Trichoderma virens* para avaliar a proteção contra mofo e bolores;
- Aplicar o antimicrobiano em outros tecidos como poliéster, poliamida e lã para verificar a sua fixação e eficácia antimicrobiana;
- Submeter os tecidos funcionalizados com antimicrobianos a ciclos de lavagem superiores a 30 e seguindo normas técnicas como a ABNT NBR ISO 105-C06: 2010;
- Realizar estudos de toxicologia e biodegradabilidade do produto para determinação da sua classificação GHS;
- Verificar a aplicabilidade do antimicrobiano desenvolvido em outros substratos, como tintas, vernizes, resinas, polímeros, e vidros, entre diversas outras.

REFERÊNCIAS

- AATCC. **TM100-TM 100 Test Method for Antibacterial Finishes on Textile Materials**. North Carolina, 2012.
- ABIT. **Perfil do Setor**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 4 ago. 2019.
- ABIT; CNI. **O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade**. Brasília: CNI, 2017.
- ABNT. **ABNT NBR 13218: Material têxtil - Determinação da solidez de cor ao alveamento com peróxido**. Rio de Janeiro, 1994.
- ALIHOSSEINI, F.; SUN, G. **Antibacterial colorants for textiles**. Davis: Woodhead Publishing Limited, 2011.
- ANDREJA, R.; ZORAN, S.; ANDREJ, C. Designing the functional garments for people with physical disabilities or kyphosis by using computer simulation techniques. **Industria Textila**, v. 70, n. 02, p. 182–191, 2019.
- BRUICE, P. Substitution Reactions of Alkyl Halides. In: **Organic Chemistry**. 4th. ed. New Jersey: Perarson, 2004. p. 360–399.
- BUFFET-BATAILLON, S. *et al.* Emergence of resistance to antibacterial agents: The role of quaternary ammonium compounds - A critical review. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 39, p. 387–389, 2012.
- BYRNE, C. Technical textiles market – an overview. In: BYRNE, C. (Ed.). **Handbook of Technical Textiles**. 1st. ed. Manchester: Woodhead Publishing Ltd, 2000. p. 1–23.
- BYRNE, F. P. *et al.* Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. **Sustainable Chemical Processes**, v. 4, n. 7, p. 1–24, 2016.
- CHENG, L. *et al.* Antibacterial amorphous calcium phosphate nanocomposites with a quaternary ammonium dimethacrylate and silver nanoparticles. **Dental Materials**, v. 28, p. 561–572, 2012.
- CLAYDEN, J. *et al.* Nucleophilic substitution at saturated carbon. In: **Organic Chemistry**. 1st. ed. Oxford: Oxford University Press, 2000. p. 405–443.
- DANGUI, A. Z. *et al.* Preferential solvation bromophenol blue in water-alcohol binary mixture. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 203, p. 333–341, 2018.
- ELENA, P.; MIRI, K. Formation of contact active antimicrobial surfaces by covalent grafting of quaternary ammonium compounds. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 169, p. 195–205, 2018.

GIANNINI, V.; IACOBUCCI, D.; PERUGINI, F. Local variety and innovation performance in the EU textile and clothing industry. **Economics of Innovation and New Technology**, v. 28, n. 8, p. 841–857, 2019.

GIRI, S. *et al.* The mechanism of Menshutkin reaction in gas and solvent phases from the perspective of reaction electronic flux. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, n. 9, p. 1–9, 2014.

GUPTAA, D. Functional clothing- definition and classification. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 36, n. 4, p. 312–326, 2011.

HENDERSON, R. K. *et al.* Expanding GSK's solvent selection guide - Embedding sustainability into solvent selection starting at medicinal chemistry. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 854–862, 2011.

INAYAT-HUSSAIN, S. H. *et al.* Prioritization of reproductive toxicants in unconventional oil and gas operations using a multi-country regulatory data-driven hazard assessment. **Environment International**, v. 117, p. 348–358, 2018.

JAMES, A. G. *et al.* Microbiological and biochemical origins of human axillary odour. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 83, n. 3, p. 527–540, 2013.

JANUSZEWSKI, R. *et al.* Transition metal-catalyzed hydrosilylation of polybutadiene – The effect of substituents at silicon on efficiency of silylfunctionalization process. **Journal of Catalysis**, v. 371, p. 27–34, 2019.

JIAO, Y. *et al.* Quaternary ammonium-based biomedical materials: State-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 53–90, 2017.

KRUSE, J. A. Methanol and Ethylene Glycol Intoxication. **Critical Care Clinics**, v. 28, n. 4, p. 661–711, 2012.

KUMAR, M. *et al.* 5-methyl Furfural Reduces the Production of Malodors by Inhibiting Sodium L-lactate Fermentation of Staphylococcus epidermidis: Implication for Deodorants Targeting the Fermenting Skin Microbiome. **Microorganisms**, v. 7, n. 8, p. 239, 2019.

KUMAR, P. S.; PAVITHRA, K. G. Water and Textiles. In: MUTHU, S. (Ed.). **Water in Textiles and Fashion**. 1st. ed. Chennai: Elsevier Ltd., 2019. p. 21–40.

LAM, T. H. *et al.* Understanding the microbial basis of body odor in pre-pubescent children and teenagers. **Microbiome**, v. 6, n. 1, p. 1–14, 2018.

LAMBA, N. M. *et al.* Evaluation of antimicrobial-treated fabric properties. **AATCC Journal of Research**, v. 4, n. 1, p. 14–21, 2017.

LI, F. *et al.* Effect of charge density of bonding agent containing a new quaternary ammonium methacrylate on antibacterial and bonding properties. **Dental Materials**, v. 30, p. 433–441, 2014.

LIDE, D. R.; BAYSINGER, G. Laboratory solvents and other liquid reagents. In: **CRC**

Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 15.16-15.25.

LUDWIG, J. H.; OHLHAUSEN, H. **Solvent-free organosilane quaternary ammonium compositions, method of making and use.** US8735618. USA: United States Patent Office, 2014.

MAKVANDI, P. *et al.* Antibacterial quaternary ammonium compounds in dental materials: A systematic review. **Dental Materials**, v. 34, p. 851–867, 2018.

MARKETSANDMARKETS. **Antimicrobial Textile Market Global Forecast to 2024.** Pune: MarketsAndMarkets TM, 2019.

MCDONALD, R. (ED.). **Colour Physics for Industry.** 2nd. ed. Bradford: Society of Dyers and Colourists, 1997.

MCMURRY, J. Reactions of Alkyl Halides: Nucleophilic Substitutions and Eliminations. In: **Organic Chemistry.** 7th. ed. Belmont: Thomson Higher Education, 2008. p. 359–407.

MICROBAN. **Bromophenol Blue Test Method Demo for AEGIS treated fabrics.** Estados Unidos. MICROBAN, 2019. Disponível em: <<https://www.microban.com/blog/bpb-testing-available-for-aegis>>

MOKRZYCKI, W. S.; TATOL, M. **Color difference Delta E - A survey.** Olsztyn: Faculty of Mathematics and Informatics, University of Warmia and Mazury, 2012.

ROTH, C. A. **Method of lubricating siliceous materials.** US3560385A. USA: United States Patent Office, 1971.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Proton NMR Spectrometry. In: **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 7th. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p. 127–203.

SMITH, S. The global textile market size is projected to reach at USD 1.23 trillion by 2025 expanding at a CAGR of 4.24%. **PR Newswire**, 17 abr. 2019.

SONG, L.; BANEY, R. H. Antibacterial evaluation of cotton textile treated by trialkoxysilane compounds with antimicrobial moiety. **Textile Research Journal**, v. 81, n. 5, p. 504–511, 2010.

ŠTULAR, D. *et al.* Tailoring of temperature- and pH-responsive cotton fabric with antimicrobial activity: Effect of the concentration of a bio-barrier-forming agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 677–687, 2017a.

ŠTULAR, D. *et al.* Combining polyNiPAAm/chitosan microgel and bio-barrier polysiloxane matrix to create smart cotton fabric with responsive moisture management and antibacterial properties: influence of the application process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 83, p. 19–34, 2017b.

TOMŠIČ, B. *et al.* Characterisation and functional properties of antimicrobial bio-barriers formed by natural fibres. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 122, p. 72–78, 2014.

UNANGO, F. J.; RAMASAMY, K. M. A Review on the Investigation of Biologically Active Natural Compounds on Cotton Fabrics as an Antibacterial Textile Finishing. **International Research Journal of Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 49–55, 2019.

VIK, M. **Colorimetry in Textile Industry**. 1st. ed. Liberec: VÚTS, a.s., 2017.

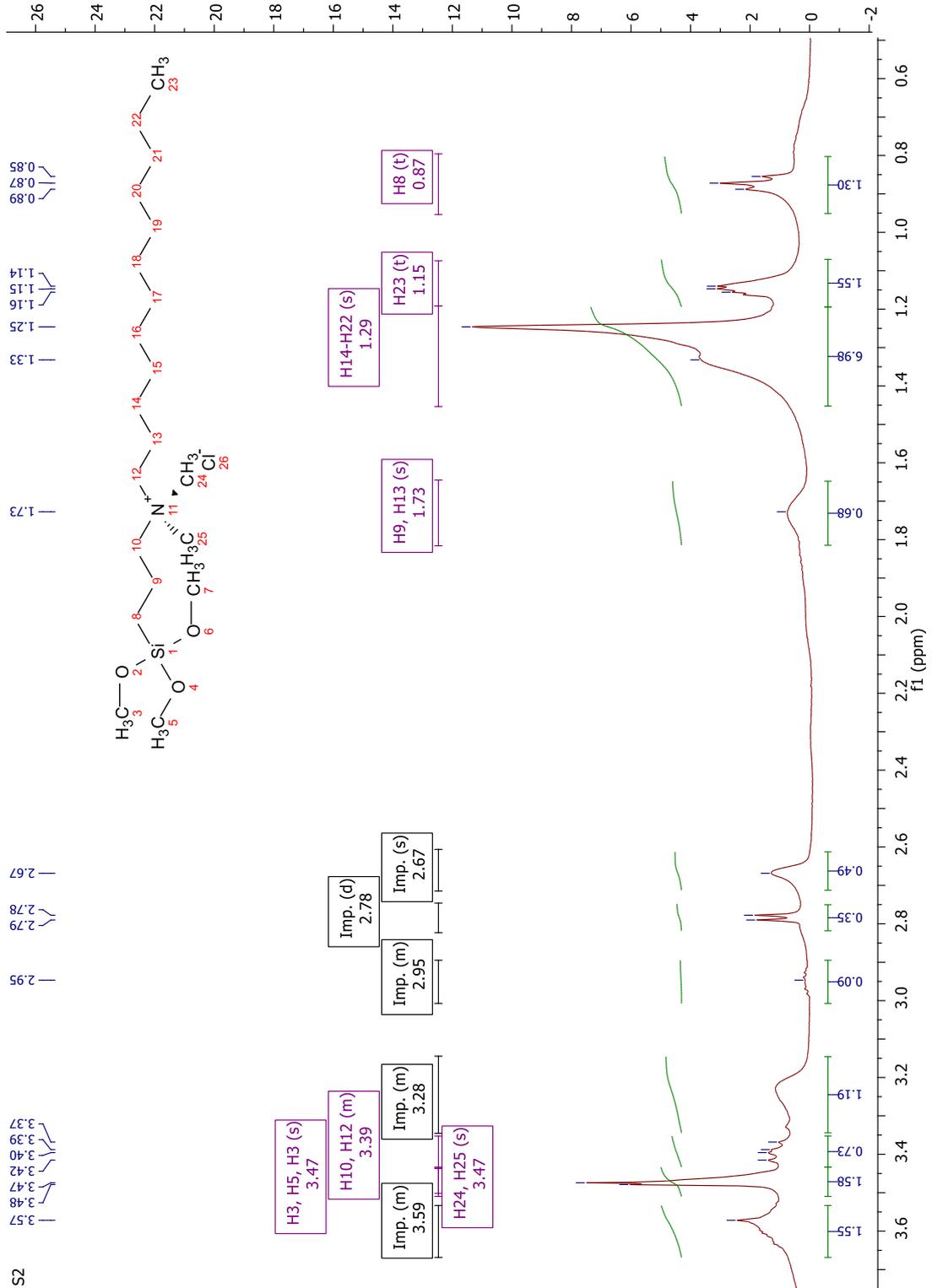
XIE, Y. *et al.* Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, p. 806–819, 2010.

ZHANG, C. *et al.* Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. **Science of The Total Environment**, v. 518–519, p. 352–362, jun. 2015.

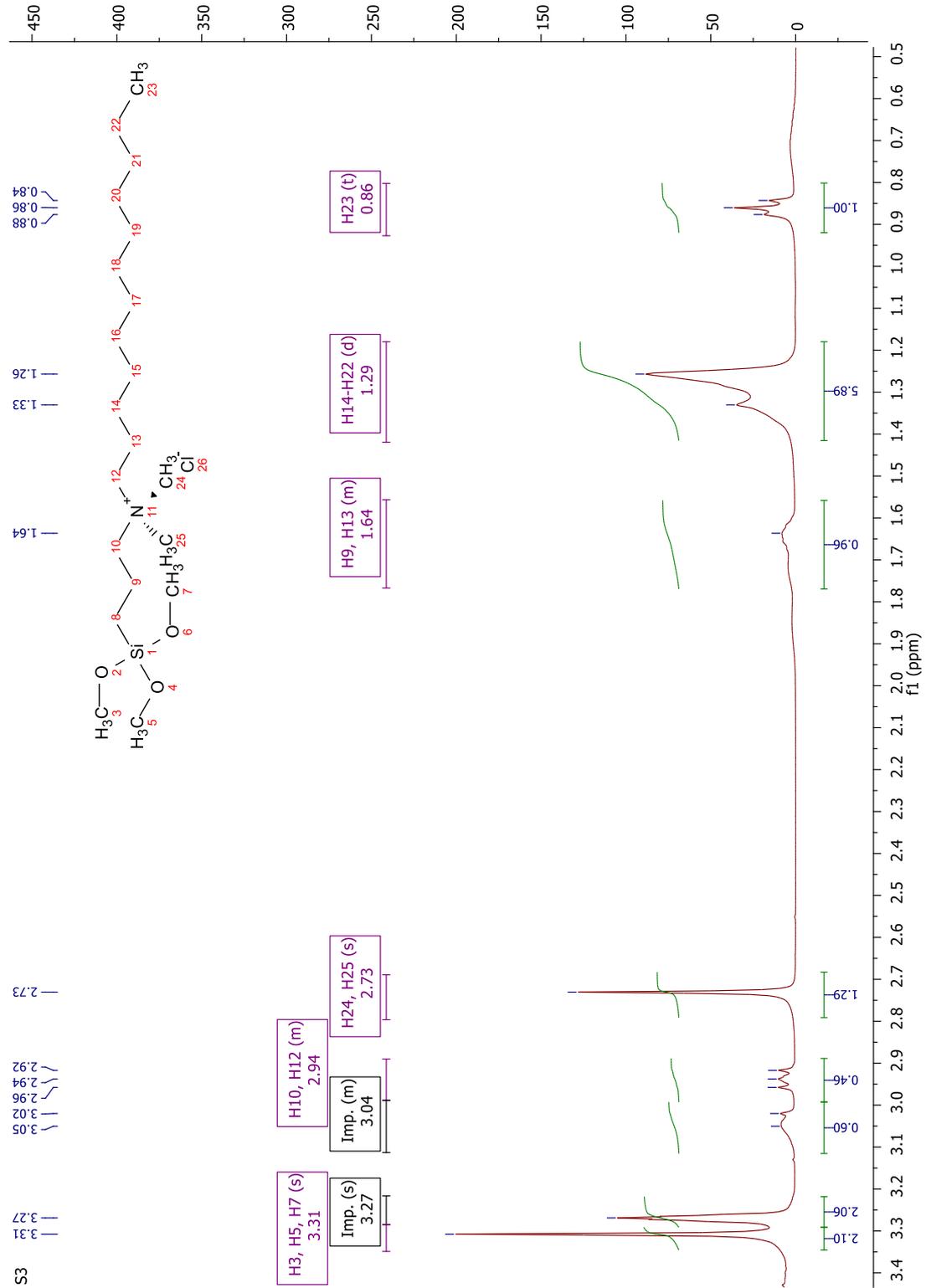
ZION MARKET RESEARCH. Global Textile Market Will Reach USD 1,207 Billion By 2025: Zion Market Research. **GlobeNewswire**, 2 maio 2019.

APÊNDICE A – Espectros de ^1H -RMN

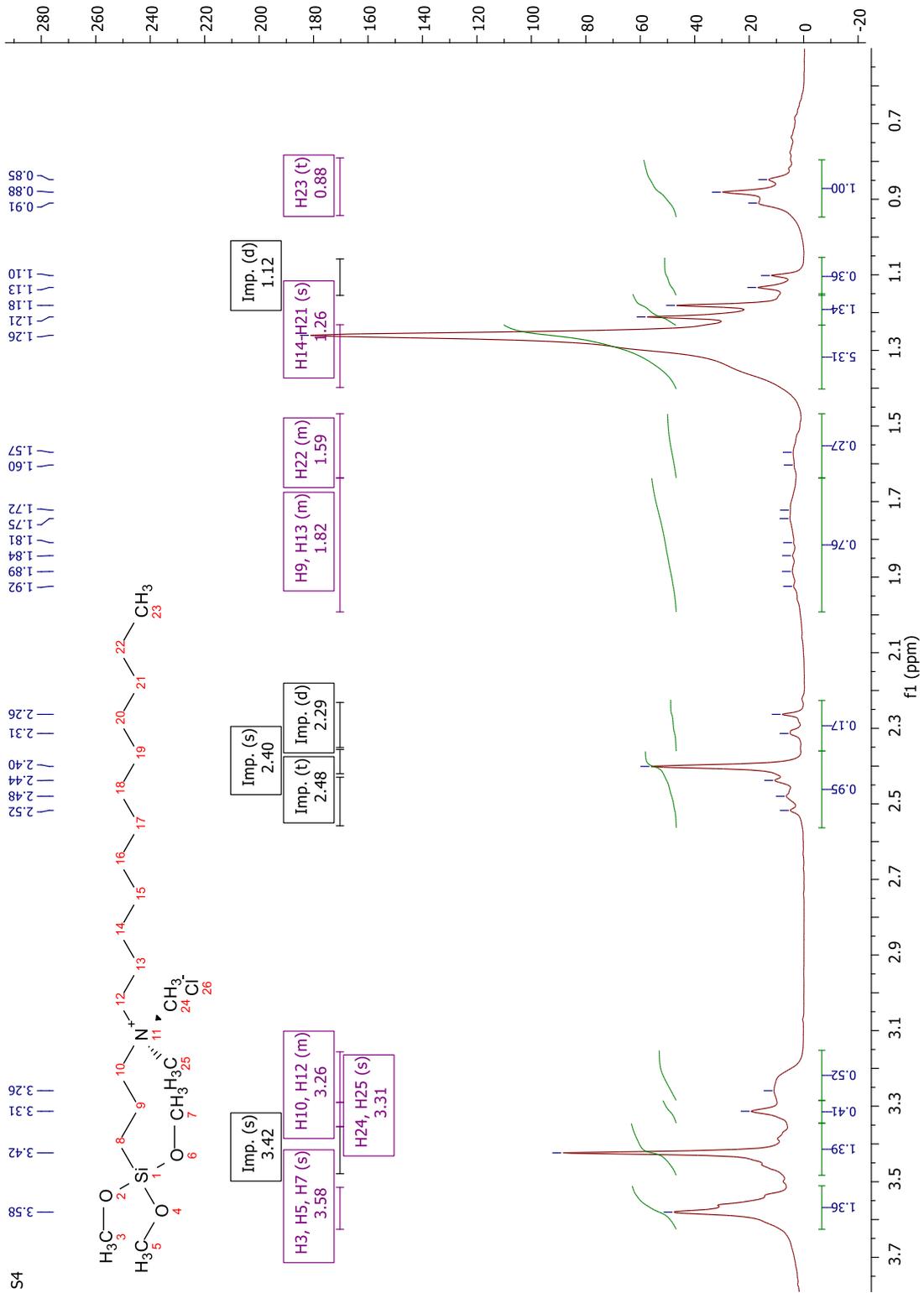
Figura 25 - Espectro de ^1H -RMN da síntese S2.



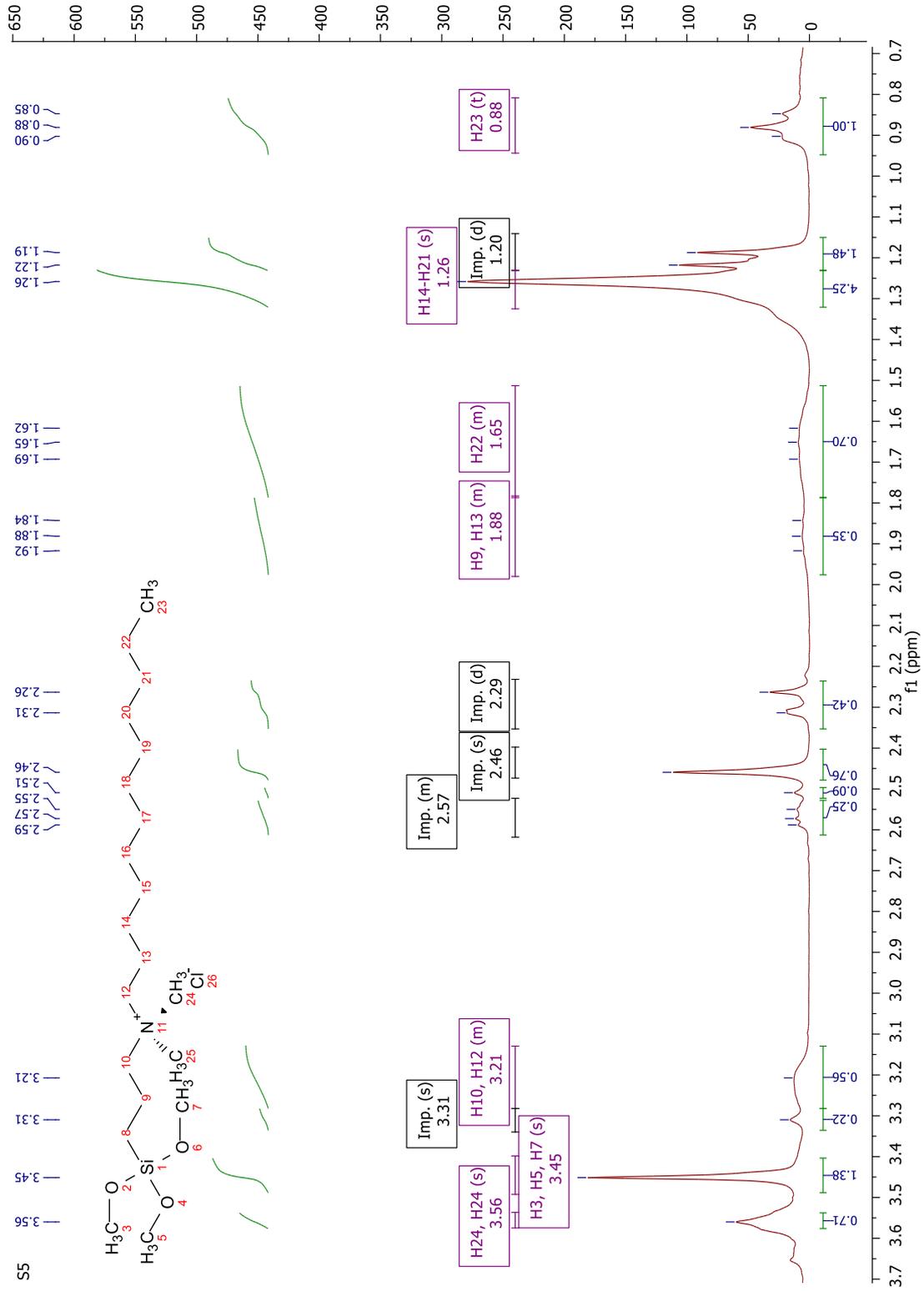
Fonte: Da autora (2019).

Figura 26 - Espectro de H¹-RMN da síntese S3.

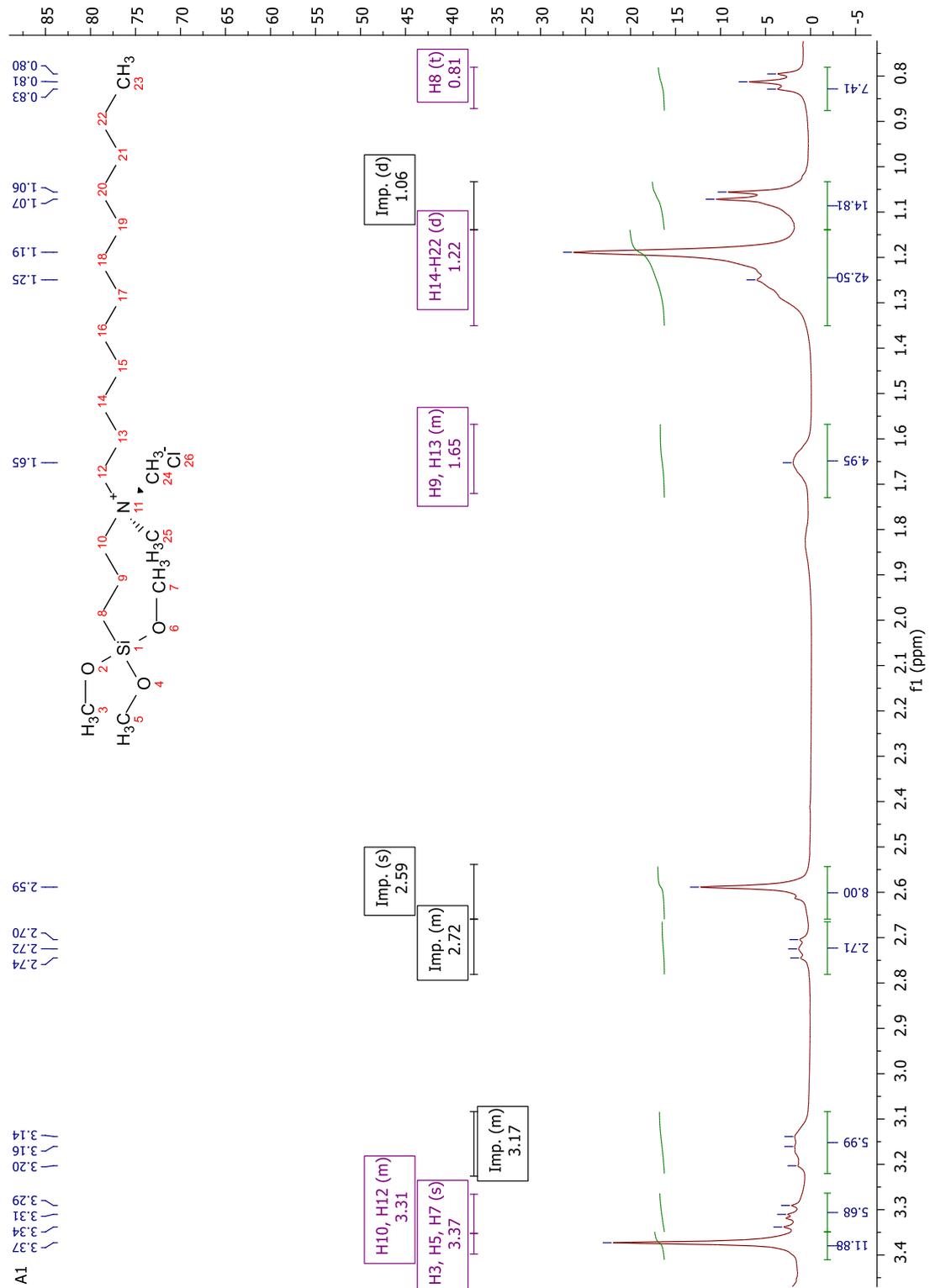
Fonte: Da autora (2019).

Figura 27 - Espectro de ^1H -RMN da síntese S4.

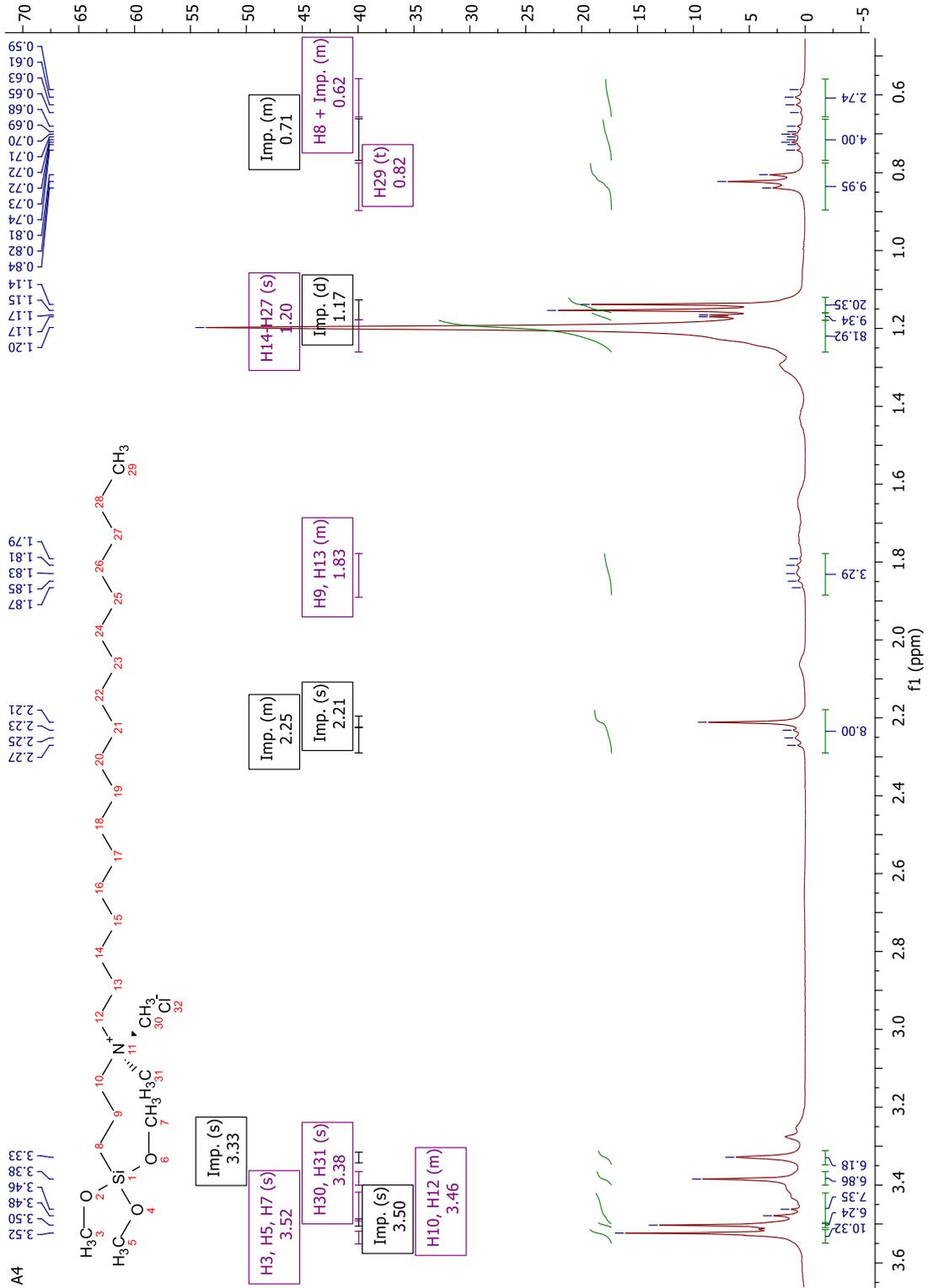
Fonte: Da autora (2019).

Figura 28 - Espectro de H¹-RMN da síntese S5.

Fonte: Da autora (2019).

Figura 29 - Espectro de H¹-RMN da síntese A1.

Fonte: Da autora (2019).

Figura 30 - Espectro de ^1H -RMN da síntese A4.

Fonte: Da autora (2019).