



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Síntesis y caracterización de MOFs anclados sobre telas de algodón con posibles aplicaciones antibacteriales**

**Cristian Andrés Cano Benítez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá D.C., Colombia

2016



# **Síntesis y caracterización de MOFs anclados sobre telas de algodón con posibles aplicaciones antibacteriales**

**Cristian Andrés Cano Benítez**

Tesis o trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias - Química**

Director:

César Augusto Sierra Ávila, Ph.D.

Línea de Investigación:

Aplicaciones de redes metal-orgánicas (MOFs)

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Macromoléculas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá D.C., Colombia

2016







*“Decían que ya no volvía, mis panas. Y ahora miren, y tranquilo”. **Hector Lavoe**, primera presentación en Noche de Gala, Puerto Rico, 1983. Canción: El Sabio.*





## Agradecimientos

A Dios primeramente, por guiarme durante la vida y siempre estar ahí en todo momento; permitiendo lograr todas mis metas, sueños e ideas, una de ellas lograr obtener mi primer título de posgrado.

A mis padres porque durante toda su vida ha aportado lo que son y lo que tienen para que este redactor logre sus objetivos y pueda seguir soñando con más. Puesto que solo ellos saben de primera mano todos mis dilemas, dudas y alegrías, que he vivido durante mi trayectoria profesional.

A mi familia ya que rodean mi vida diaria y por ende de múltiples maneras influyeron en muchas decisiones que tuve que tomar durante este estudio: tíos, primos y otros parientes.

A Luis Darío, gracias mijin por su amistad, cosa que reitero nuevamente. Todas aquellas discusiones y risas me ayudaron a sobrellevar mejor la vida, conocer mucho más del deporte, aprender de sistemas y política, jajaja, en fin. Gracias Don José, por que como es "Don José". Saludos a su familia por acogerme como uno más.

A salsUN, esta familia de fundamento salsero, a la cual estuve vinculado formalmente por un par de años, a través de la cual inicié esa exploración hacia la danza y otras artes, que me permitió conocer una inmensa diversidad de personas y experiencias que de lo contrario nunca hubiera vivido.

A Mauro, uy parece, trataré de ser breve. Hemos vivido tantas y tantas experiencias en estos casi 5 años que me tocaría redactarle como un capítulo, jeje. Le agradezco a Dios y a salsUN por haberlo conocido, usted es un BACAN, pocas personas como usted están en mi top 5 de mis mejores amigos. A pesar de que en este último año hemos estado muy ocupados ambos en asuntos personales, siempre recordare todos y cada una de las vivencias: viajes de mochila, historias, locuras y muuuuuucha salsa. Un inmenso abrazo, mi hermano salsero. Buen viento y buena vibra.

A Sandra, por haber sido mi maestra personal de salsa y que al inicio de este viaje llamado maestría, me acompañó en muchas aventuras dancísticas. Aprendí de una muy buena maestra. Éxitos.

A María, la picarona. Gracias por tantas experiencias, alegrías, momentos y sonrisas. Se vivieron cosas muy bonitas. Recuerdo de ti, ese coraje y las ganas de soñar despierta, de luchar siempre por lo que se quiere y de expresar lo que se siente. Un abrazo bien grande y que mucha felicidad te llegue como has querido, “pajareando”.

A Carolina, gracias por siempre creer en mí potencial para lograr este proyecto, hecho que siempre me lo hiciste saber cuándo nos encontrábamos.

A Geraldine, por todas esas historias, momentos salsUN y no salsUN vividos, muchas enseñanzas, mucho aprendizaje de la vida, risas, juegos y planes. Siempre me acuerdo de ti y te llevo ahí...., no olvido. Naturalmente a la fraternidad del P.A.N.: Mauricio, Geraldine, Lorena y “La negra”. Todos ustedes me hicieron pasar excelentes momentos, bajjjjj cocodrilesco, qué más da, el tiempo pasa y quedan estos muy gratos recuerdos. Ahora sí vamos directo-directo pal’ grado, jejeje.

A Laura, gracias por esa grande y bonita amistad que tenemos, muy fuerte por cierto. A pesar que tuvimos algún imprevisto, se superó y ahora estamos muy bien. Gracias a Dios te conocí a través del “nene”, jajaja, ese chiquitín jodido, eres una gran persona porque me pones a ver las cosas desde lo social y eso me encanta, viste cómo evolucioné durante este tiempo y lo logré. Ojalá pronto logres tu gran proyecto para celebrarlo. Sé que serás una excelente profesional para esta sociedad, transmite todo lo que sabes, un abrazote.

A Lorena, por tu sinceridad, amistad, respeto, confianza, conocimientos y consejos profesionales. Adicionalmente, a tu hermana Laura, la “Colombo-Coreana”, una persona muy grande, muy amable, se les extraña por acá, vuelvan algún día. Saludos a Chon Chol, jajaja.

A Estefanía, porque conocerte fue como un sueño, simplemente pasó y alegraste muchos momentos de mi vida; momentos que siempre recordaré. Tienes una gran energía que contagia y además te luces en escena, jajaja, excelente. Felicidades en tu vida y sigue cosechando triunfos por donde vayas.

A Harold, el disque pequeño saltamontes, jajaja, se autodenomina “el negro”, yo lo dejo. Amigo, durante estos años hemos siempre fortalecido este vínculo que partió desde la química y ahora va hasta lo demasiado personal. Gracias por todos esos consejos invaluable y experiencias de vida. Nunca lo olvido y ojalá pueda estar para su grado, un abrazo bien fuerte.

A Alejandro, compadre tantas vivencias universitarias desde el pregrado hasta el día de hoy que han dirigido nuestro camino profesional. Gracias por todo su conocimiento y experiencia que ha compartido conmigo, es una persona muy respetable y confiable. Ojalá podamos seguir departiendo aun cuando tal vez estemos lejos, nunca perder el contacto.

A Claudia, disque muy juiciosa y callada en el laboratorio, jajaja, si claro. Muchas gracias por toda tu colaboración en esos momentos difíciles de mi tesis ya que fueron cruciales para poder lograr este objetivo. Admiro el gusto que tienes por tu quehacer laboral, eres una persona muy agradable que ojalá pueda seguir contactando siempre durante mi vida. Muchos éxitos.

A la Universidad Nacional de Colombia, por ser mi alma mater; aquella que alguna vez me dió la oportunidad de forjar mi carrera profesional y me abrió la puerta a ese universo llamado “conocimiento”. Situación que de la mano, me llevó a otros universos paralelos como lo son: las artes, la sociedad y los valores. Siempre UN.

Al profesor César Sierra por haberme dado la oportunidad de pertenecer y seguir forjando mi profesión en su grupo de investigación, en donde a pesar de los inconvenientes que hemos tenido, se han logrado superar las diferencias en pro de los buenos resultados que se obtuvieron durante el curso de este proyecto.

A mis compañeros del *Grupo de investigación en Macromoléculas* por todas sus acotaciones y recomendaciones durante mi participación dentro del grupo. Especialmente a los más cercanos: Karen, Lorena y Camilo.

Al viejo Jhoston, no necesito probar su amistad. Simplemente compartimos diversas ideas y logros profesionales, lo cual no indica que no nos podamos echar un par de “polas” de vez en cuando, gracias por todas esas charlas y risas, el mero “perrazaso”. Un gran abrazo.

A la gente del “Champion”, compadres de lucha por la actividad física y la disciplina, todos y cada uno con los que he: compartido, hablado, reído y entrenado. Personas que me han sacado de la rutina y de alguna manera han alegrado todo este tiempo.

Al Fabiancho, el mero “Powell”, solo fondo y trote, un abrazo pelao’ por todo lo compartido y departido, todas esas recomendaciones para mejorar la condición y la actividad física. Así es que me gusta verlo, concentrado y logrando sus objetivos.

A don chepe, mi viejo, un gran saludo y abrazo; gracias por tantas y tantas tardes de risa, historias, cuentos, anécdotas y experiencias de vida que usted me ha compartido. Ya han pasado varios años y ojalá sean muchos más. A pesar de que a muchos les parecería solo carreta lo que hablamos, han sido ejemplares sus enseñanzas y todo lo que me ha compartido, jajaja, ojalá guarde mucha salud para los años venideros y que bacano haberlo conocido.

Al combo Chaplin por haberme alegrado la vida con esas invitaciones a disfrutar de la magia de la danza, por su respeto y amistad. También por haberme mostrado el camino hacia esta nueva felicidad, las aventuras Chaplin-ramonas.

A ti, mi Coco por ser la última en la lista, jajaja, simplemente casi no llegas. Porque considero que has aparecido en el momento justo donde se cierra otro ciclo de mi vida, y ahora harás parte de nuevas decisiones y sueños. Y para intentar resumirlo, diría que finalmente después de tanto trasegar, he podido ver junto a ti, los mágicos colores del arcoíris del amor.

Y para no extenderme aún más, A: Ebrima, Dieguito “el niño”, Juan Camilo “julkito”, Luis Carlos Garzón, Camilo fabra, Jhonatan Ruiz, Álvaro Duarte, Son Salomé, Salsburgo, Quiebracanto, Goce Pagano, Paso latino, Mikel Hurtado, Jorge “Cúcuta”, Diego Andrés, Sebastian Yoan, Alexandra Torres, Felipe Gironza “el tigre”, Ángela García y Paulo Cesar “Paulin o pabluncas”. Por compartir así sea unos minutos de risas, aprendizaje, ejercicio, palabras, consejos y goce.

Simplemente GRACIAS.

Fin.

## Resumen

En este trabajo, se realizó la síntesis del MOF-5 y varios de sus compuestos isoreticulares, empleando derivados monosustituídos de ácido tereftálico (2-aminotereftálico, 2-metilotereftálico, 2-bromotereftálico y 2-nitrotereftálico). Estos compuestos denominados como **MOF-5-R**, se obtuvieron mediante síntesis convencional a condiciones de temperatura y presión ambiente. Su caracterización se llevó a cabo mediante DRXP y FTIR, pudiendo establecer que los MOF que contenían linkers con grupos electrodonores (amino, metilo) fueron menos sensibles a la humedad.

Paralelamente, se realizó un proceso de carboximetilación a una tela de algodón para añadir grupos carboxilato que permitieran el anclaje de cationes Zn(II). Esta tela se empleó para anclar compuestos tipo MOF-5 e isoreticulares, mediante una metodología que se le llamó: ensayo gota. Esta metodología permitió depositar la mayor cantidad de MOF en la tela y además fue la que mejor resistió los ensayos de lavado tipo *soxhlet* con diversos disolventes como DMF, metanol y agua.

Posteriormente, se realizaron ensayos antibacteriales tanto con los MOF-5-R en estado libre como en su estado anclado sobre telas de algodón, frente a *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Donde se obtuvo que estos compuestos tienen un efecto bactericida para ambos microorganismos; aunque mayor para *S. aureus* que para *E. coli*. Adicionalmente, los resultados sugieren que los MOF-5-R con grupos electrodonores tienen mayor efecto sobre *S. Aureus*, mientras que los que poseen grupos electroattractores (bromo, nitro) son más efectivos frente a *E. coli*.

**Palabras clave:** redes metal-orgánicas, anclaje químico, telas de algodón, DRXP, FT-IR, *soxhlet*, carboximetilación de celulosa, efecto bactericida.

## Abstract

In this paper, the synthesis of MOF-5 and several isorecticular compounds were synthesized using monosubstituted derivatives of terephthalic acid: 2-aminoterephthalic, 2-methylterephthalic, 2-bromoterephthalic and 2-nitroterephthalic. These compounds (**MOF-5-R**), were obtained by conventional synthesis at regular atmospheric conditions. The characterization was made by PXRD and FTIR, here it was established that the MOF containing linkers with electron-donating groups (EDG), were less sensitive to environmental moisture. Subsequently, a carboxymethylation process was carried out onto a cotton fabric in order to add carboxylate groups to allow anchoring of Zn (II) cations. This fabric was used to “anchor” MOF-5 and isorecticulars compounds to the cotton fabric through a methodology that was called: *drop test*. This technique was the best method for anchoring higher amounts of MOF and leads to the best results in the *soxhlet* laundry tests (DMF, methanol and water) against MOF leaching from the fabric.

Antibacterial tests were made for MOF-5-R, both in free-state as anchored to the cotton fabric, against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. It was noticed that MOF-5-R both in free-state as anchored onto the fabric present a bactericidal effect for both microorganisms, but with a major effect for *S. aureus* than for *E. coli*. Moreover, it seems that EDG on MOF-5-R has major bactericidal effect for *S. aureus*. Meanwhile, electron withdrawing groups (EWG) seem to have major bactericidal effect for *E. coli*.

**Keywords:** Metal-organic frameworks, chemical anchorage, PXRD, FT-IR, soxhlet, cellulose carboxymethylation, cotton fabrics, bactericidal effect.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>V</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XI</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Síntesis y caracterización de MOF-5 e isoreticulares (en estado libre)</b> .....	<b>19</b>
1.1 Materiales .....	19
1.1.1 Reactivos .....	19
1.1.2 Equipos .....	20
1.2 Síntesis de MOF-5 e isoreticulares .....	20
1.3 Caracterización de MOF-5-R .....	23
1.3.1 Síntesis de MOF-5 .....	23
1.3.2 Síntesis de MOF-5-NH <sub>2</sub> .....	23
1.3.3 Síntesis de MOF-5-CH <sub>3</sub> .....	23
1.3.4 Síntesis de MOF-5-Br.....	23
1.3.5 Síntesis de MOF-5-NO <sub>2</sub> .....	23
1.4 Resultados y discusión .....	24
<b>2. Carboximetilación de telas de algodón</b> .....	<b>39</b>
2.1 Materiales y métodos.....	39
2.1.1 Carboximetilación aniónica .....	39
2.1.2 Determinación del grado de carboximetilación .....	40
2.2 Caracterización de telas: algodón y carboximetilada .....	42
2.2.1 Tela de algodón: .....	42
2.2.2 Tela carboximetilada: .....	42
2.3 Resultados y discusión .....	43
<b>3. Anclaje de MOFs sobre telas de algodón</b> .....	<b>55</b>
3.1 Materiales y métodos.....	55
3.2 Carboximetilación de telas previa al anclaje de MOFs .....	55
3.3 Ensayos preliminares de anclaje químico de MOFs.....	56
3.3.1 Ensayo in-situ .....	57
3.3.2 Ensayo embebido .....	57
3.3.3 Ensayo gota .....	58
3.3.4 Tela-conjunción-MOF-5.....	60

3.4	Síntesis de Tela-MOF-5-R.....	62
3.4.1	Tela-MOF-5 .....	62
3.4.2	Tela-MOF-5-NH <sub>2</sub> .....	62
3.4.3	Tela-MOF-5-CH <sub>3</sub> .....	62
3.4.4	Tela-MOF-5-Br.....	62
3.4.5	Tela-MOF-5-NO <sub>2</sub> .....	62
3.4.6	Tela-Conjunción-MOF-5 .....	63
3.5	Resultados y discusión.....	63
<b>4.</b>	<b>Ensayos químicos de lavado para materiales tipo Tela-MOF-5-R de algodón ..</b>	<b>79</b>
4.1	Materiales y métodos .....	79
4.1.1	Lavados tipo <i>Soxhlet</i> .....	79
4.1.2	Lavados con agitación mecánica / 1000 rpm .....	81
4.2	Resultados y discusión.....	81
<b>5.</b>	<b>Ensayos antibacteriales frente a <i>E. coli</i> y <i>S. aureus</i> .....</b>	<b>89</b>
5.1	Materiales y métodos .....	89
5.1.1	Ensayo de lixiviación para muestras tipo Tela-MOF-5-R.....	90
5.1.2	Ensayos de zonas de inhibición en placa de agar LB para: reactivos, MOF-5-R y Tela-MOF-5-R .....	91
5.1.3	Ensayos de inhibición de crecimiento para muestras tipo Tela-MOF-5-R en medio líquido LB .....	94
5.2	Resultados y discusión.....	95
<b>6.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>107</b>
6.1	Conclusiones.....	107
6.2	Recomendaciones.....	108
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>109</b>



## Lista de figuras

	Pág.
<b>No se encuentran elementos de tabla de ilustraciones.</b>	
Figura i-1: Imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM). A) Poliéster recubierto con 40 ciclos de deposición de MOF-199 <sup>19</sup> . B) Seda recubierta con 2 ciclos de deposición de MOF-199 <sup>20</sup> . C) MOF-5 depositado sobre seda. <sup>21</sup> Adaptado de Khanjani (referencia 21). .....	7
Figura i-2: MOF-199-algodón. A. Imagen por microscopía electrónica de barrido de emisión por campo (FESEM)/ sonda EDX. B. Zona de inhibición de crecimiento de <i>E. coli</i> bajo la tela-MOF. C. Representación gráfica de la actividad bactericida del material. <sup>22-23</sup> Adaptado de da Silva (referencia 22). .....	8
Figura i- 3: Representación estructural del MOF-199 y sus partes. Adaptado de Tranchemontagne (referencia 26). .....	9
Figura i-4: Metodologías de síntesis MOFs: morfología, tamaño y productos finales. Tomado de Stock (referencia 28). .....	12
Figura i-5: Esquema de acción de MOF (Co-TDM) sobre <i>E. coli</i> . a. Ligando: ácido tetrakis [(3,5-dicarboxifenil)oxametil] metanóico. b. Imágenes por TEM de células de <i>E. coli</i> : viables y muertas. Representación esquemática de la interacción <i>E. coli</i> y Co-TDM. Tomado de Zhuang (referencia 46). .....	14
Figura 1-1: Reacción de síntesis de MOF-5. Adaptado de Li (referencia 30).....	21
Figura 1-2: Esquema de síntesis y limpieza de MOF-5-R.....	22
Figura 1-3: Difractograma de rayos X en polvo (DRXP) para los MOF-5-R sintetizados. 27	
Figura 1-4: Algunas características estructurales del MOF-5 interpretadas desde su difractograma (DRXP). <sup>39,38,40</sup> Adaptado de Hafizovic (referencia 37). .....	30
Figura 1-5: Representación gráfica de la estructura del MOF-5 y sus partes. Adaptado de Li (referencia 30). .....	34
Figura 1-6: Espectros infrarrojos (FT-IR) de los MOF-5-R sintetizados. ....	35
Figura 2-1: Proceso de carboximetilación de telas de algodón. ....	40
Figura 2-2: Determinación del grado de carboximetilación de las telas de algodón. ....	41
Figura 2-3: Algunas características del algodón, la celulosa y su proceso de carboximetilación. <sup>62</sup> Adaptado de Tosh (referencia 59). ....	45
Figura 2-4: Algunos modelos superficiales para las fibras de celulosa. <sup>63</sup> Adaptado de Hubbe (referencia 63).....	46

Figura 2-5: Difractogramas de rayos X en polvo (DRXP) para las muestras: tela de algodón y tela carboximetilada. ....	49
Figura 2-6: Espectros ATR-FTIR para las muestras: tela de algodón y tela carboximetilada. ....	52
Figura 3-1: Esquema para el anclaje de MOFs en telas de algodón. ....	56
Figura 3-2: Esquema de ensayos de anclaje de MOFs sobre telas previamente carboximetiladas. ....	59
Figura 3-3: Esquema global del proceso de anclaje de MOF-5-R cobre telas de algodón. Adaptado de Li (referencia 30). <sup>30</sup> ....	61
Figura 3-4: Difractograma de rayos X para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas de algodón. ....	64
Figura 3-5: Espectros ATR-FTIR para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas de algodón. ....	67
Figura 3-6: Difractograma de rayos X en polvo para muestras tela-MOF-5-R. Donde R indica el grupo sustituyente en el anillo aromático. ....	70
Figura 3-7: Espectros ATR-FTIR para muestras de Tela-MOF-5-R. Donde R indica el grupo sustituyente. ....	74
Figura 3-8: Comparación de la distribución en masa de cortes 2x2 cm para muestras de Tela algodón y Tela-MOF-5. Donde DS significa desviación estandar. ....	77
Figura 3-9: Difractogramas de DRXP para una misma muestra de Tela-MOF-5 en dos sitios distintos: Cara y Cara opuesta. ....	77
Figura 4-1: Montaje tipo <i>soxhlet</i> empleado para realizar ensayos de lavado con disolventes para muestras tipo Tela-MOF-5-R. ....	80
Figura 4-2: Imágenes por microscopía óptica (40x) para las muestras: tela de algodón y Tela-MOF-5. ....	84
Figura 4-3: DRXP para los ensayos de anclaje de MOF-5 luego de 24 h de lavados <i>soxhlet</i> con DMF. ....	85
Figura 4-4: Espectros ATR-FTIR para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas de algodón después del lavado tipo <i>soxhlet</i> en DMF. ....	87
Figura 5- 1: Procedimiento empleado para los ensayos de lixiviación de muestras tipo Tela-MOF-5. ....	91
Figura 5-2: Procedimiento empleado para la determinación de zonas de inhibición por parte de compuestos tipo MOF-5-R y reactivos. ....	92
Figura 5-3: Procedimiento empleado para la determinación de zonas de inhibición de muestras tipo Tela-MOF-5-R. ....	93
Figura 5-4: Procedimiento empleado para los ensayos de inhibición de crecimiento en medio líquido, para muestras tipo tela-MOF-5-R. ....	94
Figura 5-5: Procedimiento empleado para el registro de los valores de zonas de inhibición en placa de agar LB. ....	97
Figura 5-6: Radios de halos de inhibición por muestras tipo MOF-5-R frente a <i>E. coli</i> . ...	98

Figura 5-7: Radios de halos de inhibición por muestras tipo MOF-5-R frente a <i>S. aureus</i> . .....	99
Figura 5-8: Radios de halos de inhibición por muestras tipo Tela-MOF-5-R frente a <i>E. coli</i> . .....	101
Figura 5-9: Radios de halos de inhibición por muestras tipo Tela-MOF-5-R frente a <i>S. aureus</i> . .....	102
Figura 5-10: Porcentaje de reducción de crecimiento frente a <i>E. coli</i> . Por parte de muestras tipo Tela-MOF-5-R. ....	103
Figura 5-11: Porcentaje de reducción de crecimiento frente a <i>S. aureus</i> . Por parte de muestras tipo Tela-MOF-5-R. ....	104

## Lista de tablas

	Pág
Tabla i-1: Diversidad y proporción de microorganismos hallados en cultivo microbiológico de infecciones nosocomiales en Colombia. ....	4
Tabla i-2: Esquema comparativo de la efectividad de algunos agentes bactericidas frente a <i>E. coli</i> (DH5 $\alpha$ ). Tomado de Zhuang (referencia 46). ....	15
Tabla 1-1: Concentraciones empleadas en los distintos ensayos realizados en el presente trabajo. ....	21
Tabla 1-2: Rendimientos calculados para la síntesis de MOF-5 y sus derivados a temperatura ambiente. ....	24
Tabla 1-3: Planos <i>hkl</i> asignados a las fases ( $2\theta$ ) halladas en los MOF-5-R teniendo en cuenta la información de DRX en monocristal para el MOF-5. Adaptado de Li (referencia 30). ....	28
Tabla 1-4: Algunas características estructurales halladas para el MOF-5 por medio de DRXP. ....	31
Tabla 1-5: Bandas comunes en el infrarrojo para compuestos tipo MOF-5-R y algunas de grupos funcionales sustituyentes. ....	37
Tabla 2-1: Datos obtenidos para el cálculo del grado de carboximetilación de la tela de algodón, muestras 2x2 cm. ....	43

Tabla 2-2: Determinación del grado de carboximetilación. ....	47
Tabla 2-3: Fases obtenidas a partir de los difractogramas DRXP para las muestras: Tela de algodón (Tela-Algodón) y Tela carboximetilada (Tela-Carboximetilada).....	50
Tabla 2-4: Bandas obtenidas a partir del espectro ATR-FT-IR para las muestras: Tela de algodón (Tela-algod.) y Tela carboximetilada (Tela-Carbox). ....	53
Tabla 3-1: Designación de nuevos materiales Tela-MOF.....	60
Tabla 3-2: Fases encontradas en difractogramas DRXP para los ensayos de anclaje de MOF-5 .....	65
Tabla 3-3: Planos <i>hkl</i> asignados con base en MOF-5 monocristal y celulosa, <sup>30, 60</sup> hallados en las muestras tipo Tela-MOF-5-R y su posible asignación.....	71
Tabla 3-4: Fases relevantes en la región baja del difractograma DRXP ( $2\theta < 15$ ), para las muestras tipo Tela-MOF-5-R. Donde R refiere el grupo sustituyente en el anillo aromático. ....	71
Tabla 3-5: Bandas identificadas a partir del espectro ATR-FT-IR para las muestras de Tela-MOF-5-R.....	75
Tabla 4-1: Lavados tipo <i>soxhlet</i> / 24 horas para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas de algodón con distintos disolventes: pérdidas en masa (mg). ....	82
Tabla 4-2: Ensayos de lavado 24 horas a 1000 rpm/T. amb. con distintos disolventes para la Tela-MOF-5 (ensayo gota) y la tela de algodón: pérdidas en masa (mg) después del lavado en cada disolvente.....	87
Tabla 5-1: Datos obtenidos para los ensayos de lixiviación de una muestra de tela-MOF-5 en medio de cultivo Agar LB. ....	96
Tabla 5-2: Valores de porcentaje reducción de crecimiento de muestras tipo Tela-MOF-5-R frente a <i>E. coli</i> . ....	104
Tabla 5-3: Valores de porcentaje reducción de crecimiento de muestras tipo Tela-MOF-5-R, frente a <i>S. aureus</i> . ....	105

## Lista de Símbolos y abreviaturas

A continuación, se presenta la lista de símbolos y abreviaturas empleadas en este trabajo.

### Símbolos con letras latinas

Abreviatura	Término	Unidades SI	Definición
<i>cm</i>	Centímetro	M	
<i>ppm</i>	Partes por millón (concentración)	Kg/dam <sup>3</sup>	
<i>ppt</i>	Partes por trillón (concentración)	Kg/hm <sup>3</sup>	
<i>min</i>	Minutos	S	
<i>mg</i>	Miligramos	kg	
°C	Grados Celsius	K	
<i>mL</i>	Mililitros	M <sup>3</sup>	

### Símbolos con letras griegas

Abreviatura	Término	Unidades SI	Definición
$\theta$	Valor de la fase en DRXP		
$\mu$	Micro		1/1000000

## Abreviaturas

### Abreviatura Término

---

<i>FTIR</i>	Fourier Transformed Infrared
<i>ATR</i>	Attenuated Total Reflectance
<i>DRXM</i>	Difracción de Rayos X en Monocristal
<i>DRXP</i>	Difracción de Rayos X en Polvo
<i>DMF</i>	N,N-Dimetilformamida
<i>SEM</i>	Scanning Electronic Microscopy / Microscopía electrónica de barrido
<i>FESEM</i>	Field Emission Scanning Electronic Microscopy / Microscopía electrónica de barrido de emisión por campo
<i>EDX</i>	Energy Dispersive X-ray Analysis / Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
<i>EPA</i>	Environmental Protection Agency
<i>FDA</i>	US Food and Drug Administration
<i>OMS</i>	Organización Mundial de la Salud
<i>INICC</i>	International Nosocomial Infection Control Consortium
<i>CDC</i>	Center for Disease Control and Prevention
<i>USA</i>	United States of America
<i>UCI</i>	Servicio médico: Unidad de Cuidado Intensivo
<i>No UCI</i>	Todos los servicios médicos menos UCI
<i>US\$</i>	Dólar Americano
<i>Bogotá, D.C.</i>	Bogotá, Distrito Capital
<i>NP</i>	Nanopartícula
<i>NPs</i>	Nanopartículas
<i>T. amb.</i>	Temperatura ambiente
<i>Rep.</i>	Reportado
<i>Cond.</i>	Condiciones
<i>Asig.</i>	Asignación
<i>S.A.</i>	Sin asignación
<i>Exper.</i>	Experimental

**Abreviatura Término**


---

<i>Conv.</i>	Convencional (metodología)
<i>Metod.</i>	Metodología
<i>HT</i>	High-Throughput (metodología)
<i>rpm</i>	Revoluciones por minuto: (medida de velocidad de agitación magnética)
<i>t. act.</i>	Tiempo de actuación
<i>BDCH<sub>2</sub></i>	Ácido tereftálico / Ácido 1,4-bencendioico / Ácido bencendicarboxílico
<i>NH<sub>2</sub>-BDCH<sub>2</sub></i>	Ácido 2-aminotereftálico
<i>CH<sub>3</sub>-BDCH<sub>2</sub></i>	Ácido 2-metiltereftálico
<i>Br-BDCH<sub>2</sub></i>	Ácido 2-bromotereftálico
<i>NO<sub>2</sub>-BDCH<sub>2</sub></i>	Ácido 2-nitrotereftálico
<i>Lig</i>	Ligando orgánico
<i>MOF-199</i>	MOF: Cu(II) y ácido bencentricarboxílico
<i>MOF-5</i>	MOF: Zn(II) y ácido tereftálico
<i>MOF</i>	Red Metal-Orgánica / Metal-Organic Framework
<i>SBU</i>	Secondary Building Unit / Unidad secundaria de construcción
<i>Co-TDM</i>	MOF: Co(II) y TDM: ácido tetrakis [(3,5-dicarboxifenil)oxametil] metanóico.
<i>Tela-MOF</i>	Material tipo: tela con MOF anclado químicamente
<i>Tela-Carbox</i>	Tela de algodón carboximetilada
<i>Tela-MOF-5-R</i>	Material tipo: tela con MOF-5 alguno de sus derivados isoreticulares, anclado químicamente.
<i>COO<sup>-</sup></i>	Grupos carboxilato
<i>Microorg.</i>	Microorganismo
<i>E. coli</i>	Escherichia coli
<i>S. aureus</i>	Staphylococcus aureus
<i>DH5α</i>	Cepa de E. coli (DH5α)
<i>XL1-Blue</i>	Cepa de E. coli (XL1-Blue)
<i>N. R.</i>	No se halla reporte
<i>K.</i>	Klebsiella pneumoniae
<i>pneumoniae</i>	
<i>MIC</i>	Minimun Inhibitory Concentration /Concentración Mínima Inhibitoria

**Abreviatura Término**

---

<i>UFC</i>	Unidades Formadoras de Colonia
<i>MBC</i>	Minimum Bactericidal Concentration / Mínima concentración bactericida
<i>Rel. H/M</i>	Relación entre halo de inhibición y halo de migración
<i>Halo</i>	Zona de inhibición de crecimiento o halo de inhibición
<i>Mig.</i>	Halo de migración
<i>CF</i>	Cloroformo
<i>TEA</i>	Trietilamina
<i>DMSO</i>	Dimetilsulfóxido
<i>MeOH</i>	Metanol
<i>DEF</i>	Dietilformamida
<i>Ste.</i>	Disolvente
<i>Glu.</i>	Glucosa
<i>Tens.</i>	Tensión vibracional (modo en el infrarrojo)
<i>enl.</i>	Enlazado o coordinado
<i>Pte. H</i>	Puente de hidrógeno (interacción química)
<i>Ar.</i>	Aromática (modo vibracional del anillo de benceno)
<i>Conj.</i>	Conjugada
<i>Sim.</i>	Simétrico (modo vibracional)
<i>As.</i>	Asimétrico (modo vibracional)
<i>def.</i>	Deformación (modo vibracional)







# Introducción

## Enfermedades Nosocomiales

Según la organización mundial de la salud (OMS), la infección nosocomial se define como: *“Una infección que se presenta en un paciente internado en un hospital o en otro establecimiento de atención de salud en quien la infección no se había manifestado ni estaba en período de incubación en el momento del internado. Comprende las infecciones contraídas en el hospital, pero manifiestas después de la alta hospitalaria y también las infecciones ocupacionales del personal del establecimiento”*.<sup>1</sup>

En 1987, un estudio realizado en 55 hospitales de 14 países en vía de desarrollo, mostró que en promedio el 8,7% de los pacientes internados en estos establecimientos hospitalarios presentaron infecciones nosocomiales. Porcentaje que se traduce en 1,4 millones de personas infectadas.<sup>2</sup>

Estas infecciones se clasifican por sitio en: infección urinaria, infección del sitio de intervención quirúrgica, neumonía nosocomial y bacteriemia nosocomial; por nombrar las más importantes. Además, estas son transmitidas por diferentes microorganismos como las: bacterias, hongos, parásitos y virus. Dentro de las cuales, el mayor número de infecciones es debido a bacterias.<sup>1</sup>

Estas infecciones traen como consecuencia cuatro situaciones de gran importancia:

- ✚ Aumento en los costos de tratamientos para el paciente,
- ✚ Aumento de la estadía del paciente en el hospital,
- ✚ Incremento en el uso de servicios médicos,
- ✚ Incremento en el uso de antibióticos.

En el año 2014, el *International Nosocomial Infection Control Consortium (INICC)* a través de un estudio realizado entre 2007 y 2012 en 43 países, identificó 605.310 pacientes con infecciones nosocomiales, lo cual significó 3'338.396 días adicionales en servicios hospitalarios para su tratamiento. Naturalmente, esto es un inconveniente inesperado para los servicios de salud que suma millones de dólares en gastos adicionales.<sup>3</sup> Y para tener un estimado del número de muertos que puede ocasionar esta infección, en 2011 se reportaron alrededor de 721.800 casos de infecciones nosocomiales en USA, de los cuales 75.000, murieron durante su tratamiento (10,4%).<sup>4</sup>

Y para ponerlo en nuestro contexto, durante el año 2009 en Colombia se gastaron \$727 mil millones de pesos (213 millones US\$) en el tratamiento y control de las infecciones nosocomiales, de manera que para el estado este escenario se ha convertido en un problema de salud pública.<sup>5</sup> De modo que tanto para países desarrollados, como para países en desarrollo el tema de las infecciones nosocomiales es de gran interés, el cual preocupa tanto por el costo de vidas humanas como por el costo económico.

Básicamente, existen tres razones por las cuales este tipo de infecciones han proliferado durante las últimas décadas:

- ✚ Falta de asepsia en los establecimientos hospitalarios.
- ✚ Creciente resistencia a antibióticos, por parte de los microorganismos.
- ✚ La auto-medicación por parte de la población en caso de enfermedad y/o infección.

La primera de las anteriores, podría ser la principal razón del por qué las infecciones nosocomiales se mantienen vigentes en el panorama mundial. Lo cual involucra el conocimiento y la normatividad de las técnicas asépticas aplicadas antes, durante y después de las intervenciones quirúrgicas por el personal médico, pasando por los materiales y dispositivos usados. Todo esto motiva, a que en países como Colombia se fortalezcan en primera medida programas de limpieza en centros de salud en todos los niveles de complejidad. Por citar un caso, el programa conocido como “Estrategia Manos limpias”,<sup>6</sup> en el cual el gobierno nacional especifica toda la normatividad que permite prestar una atención segura y evitar cualquier posible infección, intentando así contener este problema.

En segundo lugar; la resistencia a antibióticos, la cual sigue incrementándose alrededor del mundo debido en parte al uso desaforado de antibacteriales de fácil acceso en el mercado como: geles para manos, cremas dentales, crema lavalozas, detergentes para ropa, limpiadores para pisos y alfombras, entre otros. Estos contienen compuestos químicos que actúan como agentes bactericidas, por citar un caso específico, el TRICLOSAN, sustancia que pertenece a la familia de los clorofenoles y que ha sido ampliamente usada desde hace varias décadas. Recientemente, tanto la *Food & Drug Administration* (FDA) como la *Environmental Protection Agency* (EPA); han indicado que el TRICLOSAN potencialmente genera alteraciones en el sistema endocrino humano.<sup>7</sup> Adicionalmente, se ha visto que en animales de laboratorio genera alteración en los niveles de la hormona tiroidea y en ratas tiene efectos estrogénicos, y adicionalmente se ha sugerido como uno de los mayores causantes de la resistencia a los antibióticos en humanos. En un reporte de la Unión Europea, se indica que el TRICLOSAN puede promover la resistencia en algunos microorganismos, tema que aún está en discusión.<sup>8</sup> Es por esto que cadenas de hipermercados como *Walmart®* y *Target®* en USA, ya han prohibido la venta de productos que contengan esta sustancia.<sup>9</sup> Situación que en Colombia aún no se ha tenido en cuenta.

Lo anterior se agrava aún más, si se tiene en cuenta que el desarrollo de nuevos antibióticos es un área actualmente en crisis. En 1998, se tenían en el mercado 20 nuevos antibióticos, en 2011, apenas había 4 nuevos antibióticos. Este descenso en la obtención de nuevos fármacos está explicado por un marcado desinterés por parte de las industrias farmacéuticas, debido a que en términos generales el desarrollo de un nuevo antibiótico cuesta aproximadamente US\$ 1000 millones. Lo cual ha llevado a que la OMS ha indicado, que es necesaria **la búsqueda de soluciones INNOVADORAS para enfrentar esta situación en el mundo.**<sup>10</sup>

Como causa final está el tratamiento inadecuado de infecciones cuando por desconocimiento o voluntad propia del paciente, este se auto-formula alguna medicina para “controlar” la infección y termina promoviendo el incremento de la resistencia del microorganismo frente a ese medicamento.

Como ya se ha descrito anteriormente, las infecciones nosocomiales son promovidas por microorganismos, mayormente por bacterias. En Colombia, para el año 2014 según cultivos microbiológicos realizados en hospitales de tercer nivel (servicios no UCI) que reportaron este tipo de infecciones, se obtuvo que las bacterias causantes fueron: *Escherichia coli* (29,3%), *Klebsiella pneumoniae* (11,9%) y *Staphylococcus aureus* (11,2%).<sup>11</sup> Por lo tanto, en este trabajo se consideró importante atacar la *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, teniendo en cuenta las estadísticas del momento. Cabe anotar que estos porcentajes dependen de muchas variables, como: nivel de atención médica, sitio de atención, zona del cuerpo a través de la cual se logra la infección, país o región, clima, sexo, edad del paciente, entre otros (Tabla i-1).<sup>12</sup>

**Tabla i-1:** Diversidad y proporción de microorganismos hallados en cultivo microbiológico de infecciones nosocomiales en Colombia.

Año	Región/Hospital	Microorg. aislado (%)	Microorg. aislado (%)	Microorg. aislado (%)
2012	Antioquia /26 instituciones hospitalarias y laboratorios clínicos del Área Metropolitana del Valle de Aburrá <sup>13</sup>	<i>Escherichia coli</i> (41)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (9)	<i>Staphylococcus aureus</i> (8)
2013	Antioquia /26 instituciones hospitalarias y laboratorios clínicos del Área Metropolitana del Valle de Aburrá <sup>13</sup>	<i>Escherichia coli</i> (41)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (10)	<i>Staphylococcus aureus</i> (8)
2013	Bogotá, D.C. / UCI adultos <sup>14</sup>	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (21,7)	<i>Pseudomona aeruginosa</i> (10,3)	<i>Escherichia cloacae</i> (8,9)
2013	Bogotá, D.C. / UCI neonatal <sup>14</sup>	<i>Staphylococcus epidermis</i> (36,2)	<i>Staphylococcus hominis</i> (13,4)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (9,4)
2014	Bogotá, D.C. / UCI <sup>11</sup>	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (16,4)	<i>Escherichia coli</i> (15,5)	<i>Pseudomona aeruginosa</i> (9,2)

2014	Bogotá, D.C. / No UCI <sup>11</sup>	Escherichia coli (29,3)	Klebsiella pneumoniae (11,9)	Staphylococcus aureus (11,2)
------	-------------------------------------	-------------------------	------------------------------	------------------------------

### Materiales Usados contra las Enfermedades Nosocomiales

Conociendo el problema que se desea abordar, es preciso dar cuenta acerca de qué se ha hecho desde el campo científico para el desarrollo de nuevas tecnologías y/o materiales contra la transmisión bacteriana. Estos se pueden acuñar por grupos en metales (pinzas y otros utensilios metálicos), bio-cerámicos (implantes óseos), polímeros desechables (ampollas, empaques, guantes, compresas, etc.) y polímeros reutilizables (**textiles** en general). Estos últimos, de especial interés en el quehacer científico del *Grupo de Investigación en Macromoléculas* de la Universidad Nacional de Colombia.

Respecto a los materiales simplemente como agentes bactericidas, se ha reportado ampliamente el uso de metales de transición (Ti, Ag, Au, Zn, Cu, Ga), óxidos metálicos, nanotubos de carbono y arcillas.<sup>15</sup> Entre los metales anteriormente mencionados, la plata metálica y sus nanopartículas, ha sido uno de los materiales más estudiados por su alta capacidad bactericida, especialmente las nanopartículas ya que se ha reportado que son más eficientes que la plata metálica, llegando a afirmar que algunas cepas de *E. coli* pueden presentar resistencia frente a Ag metálica.<sup>16</sup>

Los otros metales han estado bajo estudio durante varios años con grandes avances, de los cuales lo más recientes reportan el empleo de nanopartículas metálicas con el objeto de aumentar la eficacia antibacterial, resaltando que dentro de estos el cinc(II) presenta una muy buena eficiencia bactericida con una baja toxicidad frente a los humanos.<sup>17</sup>

Actualmente, las nanopartículas y su disposición ambiental son un tema álgido de discusión. Debido a que en la última década ha habido un “boom” de reportes científicos y desarrollos comerciales que trabajan en el campo “nano” y se desconoce que problemas podrían promover en aspectos como: la salud, flora, fauna, contaminación de fuentes hídricas, entre otros.<sup>18</sup> Sí estas nanopartículas (NPs) se aplican como recubrimiento sobre un material, se debe tener bastante seguridad en cuanto a la “firmeza” con la cual están fijadas al soporte o material. Pues aún hay una gran discusión, por ejemplo, en textiles con

NPs sobre qué efecto podrían causar estas partículas cuando migren desde el textil hacia la piel humana y posteriormente hacia cualquier órgano vital.

Tratando de solucionar este problema, en 2011 se reportó la deposición de material nanoparticulado de MOF-199 sobre poliéster, como recubrimiento en este textil, el cual le otorgó muy buenas propiedades antibacteriales a este (Figura i-1-A). En este se realiza un tratamiento superficial con polivinilamina/ácido bromoacético, para generar puntos de enlace (anclaje químico).<sup>19</sup>

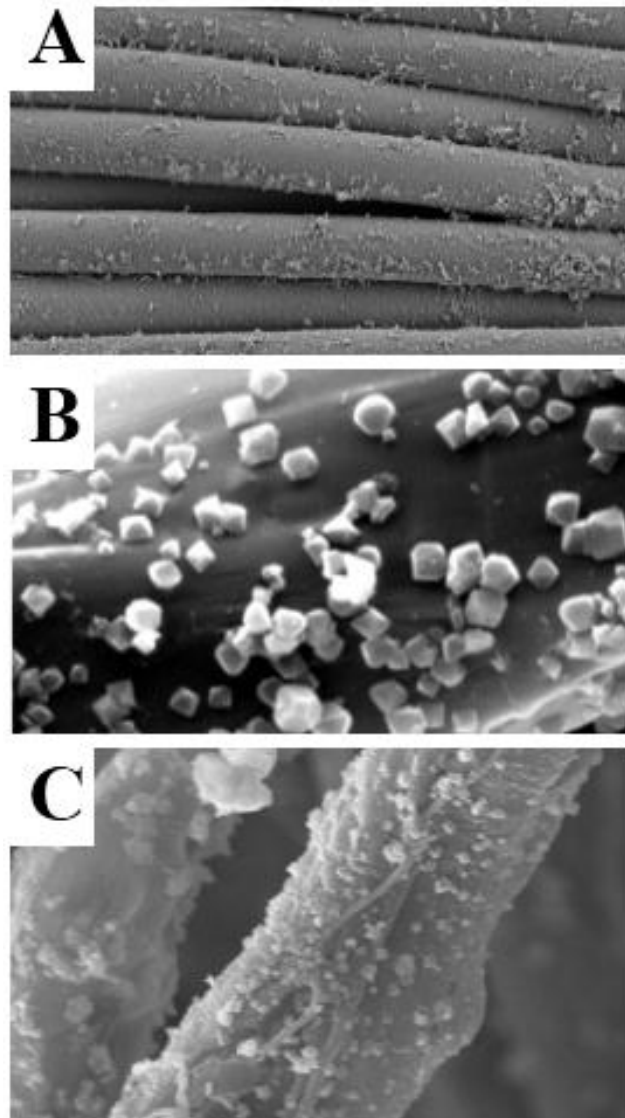
En 2012, se reportó la deposición de MOF-199 sobre seda. En este caso, la deposición se logró teniendo en cuenta los grupos carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) que tiene la seda superficialmente y empleando un adecuado proceso de ultrasonido/pH se unió químicamente el MOF-199 al textil (Figura i-1-B).<sup>20</sup> De manera similar, la Figura i-1-C muestra una microscopía electrónica de barrido (SEM) de la deposición directa (capa por capa) de MOF-5 sobre fibras de seda empleando un procedimiento con ultrasonido.<sup>21</sup>

Los anteriores, son algunos reportes donde los MOF se han depositado sobre textiles buscando materiales innovadores dirigidos a añadir o mejorar las propiedades de algunos textiles. Sin embargo, un factor importante que muchos autores no indican en sus reportes y que visto desde una perspectiva industrial es de suma importancia para que estos avances no se queden relegados a un artículo científico, es la estabilidad mecánica del MOF que ha sido depositado sobre el textil. En otras palabras, que tan bien “fijadas” o “agarradas” están dichas partículas de MOF a ese material, lo cual también impediría la migración de la NP de MOF hacia la piel humana.

Para dar una posible solución a este inconveniente, el *Grupo de Investigación en Macromoléculas* de la Universidad Nacional de Colombia, reportó un procedimiento donde las partículas de MOF se fijan a telas de algodón por medio de la funcionalización previa del textil; añadiendo un fragmento molecular que permite el “anclaje” químico del metal que hace parte de las partículas de MOF, que en este caso es el MOF-199 (Figura i-2-A). Con lo cual se imprime al sistema tela-MOF una estabilidad mecánica y operacional altísima, que permite por ejemplo hacer ciclos de lavado al material con diferentes disolventes entre los cuales está el agua; sin detectar rastros de las NPs en los lixiviados.<sup>22</sup>



**Figura i-1:** Imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM). **A)** Poliéster recubierto con 40 ciclos de deposición de MOF-199 <sup>19</sup>. **B)** Seda recubierta con 2 ciclos de deposición de MOF-199 <sup>20</sup>. **C)** MOF-5 depositado sobre seda.<sup>21</sup> Adapado de Khanjani (referencia 21).

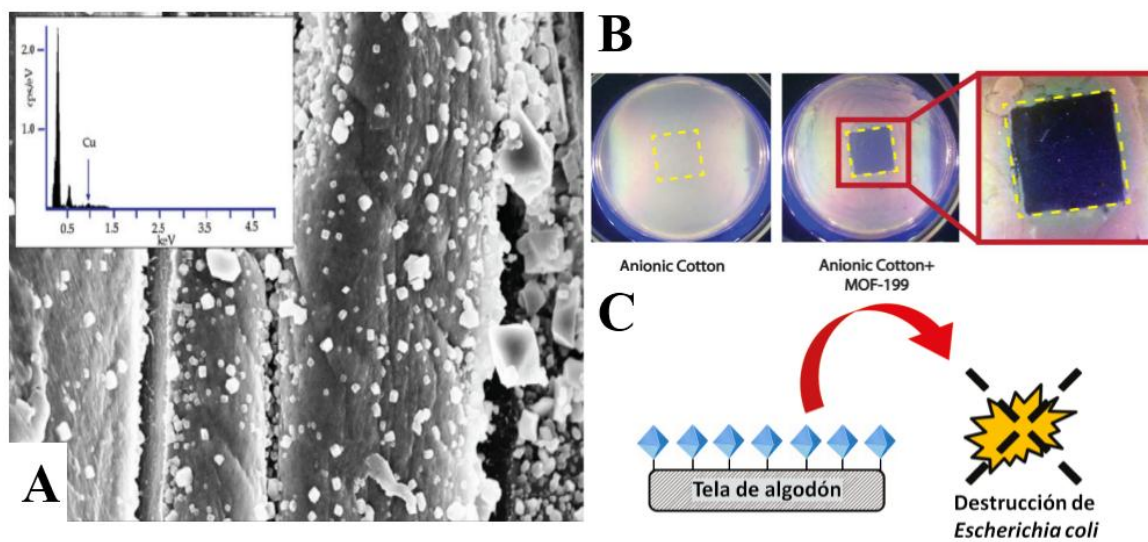


Posteriormente, el *Grupo de Investigación en Macromoléculas* de la Universidad Nacional de Colombia reportó que este material presentaba un actividad bactericida del 99,9% frente a *E. coli*, resaltando que las pruebas mostraron que la propiedad antibacterial es conferida totalmente por el MOF-199 y no por sus componentes aislados; además no hay liberación o lixiviación de NPs durante los ensayos realizados.<sup>23</sup>

MOF: redes metal-orgánicas

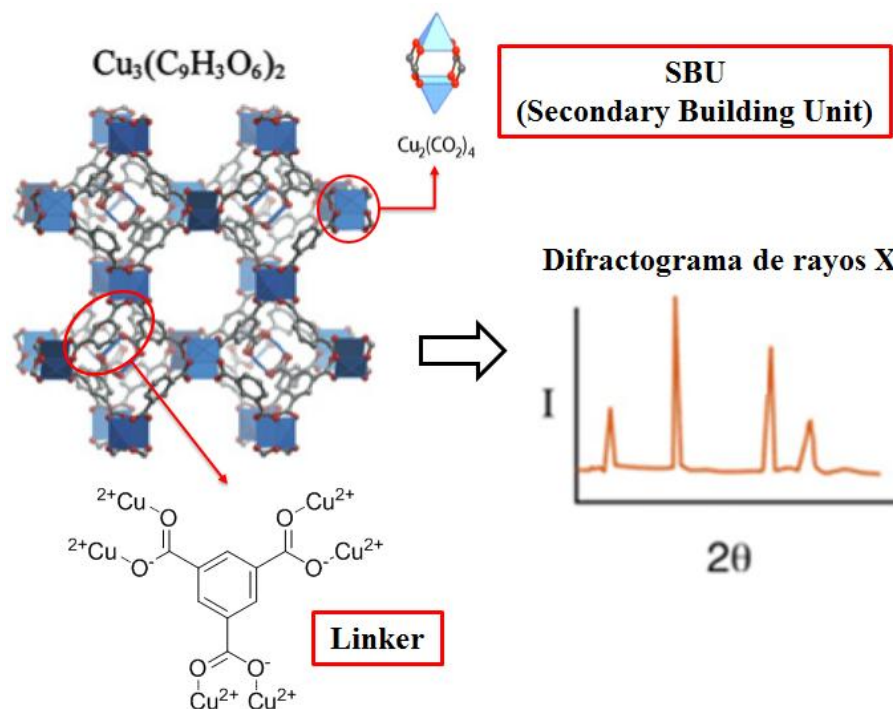
Habiendo indicado las propiedades innovadoras de los compuestos tipo MOF, es importante entender qué es un MOF. Un MOF (*Metal-Organic Framework* por sus siglas en inglés) es un material sólido híbrido orgánico-inorgánico hecho a partir de centros metálicos o “clusters” enlazados por medio de moléculas orgánicas, denominadas como “linkers” o conectores. Los MOFs se caracterizan por una gran porosidad, adsorción/desorción reversible de moléculas huésped, respuesta óptica o magnética a la inclusión de huéspedes y una red tridimensional cristalina que puede ser totalmente caracterizada por difracción de rayos X. Gracias a la diversidad tanto en número como en geometrías de coordinación de metales y ligandos, la variedad de estructuras posibles es muy amplia.<sup>24</sup>

**Figura i-2:** MOF-199-algodón. **A.** Imagen por microscopía electrónica de barrido de emisión por campo (FESEM)/ sonda EDX. **B.** Zona de inhibición de crecimiento de *E. coli* bajo la tela-MOF. **C.** Representación gráfica de la actividad bactericida del material.<sup>22-23</sup> Adaptado de da Silva (referencia 22).



Un concepto importante en esta familia de compuestos, son las llamadas unidades secundarias de construcción (*SBU* por sus siglas en inglés). Estas se definen como figuras geométricas simples que representan los grupos inorgánicos o esferas de coordinación, que están unidas entre sí por los ligandos orgánicos (típicamente rígidos) para formar el MOF resultante.<sup>25</sup> Normalmente, en las representaciones tridimensionales de los MOF, se indican estas unidades como poliedros en los cuales las aristas representan los centros metálicos. Por ejemplo, para el MOF-199 la SBU está compuesta de dos pirámides, en cuyas puntas se hallan cationes Cu(II) y cuyas bases están conectadas por grupos carboxilato (COO<sup>-</sup>). Estas SBU están conectadas dentro de la estructura por “linkers” o conectores orgánicos planares con tres sitios de enlace (Figura i-3).

**Figura i- 3:** Representación estructural del MOF-199 y sus partes. Adaptado de Tranchemontagne (referencia 26).



Muchas de estas redes metal-orgánicas se conocen comúnmente con números más que por su nombre científico o fórmula molecular. Este número no tiene ninguna asignación especial, simplemente es asignado para organizarlos y diferenciarlos entre sí. En cuanto a las aplicaciones reportadas para los MOFs, cabe destacar:<sup>26</sup>

- ✚ Almacenamiento y/o separación de gases.
- ✚ Reconocimiento de huéspedes dentro de las cavidades de la red.
- ✚ Aplicaciones magnéticas.
- ✚ Catálisis heterogénea para gases y líquidos.
- ✚ Luminiscencia y sensado.
- ✚ Almacenamiento y distribución de fármacos.

Para la síntesis de MOFs se han desarrollado diversas metodologías. Las primeras fueron los métodos convencionales, estas son síntesis que se realizan a presión atmosférica; donde la temperatura y la agitación mecánica son las formas de activar el proceso de formación de MOFs. Bajo esta metodología, ya se han obtenido compuestos tales como: MOF-5, MOF-177, MOF-74, MOF-199 e IRMOF-0.<sup>27</sup> Algunos de estos, por ejemplo, el MOF-5 ya es producido a escala industrial por BASF®.

La temperatura de la reacción es un factor de suma importancia, puesto que al incrementar la temperatura se favorece la evaporación del disolvente; lo que conlleva a que la concentración de los reactivos supere la concentración crítica de nucleación y la formación de pequeños cristales ocurra (nucleación).<sup>28</sup> Es por esto que al aumentar la temperatura normalmente el rendimiento reacción de MOFs se eleva.

Asimismo, al elevar la presión del sistema se le entrega más energía a este. Por lo que, sí se combina con la temperatura se sigue elevando el rendimiento. Este método se conoce como: autoclave-convencional. Sin embargo, las investigaciones en MOFs han mostrado que no solo la temperatura y la presión afectan el proceso, también: relación molar entre reactivos, pH, disolvente, tiempo de reacción, entre otros, influyen en este proceso.<sup>28</sup> Por esto, actualmente los métodos de autoclave de alto rendimiento (*HT: High-Throughput*, en inglés) son los más usados; allí se evalúan distintas variables bajo elevada presión y temperatura (condiciones solvotérmicas, Figura I-4).

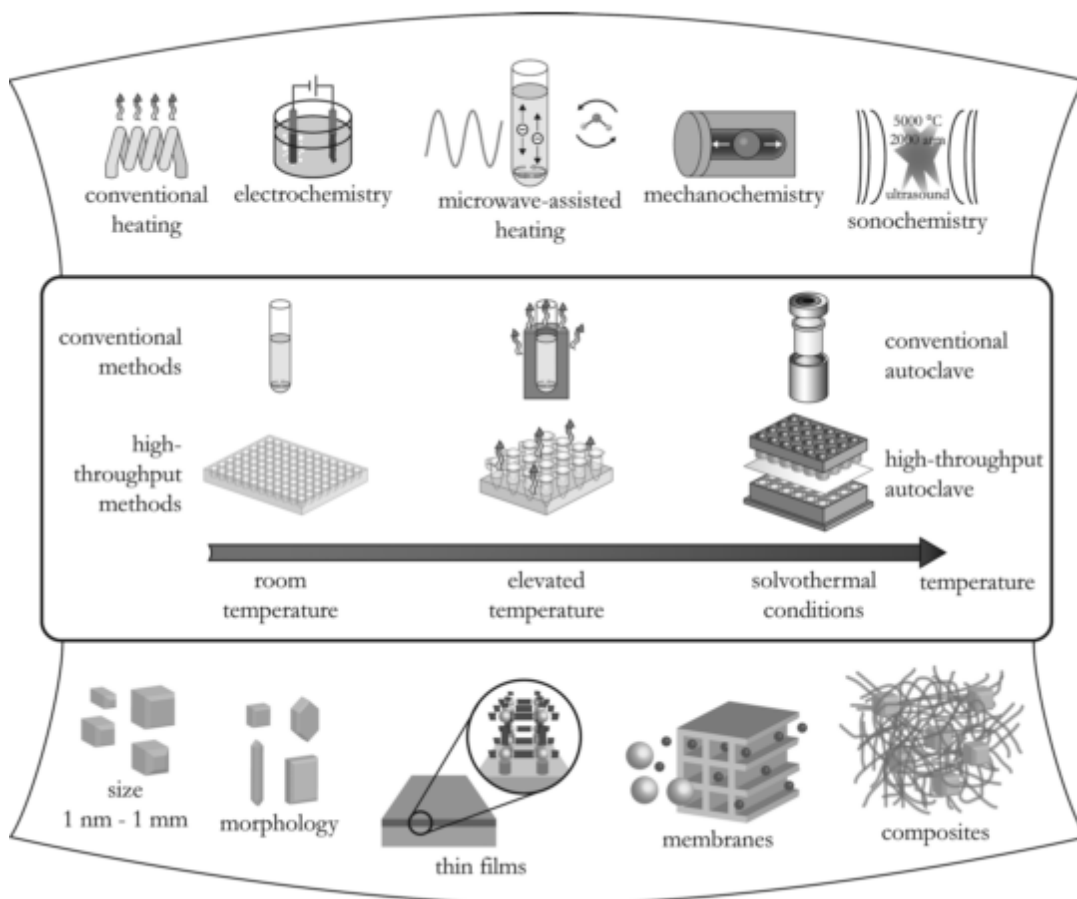
Debido a las múltiples variables que afectan el proceso de síntesis, se han ensayado metodologías no convencionales, dentro de las cuales se cuentan: electroquímica, asistida por microondas, mecano-química y sonoquímica (uso de ultrasonido).

Otro punto que llama mucho la atención de los científicos es la morfología. Desde los monocristales (usualmente obtenidos por HT) hasta las nanopartículas (NPs), según sea la aplicación para la cual se requiera. Esta se desarrolla durante el crecimiento cristalino, para el cual existen diversas formas de controlar y dirigir. Por ejemplo, el uso de agentes bloqueantes, agentes de terminación, moduladores, programas de temperatura, entre otros.<sup>28</sup> De aquí se tiene que bajo la metodología convencional, el MOF-5 se adquiere con un tamaño de partícula entre 70–150 nm.<sup>29</sup> Mientras que bajo condiciones de autoclave-convencional este MOF presenta un tamaño de partícula entre 30–200  $\mu\text{m}$ .<sup>30</sup> Por ejemplo, cuando se usa *p*-perfluorometilbencencarboxilato (*pfmbc*) bajo una metodología solvotérmica en la síntesis de MOF-5, se logra limitar el crecimiento cristalino hasta un tamaño de partícula promedio de 100 nm; puesto que el *pfmbc* actúa como un “agente modulador de crecimiento”, coordinando cationes Zn(II) de las SBU e impidiendo que la red siga creciendo.<sup>31</sup> De manera que no solo con parámetros dentro del proceso se puede controlar o “dirigir” la morfología de MOFs, sino también con agente externos.

Por otro lado, la diversidad en las propiedades de estos compuestos ha llevado a que se les “fije” sobre distintas superficies, con el fin de mejorar o impartir nuevas propiedades a algunos materiales. Dentro de estos materiales compuestos (*composites* en inglés), se hallan: nanopartículas metálicas, sílice, textiles, grafeno, entre otros.<sup>32</sup> Existen 3 enfoques básicos para la fabricación de estos: crecimiento directo, crecimiento capa por capa y crecimiento secundario.<sup>28</sup>

El *crecimiento directo* es uno de los más usados para la formación de capas delgadas, allí el material se expone directamente al medio que contiene los elementos (metales y linkers) con los cuales crecerá el MOF. Por ejemplo, la deposición directa de MOF-199 sobre fibras de celulosa.<sup>33</sup> O en otros casos, la deposición de este mismo MOF sobre textiles de algodón,<sup>22</sup> en donde la tela ha tenido un tratamiento previo de carboximetilación para “anclar” (enlace químico) las partículas de MOF al material.

**Figura i-4:** Metodologías de síntesis MOFs: morfología, tamaño y productos finales. Tomado de Stock (referencia 28).



En la *deposición capa por capa* se alterna la adición de linker y metal a la superficie del material para ir construyendo el MOF controladamente. Por ejemplo, la síntesis de MOF-199 sobre algodón luego de 8 ciclos de deposición,<sup>34</sup> o sobre poliéster luego de 40 ciclos.<sup>19</sup>

En el *crecimiento secundario*, se deposita una capa “semilla” de MOF para posteriormente sobre esta hacer crecer una capa continua por crecimiento directo. Por ejemplo, el crecimiento de MOF-199 sobre un sustrato de  $\alpha$ -alúmina,<sup>35</sup> el cual fue primero recubierto por inmersión (*dip-coated* en inglés) en una dispersión de microcristales de  $\approx 5\mu\text{m}$  del MOF y luego se sometió a crecimiento directo.

### Caracterización de MOFs

La caracterización de MOFs está estrechamente ligada a las técnicas que permitan indagar sobre la estructura en el estado sólido, la más ampliamente usada es: la difracción de rayos X, tanto en monocristal (DRXM) como en polvo (DRXP).<sup>36</sup> Esta última, se usa en la caracterización de cualquier material que contenga MOFs superficialmente (*MOF-composites* en inglés). Se ha demostrado que mediante el uso de esta técnica se puede identificar: interpenetración de redes,<sup>37</sup> identificación de nuevas fases,<sup>38</sup> coordinación de moléculas ocluidas dentro de la red,<sup>39</sup> texturizado,<sup>40</sup> cambio del sistema cristalino inducido por el disolvente,<sup>36</sup> crecimiento cristalino,<sup>41</sup> recubrimiento superficial,<sup>42</sup> entre otras. Se debe tener precaución en el uso de esta herramienta para el análisis de MOF sobre superficies; ya que algunos materiales amorfos, pueden presentar un perfil de DRX que solape algunas fases cristalinas del MOF a identificar.

La espectroscopía infrarroja (FTIR) es otra técnica muy útil, ya que permite identificar: posfuncionalización de MOFs,<sup>43</sup> coordinación con disolventes u otras moléculas,<sup>39</sup> recubrimiento superficial,<sup>42</sup> entre otras. Adicionalmente, es muy común caracterizar su morfología donde según se requiera se puede emplear la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y/o microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).<sup>40, 42</sup>

Algunas técnicas superficiales de caracterización de *MOF-composites* son:<sup>22</sup> la espectroscopía de energía dispersiva (EDX, por sus siglas en inglés), que usualmente esta acoplada a un SEM o TEM; y la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Ambas permiten el análisis elemental de la superficie analizada.

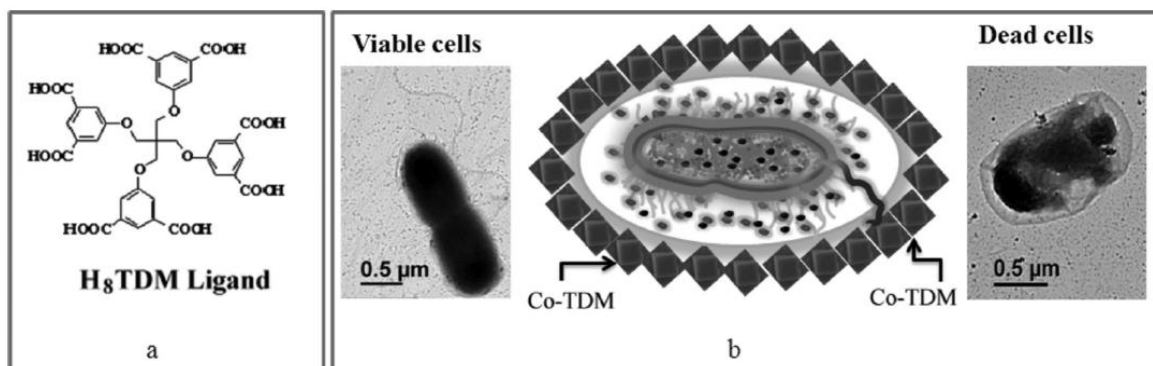
Finalmente, dependiendo de la aplicación que se le quiera dar o identificar sobre estos *composites*, se pueden emplear otras técnicas como: espectroscopía UV-Vis,<sup>44</sup> espectroscopía Raman,<sup>45</sup> resonancia paramagnética electrónica (EPR, por sus siglas en inglés),<sup>44</sup> resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés).<sup>43</sup>

MOF como antibacterial

En cuanto a la aplicación de MOFs como agente bactericida. En 2012, se reportó un estudio en el cual se evaluó el efecto bactericida de un MOF de cobalto (Co-TDM) sobre dos cepas de *E. coli* (DH5 $\alpha$  y XL1-Blue) y su comparación con otros agentes (Tabla i-2). Dicho MOF está compuesto por ligandos octat $\acute{o}$ picos, cuya SBU es de geometría octaédrica (Figura i-5). En este, los autores indican de forma detallada el mecanismo de acción del Co-TDM sobre *E. coli*, de modo que ahora se tiene un primer acercamiento para entender estos procesos bioquímicos de interacción entre MOFs y bacterias.<sup>46</sup>

Recientemente, se han desarrollado nuevas investigaciones en MOFs (Co, Ag, Zn) dirigidas hacia su aplicación como agentes bactericidas. De esta forma, el aplicar estos compuestos sobre textiles traería diversas posibilidades tecnológicas no solo en el campo de la medicina.<sup>47</sup>

**Figura i-5:** Esquema de acción de MOF (Co-TDM) sobre *E. coli*. a. Ligando: ácido tetrakis [(3,5-dicarboxifenil)oxametil] metanóico. b. Imágenes por TEM de células de *E. coli*: viables y muertas. Representación esquemática de la interacción *E. coli* y Co-TDM. Tomado de Zhuang (referencia 46).





**Tabla i-2:** Esquema comparativo de la efectividad de algunos agentes bactericidas frente a *E. coli* (DH5 $\alpha$ ). Tomado de Zhuang (referencia 46).

Compuesto	Abrev.	MBC	t. act. (min.)
Ácido hipocloroso	HClO	16 ppt	10
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	16 ppt	10
Plata (nanopartículas)	Ag-NPs	40 ppm	120
Plata-Óxido de titanio (nanopartículas)	(Ag-TiO <sub>2</sub> )NPs	10 ppm	120
MOF: Co-TDM	Co-TDM	10-15 ppm	30

\*Abrev.: Abreviatura. MBC: Minimum Bactericidal Concentration. t. act.: tiempo de actuación. ppm: partes por millón. ppt: partes por trillón. min: minutos.

## Alcance esperado del trabajo

La selección del MOF-5 (compuesto por una SBU de cationes Zn(II) y ácido tereftálico como linker orgánico) como NP a usar en esta investigación, se soporta mediante los siguientes aspectos. Primero, los cationes Zn(II) tienen una gran capacidad bactericida y una baja toxicidad para los humanos.<sup>17</sup> Segundo, los “linkers” o ligandos orgánicos derivados de benceno se distinguen entre otras cosas por sus propiedades bactericidas y su tamaño le imprime al MOF estabilidad mecánica. Tercero, el MOF-5 tiene una coloración blanca al igual que la tela de algodón, por lo que tener la posibilidad de no cambiar el aspecto visual del nuevo material es muy atractivo para la industria y sus compradores. Cuarto, los MOFs poseen una gran *estabilidad operacional*, por cuanto soportan fuertes condiciones de presión y temperatura. Característica ideal para un material como las telas de algodón, que se sabe tiene diversos usos. Finalmente, el MOF-5 ha sido uno de los primeros compuestos para el cual se han reportado diversas aplicaciones científicas y tecnológicas, además desde hace un buen tiempo se consigue en el mercado, manufacturado por BASF®, lo cual hace que se tenga mucha información de todo tipo, se

pueda entender más fácil su comportamiento y en caso tal de una producción industrial de la tela-MOF, ya se sabe que se puede escalar esta producción.

Por lo anterior, el objetivo principal de este proyecto es el anclaje químico de compuestos tipo MOF-5 sobre telas de algodón. Esto con el fin de aportar una nueva herramienta para combatir el problema de las infecciones nosocomiales. Se pretende estudiar cambios en la estructura del ligando (ácido tereftálico y sus derivados), para evaluar la relación estructura-propiedad en la efectividad como agente bactericida. Esto se logrará, haciendo uso de la experiencia que ha venido acumulando el *grupo de investigación en macromoléculas* de la Universidad Nacional de Colombia, en la modificación y desarrollo de aplicaciones innovadoras sobre polímeros.<sup>22-23, 48</sup>

Adicionalmente, una de las principales motivaciones para desarrollar esta investigación es ampliar la capacidad bactericida sobre el algodón.<sup>23</sup> Ensayando el nuevo material tela-MOF, no solo frente a *E. coli* (trabajo ya realizado por el grupo de investigación) sino también frente a *S. aureus*; otro importante microorganismo promotor de infecciones nosocomiales en Colombia y el mundo. Con esto, se promueve el desarrollo de materiales innovadores que están a la vanguardia del conocimiento actual y cuyos esfuerzos van dirigidos a atacar una problemática específica.





# 1. Síntesis y caracterización de MOF-5 e isoreticulares (en estado libre)

En este capítulo, se indica la síntesis y caracterización de los compuestos tipo MOF-5 e isoreticulares, indicados como MOF-5-R (donde R es un sustituyente). Estos procesos se realizan, teniendo en cuenta los trabajos de: Tranchemontagne, Huang y Yang.<sup>27, 29, 49</sup> Los ligandos (linkers) empleados en esta investigación son: ácido tereftálico, ácido 2-aminotereftálico, ácido 2-bromotereftálico, ácido 2-metiltereftálico y ácido 2-nitrotereftálico.

## 1.1 Materiales

### 1.1.1 Reactivos

Los compuestos necesarios para la síntesis de MOFs, se describen a continuación: ácido tereftálico, ácido 2-bromotereftálico, ácido 2-nitrotereftálico y cloroformo fueron adquiridos de Merck (Darmstadt, Alemania). Ácido 2-aminotereftálico y cloroacetato de sodio, fueron adquiridos de Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemania). Hidróxido de sodio, trietilamina, metanol y N,N-dimetilformamida fueron adquiridos de Panreac (Barcelona, España). Ácido 2-metiltereftálico fue adquirido de Ark Pharm Inc. (Illinois, USA). La muestra textil de algodón, fue algodón tejido de punto: (250 g/m<sup>2</sup>) y fue adquirida de Fabricato S.A. (Bello, Colombia).

### 1.1.2 Equipos

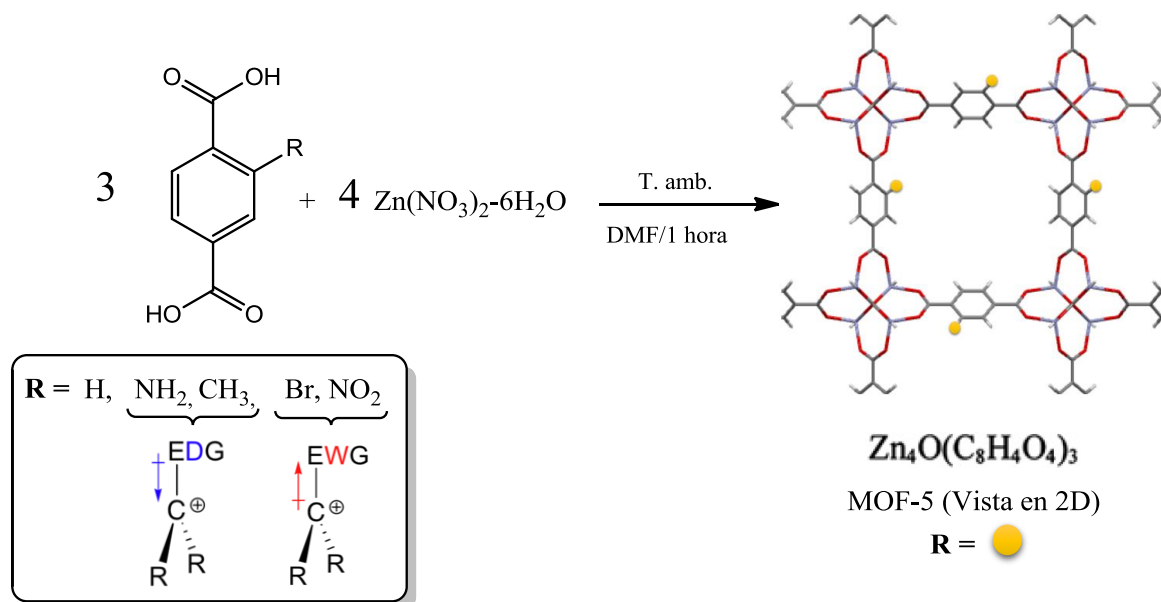
Los espectros FT-IR (Fourier-Transformed Infrared) de los MOF-5-R se tomaron en un equipo *Shimadzu FT-IR solutions* (4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , KBr). En caso de las muestras de textiles se empleó en modo ATR (Attenuated Total Reflectance) en el rango entre 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ . El accesorio de ATR cuenta con un cristal de Ge cuyo índice de refracción es 4,0 y operado a un ángulo de incidencia de 45°. Los espectros DRXP (Difracción de Rayos X en Polvo) se tomaron usando un equipo (*XPERT-PRO MRD PANalitycal*), empleando una fuente de radiación de Cu;  $K\alpha$  (1,54056 Å), operando a un potencial eléctrico de 45 kV y una corriente de 40 mA. Los datos se tomaron en modo continuo a una velocidad de 0,45°/s en una configuración de tipo *BRAG-BRENTANO*. Las imágenes fotográficas fueron tomadas en un microscopio óptico OLYMPUS CX31, con lentes de aumento 4, 10 y 40X.

## 1.2 Síntesis de MOF-5 e isoreticulares

Aunque la relación molar metal-linker más comúnmente usada en literatura es 4:3 respectivamente (por la estequiometría de la reacción, Figura 1-1), para la síntesis de MOF-5-R en este trabajo fue de 3:1. Esto ya que en el *Grupo de Investigación en Macromoléculas* se ha determinado que esta proporción genera rendimientos de síntesis más altos bajo condiciones SOLVOTÉRMICAS para MOF-5.

Por tanto, se preparó: una disolución de linker/trietilamina (linker/TEA) en relación molar 1:8 respectivamente y una disolución del metal (nitrato de cinc(II) hexahidrato). Las concentraciones de estas disoluciones se hallan descritas en la Tabla 1-1. La disolución linker/TEA se adicionó lentamente sobre la disolución del metal a temperatura ambiente y con buena agitación; este proceso tarda alrededor de 15 minutos. Luego se dejó allí la mezcla de reacción por 1 hora en donde se apreció la formación de un precipitado, MOF-5-R. A estos MOF-5-R se les debe hacer un proceso de limpieza o activación,<sup>49</sup> para desalojar la red tanto de disolvente como de reactivos y subproductos (Figura 1-2).

**Figura 1-1:** Reacción de síntesis de MOF-5. Adaptado de Li (referencia 30).



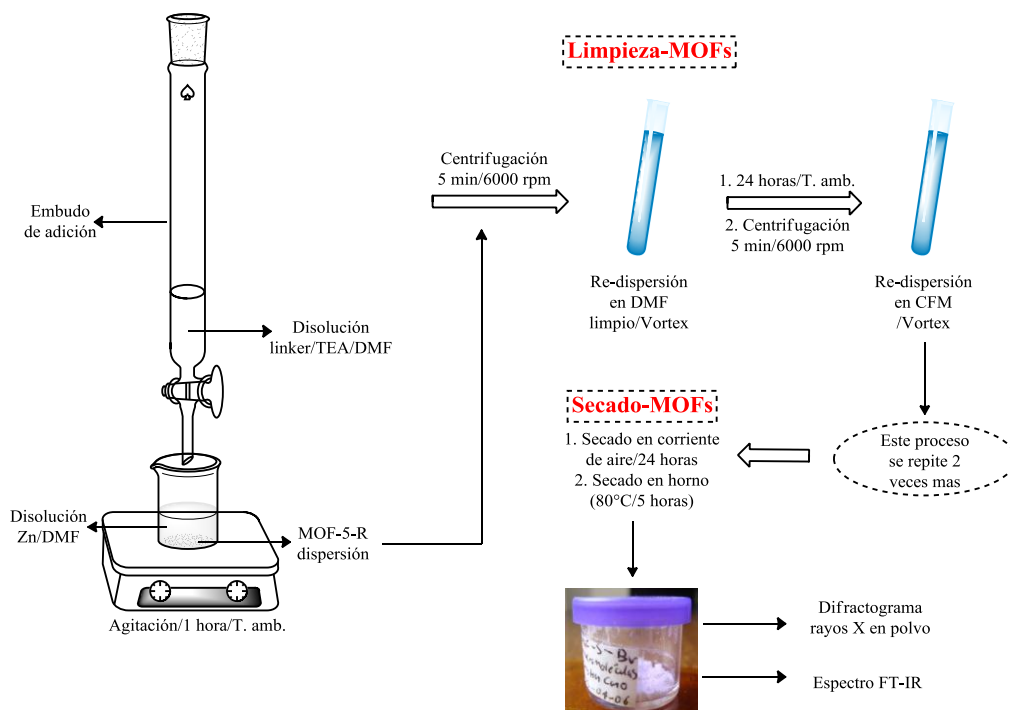
**Tabla 1-1:** Concentraciones empleadas en los distintos ensayos realizados en el presente trabajo.

Sustancia	Disolvente	Conc. (mg/mL)
Nitrato de cinc(II) hexahidrato	DMF	664
Cloroacetato de sodio	AGUA	200
Hidróxido de sodio	AGUA	200
Ácido tereftálico	DMF	12,7
Ácido 2-aminotereftálico	DMF	13,9
Ácido 2-metilotereftálico	DMF	1
Ácido 2-bromotereftálico	DMF	16,7
Ácido 2-nitrotereftálico	DMF	34,2

Primero, se centrifugó la mezcla de reacción a 6000 rpm por 5 minutos, para retirar el disolvente. Seguidamente, se dispersó el MOF con ayuda del Vortex® en DMF limpio; se dejó allí en reposo por 24 horas. Posteriormente, esta mezcla se centrifugó nuevamente a 6000 rpm por 5 minutos y se cambió el disolvente por cloroformo. Este proceso de limpieza se realizó dos veces más con cloroformo.

Finalmente, se procedió a secar el MOF-5-R: primero bajo una corriente de aire generada por un ventilador mecánico (1000 rpm) por 24 horas y después en un horno a 80°C durante 5 horas. En este punto, el MOF-5-R se dejó enfriar hasta temperatura ambiente dentro de un desecador. Seguidamente, se pesó y se almacenó para posteriores análisis.

**Figura 1-2:** Esquema de síntesis y limpieza de MOF-5-R





## 1.3 Caracterización de MOF-5-R

### 1.3.1 Síntesis de MOF-5

Partiendo de ácido tereftálico se obtuvo un polvo fino de color blanco. Rendimiento: 48,9%. FT-IR ( $\bar{\nu}_{max}$  *pastilla en KBr*:  $cm^{-1}$ ): 3605 (O-H enl.), 3173 (C-H), 1575 (C=O), 1500 (C=O), 1374 (C=O), 1015 (C-O), 822 (Ar), 753 (Ar). PXRD (Ángulo  $2\theta$ ): 9,0 – 10,0 – 14,9 – 15,8 – 17,9 – 19,4 – 24,1 – 26,3 – 28,7 – 31,2 – 32,5.

### 1.3.2 Síntesis de MOF-5-NH<sub>2</sub>

Partiendo de ácido 2-aminotereftálico se obtuvo un polvo fino de color crema. Rendimiento: 40,1%. FT-IR ( $\bar{\nu}_{max}$  *pastilla en KBr*:  $cm^{-1}$ ): 3468 (N-H), 3374 (N-H), 3060 (C-H), 1571 (C=O), 1377 (C=O), 1258 (C-N), 828(Ar), 769 (Ar). PXRD (Ángulo  $2\theta$ ): 6,3 – 9,9 – 13,9 – 18,0.

### 1.3.3 Síntesis de MOF-5-CH<sub>3</sub>

Partiendo de ácido 2-metiltereftálico se obtuvo un polvo fino de color blanco. Rendimiento: 30,3%. FT-IR ( $\bar{\nu}_{max}$  *pastilla en KBr*:  $cm^{-1}$ ): 3400 (O-H pte. H), 2927 (C-H), 1568 (C=O), 1407 (C=O), 1094 (C-O), 766 (Ar). PXRD (Ángulo  $2\theta$ ): 7,0 – 9,8 – 13,8 – 14,5 – 15,5 – 22,6.

### 1.3.4 Síntesis de MOF-5-Br

Partiendo de ácido 2-bromotereftálico se obtuvo un polvo fino de color blanco. Rendimiento: 32,8%. FT-IR ( $\bar{\nu}_{max}$  *pastilla en KBr*:  $cm^{-1}$ ): 3452(O-H pte. H), 2987 (C-H pte. H), 1604 (C=O), 1476 (C=O), 1385 (C=O), 1036 (C-O), 826 (Ar), 767 (Ar), 550 (C-Br). PXRD (Ángulo  $2\theta$ ): 6,8 – 8,9 – 9,8 – 13,8 – 21,9.

### 1.3.5 Síntesis de MOF-5-NO<sub>2</sub>

Partiendo de ácido 2-nitrotereftálico se obtuvo un polvo fino de color crema. Rendimiento: 40,8%. FT-IR ( $\bar{\nu}_{max}$  *pastilla en KBr*:  $cm^{-1}$ ): 3400 (O-H pte. H), 1613 (C=O), 1372 (C=O), 1064 (C-O), 824 (Ar), 780 (Ar). PXRD (Ángulo  $2\theta$ ): 6,9 – 9,1 – 9,8 – 13,7 – 18,2 – 21,6.

## 1.4 Resultados y discusión

En cuanto a la síntesis de los compuestos tipo MOF-5-R en su estado libre, los rendimientos obtenidos se hallan por debajo de algunos reportados (Tabla 1-2). Esto se debe en gran parte a las condiciones experimentales seleccionadas en este trabajo para su obtención, puesto que se sabe que diversos factores afectan el rendimiento como ya se ha indicado en la introducción del presente trabajo. Aquí se empleó una metodología convencional (**calentamiento a presión atmosférica**) y NO una metodología de alto rendimiento (HT), por lo que en principio no se esperaban rendimientos elevados sino alrededor del 50% como lo obtuvo Tranchemontagne.<sup>27</sup>

**Tabla 1-2:** Rendimientos calculados para la síntesis de MOF-5 y sus derivados a temperatura ambiente.

<b>MOF-5-R</b> <b>Donde "R" es</b>	<b>% Rend.</b> <b>(linker)</b>	<b>% Rend. Rep.</b>	<b>Cond. Rep.</b> <b>(°C/Metod./t/ste.)</b>
<i>H</i>	48,9	63 <sup>27</sup>	T.amb./conv./2,5/DMF
<i>NH<sub>2</sub></i>	40,1	68 <sup>50</sup>	100/solv./48/DMF
<i>CH<sub>3</sub></i>	30,3	55 <sup>49</sup>	125/solv./6/DEF
<i>Br</i>	32,8	71 <sup>49</sup>	125/solv./9/DEF
<i>NO<sub>2</sub></i>	40,8	N.R.	N.R.

%Rend.(linker): rendimiento calculado a partir de la cantidad de linker. % Rend. Rep.: rendimiento reportado. Cond. Rep.: Condiciones reportadas. Metod.: Metodología. t: tiempo (horas). ste.: disolvente. DEF: dietilformamida. solv.: solvotérmico. conv.: convencional.

Tranchemontagne realizó la síntesis de MOF-5 a temperatura ambiente y presión atmosférica;<sup>27</sup> empleando como disolvente N,N-dimetilformamida (DMF) y como sal metálica el acetato de cinc(II) dihidrato (Tabla 1-2). De esta manera, se obtuvo un 63% de rendimiento para el MOF-5-H.

En contraste, en nuestros experimentos se obtuvo casi un 50% de rendimiento, empleando como sal metálica el nitrato de cinc(II) hexahidrato y dejando proceder la reacción durante una hora. Por tanto, era de esperar un cambio en el rendimiento de reacción sí se tiene en cuenta que una hubo una variación tanto en el tiempo de reacción como en la fuente del metal, además las condiciones de síntesis no eran SOLVOTÉRMICAS. Estas modificaciones se debieron a algunos resultados obtenidos en ensayos preliminares, en los cuales al emplear acetato de cinc(II) dihidrato; el difractograma obtenido para el MOF-5-H resultante era de “calidad inferior” (baja resolución de fases) respecto al obtenido empleando nitrato de cinc(II) hexahidrato. Situación que para el presente trabajo es de suma importancia, ya que al tener una metodología que permita obtener difractogramas de MOF de “buena calidad”, éste MOF se podrá identificar más fácilmente cuando este “anclado” sobre una superficie, por ejemplo, la de un textil. Por lo que obtener un alto rendimiento para esta reacción no era tan importante, como sí lo era obtener un difractograma de calidad.

Por razones semejantes, los rendimientos de los demás derivados isoreticulares MOF-5-R (mismo tipo de estructura, en este caso cúbica), fueron inferiores a los reportados. Advirtiendo además, que en estos reportes se emplean condiciones solvotérmicas, que por lo general son de alto rendimiento (HT).

La razón más importante para escoger esta metodología “convencional a temperatura ambiente”, tiene que ver con la posibilidad de reproducir está a gran escala. Por ejemplo, dentro del proceso de manufactura textil en una industria.

Adicionalmente, se sabe que cuando la síntesis del MOF-5 se lleva a cabo en DMF a temperatura ambiente y con trietilamina, el tamaño de los cristales de MOF ronda entre 70-150 nm,<sup>28</sup> lo cual en principio es muy conveniente para su posterior anclaje sobre las telas, puesto que se tendrán nanocristales “anclados” y distribuidos sobre la superficie de las fibras y no unos cuantos cristales grandes aglomerados sobre determinados sitios específicos del material.

Si bien los resultados de rendimiento (Tabla 1-2), no muestran una tendencia clara respecto al “carácter electrónico” de los sustituyentes (R); sí pueden estar relacionados fundamentalmente con la solubilidad. Pues se evidenció que el linker con menor solubilidad en DMF fue el ácido 2-metilteftálico y el más soluble el ácido 2-nitroteftálico, los cuales corresponden a los rendimientos más bajo y más alto, respectivamente. Esta afirmación

se soporta en que tanto la solubilidad como la basicidad del linker afectan el rendimiento global de la síntesis del MOF.<sup>28</sup>

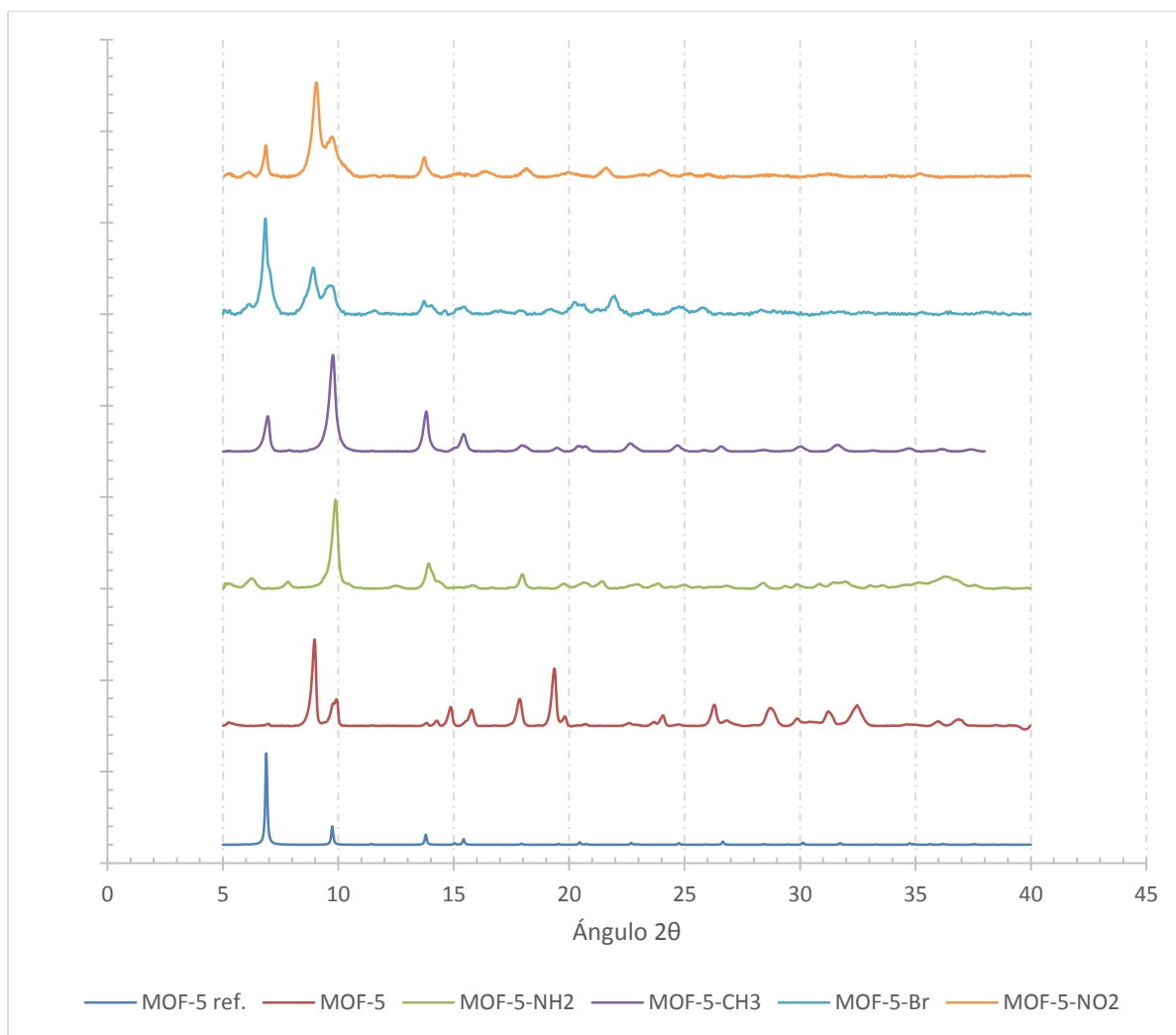
Teniendo en cuenta que los MOFs son estructuras cristalinas, se utiliza la difracción de rayos X como técnica fundamental de caracterización. Para los compuestos tipo MOF-5-R, se obtuvieron los difractogramas que se aprecian en la Figura 1-3 y cuyos valores numéricos se indican en la Tabla 1-3.

En la Tabla 1-3, se comparan los valores de las fases ( $2\theta$ ) obtenidas para los MOF-5-R sintetizados en este trabajo contra los valores ( $2\theta$ ) reportados para el MOF-5 monocristal.<sup>30</sup> Ya que por ser los MOF-5-R compuestos isoreticulares, no se espera ver diferencias en valores ( $2\theta$ ) respecto al MOF-5 monocristal.

Inicialmente, se comparan los valores obtenidos contra las fases halladas en el MOF-5 monocristal (Tabla 1-3).<sup>30</sup> Allí se denota que la única fase comparable al MOF-5 en monocristal es la 220 ( $2\theta \approx 9,9$ ). Además, se evidencia la presencia de diversos picos entre  $2\theta \approx 10-30$ ; sugiriendo una gran discrepancia con el compuesto que se desearía obtener (MOF-5).

El MOF-5 ha sido uno de los compuestos más estudiados en la última década entre otras razones por su alta área superficial ( $SA_{\text{Langmuir}} 4200 \text{ m}^2/\text{g}$ ).<sup>51</sup> Esta propiedad se ve afectada notablemente por la humedad del ambiente, puesto que el agua promueve cambios en la estructura del MOF; por ello se ha tratado de comprender dicho comportamiento tanto desde el modelamiento molecular como a partir de resultados experimentales.<sup>37, 52</sup> En otras palabras, a partir de la información proporcionada por el difractograma (DRXP) es posible interpretar con cierta certeza características como: coordinación en la SBU, textura, oclusión de moléculas, interpenetración de redes, formación de fases adicionales, entre otras; como se ilustra en la Figura 1-4.

Estas características que no se identifican en el difractograma de MOF-5 monocristal, pero sí en los MOF-5-R, se han compilado en la Tabla 1-4.

**Figura 1-3:** Difractograma de rayos X en polvo (DRXP) para los MOF-5-R sintetizados.

\*MOF-5 ref.: MOF-5 monocristal reportado por Li.<sup>30</sup>

Estas características que no se identifican en el difractograma de MOF-5 monocristal, pero sí en los MOF-5-R, se han compilado en la Tabla 1-4.

Para el MOF-5 sintetizado (Figura 1-3, MOF-5), se identifica claramente una fase adicional en  $2\theta \approx 8,9$ , la cual corresponde a *cinc-tereftalato-di-hidrato* (ZTDH, por sus siglas en inglés). Esta fase resulta cuando el MOF-5 ha estado expuesto a humedad en el medio.<sup>38</sup>

La fase en  $2\theta \approx 9,9$  muestra cierta discrepancia con el valor reportado de  $2\theta \approx 9,7$  por lo que se podría indagar acerca de la presencia de redes interpenetradas. Sin embargo, es prematuro realizar cualquier comentario acerca de esto ya que no se cuenta con la suficiente resolución en el difractograma para apreciar el detalle.

**Tabla 1-3:** Planos *hkl* asignados a las fases ( $2\theta$ ) halladas en los MOF-5-R teniendo en cuenta la información de DRX en monocristal para el MOF-5. Adaptado de Li (referencia 30).

MOF-5-R	Pos. [2 $\theta$ ]	Pos. [2 $\theta$ ] rep.	Planos <i>hkl</i>	MOF-5-R	Pos. [2 $\theta$ ]	Pos. [2 $\theta$ ] rep.	Planos <i>hkl</i>
H	8,98	N.R.	N.R.	CH <sub>3</sub>	6,96	6,90	200
H	9,95	9,75	220	CH <sub>3</sub>	9,78	9,75	220
H	14,89	15,00	331	CH <sub>3</sub>	13,82	13,81	400
H	15,79	N.R.	N.R.	CH <sub>3</sub>	15,45	15,45	420
H	17,87	17,94	511	CH <sub>3</sub>	22,63	22,73	533
H	19,38	19,55	440	Br	6,82	6,90	200
H	24,08	N.R.	N.R.	Br	8,88	N.R.	N.R.
H	26,31	N.R.	N.R.	Br	9,77	9,75	220
H	28,69	28,45	733	Br	13,83	13,81	400
H	31,20	N.R.	N.R.	Br	21,93	N.R.	N.R.
H	32,49	N.R.	N.R.	NO <sub>2</sub>	6,85	6,90	200
NH <sub>2</sub>	6,28	6,90	200	NO <sub>2</sub>	9,05	N.R.	N.R.
NH <sub>2</sub>	9,89	9,75	220	NO <sub>2</sub>	9,75	9,75	220
NH <sub>2</sub>	13,89	13,81	400	NO <sub>2</sub>	13,73	13,81	400
NH <sub>2</sub>	17,98	17,94	511	NO <sub>2</sub>	18,15	17,94	511
				NO <sub>2</sub>	21,63	N.R.	N.R.

\*Pos. (2 $\theta$ ): Posición de la fase en valores (2 $\theta$ ). rep.: MOF-5 monocristal reportado por Li <sup>30</sup>. N.R.: No se reporta fase de MOF-5 monocristal a este valor de (2 $\theta$ ).

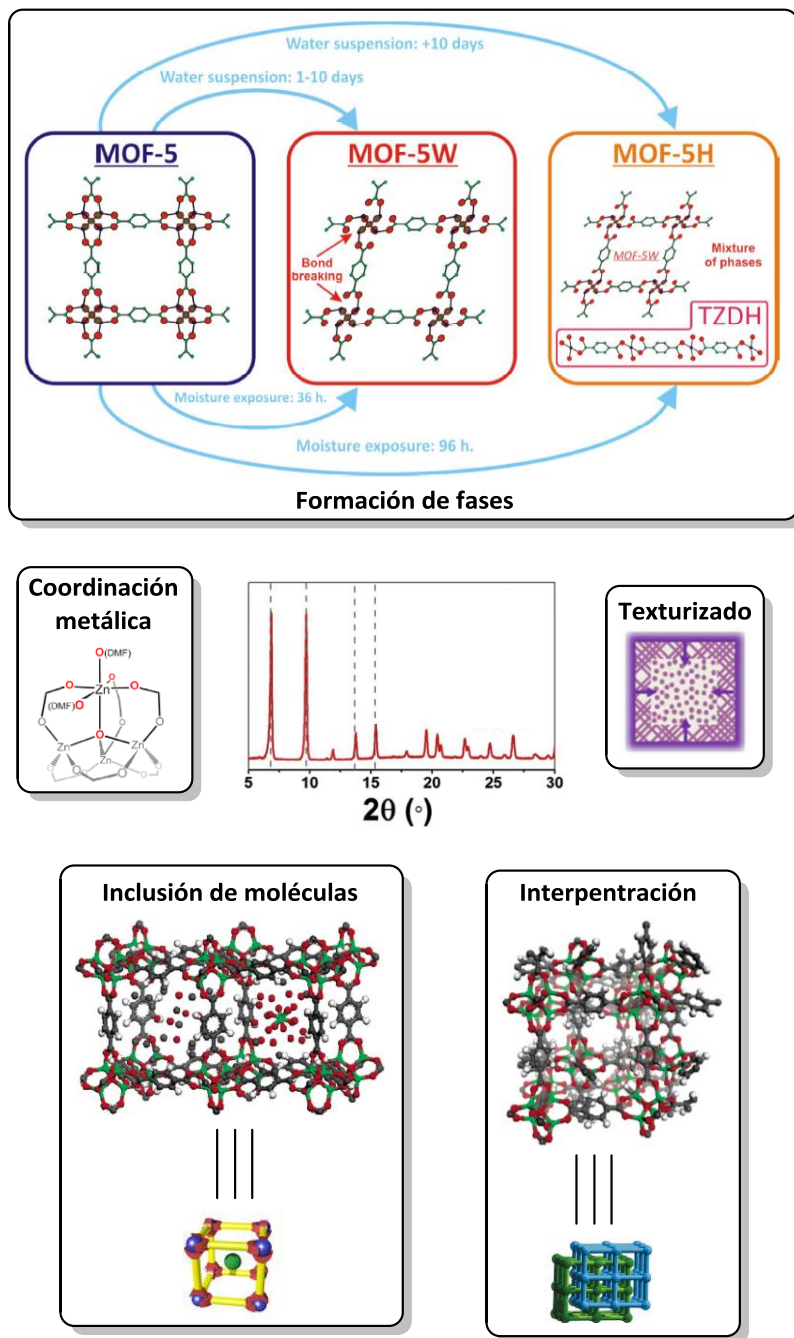
Se puede ver que la fase en  $2\theta \approx 8,9$  en el MOF-5, presenta la mayor intensidad respecto de las demás fases vistas en el difractograma (Figura 1-3). Por lo que se podría decir que la fase ZTDH posiblemente se encuentre en un gran porcentaje, pero no mayoritariamente; ya que otros autores han reportado difractogramas para MOF-5 con tamaños de partícula del orden de micrómetros a nanómetros, y diversas fases e intensidades entre  $2\theta \approx 10-30$ .<sup>37,29</sup> Adicionalmente, Kaye sugiere que la presencia de fases en  $2\theta \approx 15,8$  y  $17,8$  corresponden a un compuesto isoreticular al MOF-5; el MOF-69C =  $Zn_3(OH)_2(BDC)_2 \cdot 2DEF$ .<sup>51</sup> Este compuesto se forma cuando se realiza la síntesis de MOF-5 en dietilformamida (DEF), pero también puede suceder cuando se emplea DMF. De manera que para el MOF-5 sintetizado todavía se sigue indagando sobre todas las fases visibles en  $2\theta \approx 10-30$ , puesto que es difícil asignarlas con certeza.

El hecho que se forme la fase ZTDH, implica una distorsión previa del sistema cristalino desde una geometría *cúbica* a una *trigonal* como lo reporta Rodríguez,<sup>38</sup> y que se ilustra en la Figura 1-4. Numéricamente, esto se vería como un corrimiento de la fase en  $2\theta \approx 9,70$  para MOF-5 y  $2\theta \approx 9,73$  para ZTDH. Lo cual se esperaría para el MOF-5 sintetizado (Figura 1-3, MOF-5) teniendo en cuenta la fase que se aprecia en  $2\theta \approx 8,9$ , pero que la resolución del difractograma no permite identificar con certeza si es  $2\theta \approx 9,70$  ó  $9,73$ .

Respecto al disolvente empleado para la síntesis de MOF-5: N,N-dimetilformamida (DMF), se sabe que este puede establecer algún tipo de coordinación con uno de los cationes Zn(II) de las SBU, sin comprometer la integridad estructural de este.<sup>39</sup> Es por esto que a este tipo de SBU se les conoce como *SBU dinámicas*, en la cual adicional a la coordinación de DMF se puede dar también el intercambio de cationes metálicos de la misma carga como es el caso del  $Co^{2+}$ .

Además, la presencia de DMF ocluido al interior de la red del MOF puede distorsionar la línea base del difractograma y ensanchar los picos; especialmente a valores elevados de ( $2\theta$ ).<sup>29</sup> Por lo tanto, es difícil determinar si el MOF-5 que se sintetizó está totalmente libre de DMF, puesto que éste puede establecer interacciones con los cationes metálicos de la SBU. El único parámetro que se puede evidenciar en el difractograma obtenido, es que este no presenta distorsión alguna en su línea base, pero algunas fases alrededor de  $2\theta \approx 30$  presentan picos anchos, por lo que puede ser posible que aun quede DMF remanente al interior de la red.

**Figura 1-4:** Algunas características estructurales del MOF-5 interpretadas desde su difractograma (DRXP).<sup>39,38,40</sup> Adaptado de Hafizovic (referencia 37).





**Tabla 1-4:** Algunas características estructurales halladas para el MOF-5 por medio de DRXP.

Tipo de MOF-5	Representación	Pos. (2 $\theta$ )	Rel. Intensidad de fases
MOF-5 monocristal <sup>30</sup>	MOF-5	6,8 - 9,7	6,8 > 9,7
50% Hidróxido de cinc(II) ocluido <sup>37</sup>	MOF-5 $\cdot\frac{1}{2}$ [Zn(OH) <sub>2</sub> ]	5,95 - 6,00 - 9,60 - 9,65	6,0 < 6,8 < 9,7
Interpenetrado y con disolvente <sup>37</sup>	(MOF-5-MOF-5) $\cdot$ DMF	9,62 - 9,63	6,8 > 9,7
Interpenetrado <sup>37</sup>	(MOF-5-MOF-5)	9,58 - 9,62	6,8 > 9,7
Cúbico a trigonal <sup>37</sup>	(MOF-5) <sub>c</sub> $\rightarrow$ (MOF-5) <sub>t</sub>	9,73	N. A.
Cinc(II) tereftalato dihidrato (ZTDH) <sup>38</sup>	MOF-5W y MOF-5H	8,8	6,8 < 8,8 > 9,7

\*Pos. (2 $\theta$ ): Posición de la fase en valores (2 $\theta$ ). Rel.: Relación entre. N. A.: No Aplica.

En cuanto al tamaño de partícula de los MOFs, se sabe que las condiciones de síntesis convencionales (presión y temperatura ambiente) promueven la formación de nanopartículas entre 70-150 nm; como se había enunciado en párrafos anteriores.<sup>28</sup> Lo cual no es del todo bueno para el análisis por DRXP, ya que el difractograma obtenido cuando se tienen nanopartículas puede ser poco “resuelto” y por ende en algunos casos se requiere algún tipo de refinamiento.<sup>37</sup> El MOF-5 sintetizado al parecer presenta algunas de estas características; pues se ven picos anchos y con poca resolución, principalmente a valores altos de 2 $\theta$  (Figura 1-3, MOF-5). También cabe aclarar que a ninguno de los difractogramas de MOF-5-R se le realizó refinamiento alguno. No obstante, para la aplicación tecnológica que se le quiere dar a estos (telas antibacteriales), al tener partículas más pequeñas dispersas sobre la superficie del textil, se obtendrá una mayor área cubierta con MOFs y por ende una distribución más uniforme; por consiguiente, se esperaría un

mejor desempeño como textil antibacterial en comparación con una tela con partículas de MOF muy grandes.

Respecto a los demás compuestos tipo MOF-5-R se puede notar a manera de generalidad dos situaciones: ausencia o baja intensidad de fases para valores de  $2\theta > 15$  y gran intensidad de las fases con valores de  $2\theta < 15$ .

Inicialmente, al comparar estos difractogramas con el MOF-5 monocristal, se perciben semejanzas tanto en el número de fases como en la región donde aparecen ( $2\theta < 15$ ) (Figura 1-3 y Tabla 1-3). Por lo que, a partir de los difractogramas se podría sugerir que los MOF-5-R tienen una estructura muy semejante a la del MOF-5 monocristal; lo que es esperable, ya que todos estos son compuestos isoreticulares (mismo sistema cristalino). Sin embargo, en el detalle de las fases encontradas para estos se evidencian dos aspectos: solapamiento de fases en  $2\theta \approx 8,9$  y  $9,9$  para MOF-5-Br y MOF-5-NO<sub>2</sub> respectivamente; e identificación de la fase en  $2\theta \approx 9,8$  como el pico más intenso tanto para MOF-5-NH<sub>2</sub> como para MOF-5-CH<sub>3</sub>.

Lo anterior da para plantear que, el hecho de ubicar sustituyentes en la posición 2 del anillo aromático; tiene dos connotaciones. Primero, sí el sustituyente es de tipo electro-donor (-NH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>), se “fortalece” la interacción Zn(II)-carboxilato entre las SBU y el linker. Lo que conlleva a que la aparición de la fase ZTDH no se dé ( $2\theta \approx 8,8$ ); y por ende la estabilidad estructural del MOF-5-R frente a la humedad ambiental se incrementa, tal como se aprecia en la Figura 1-3. Esto concuerda con lo enunciado por Bellarosa en un estudio computacional realizado para MOFs isoreticulares en condiciones de humedad, donde concluye que para las aplicaciones que se les den a MOFs en medios acuosos; lo mejor es fortalecer el enlace metal-linker.<sup>53</sup>

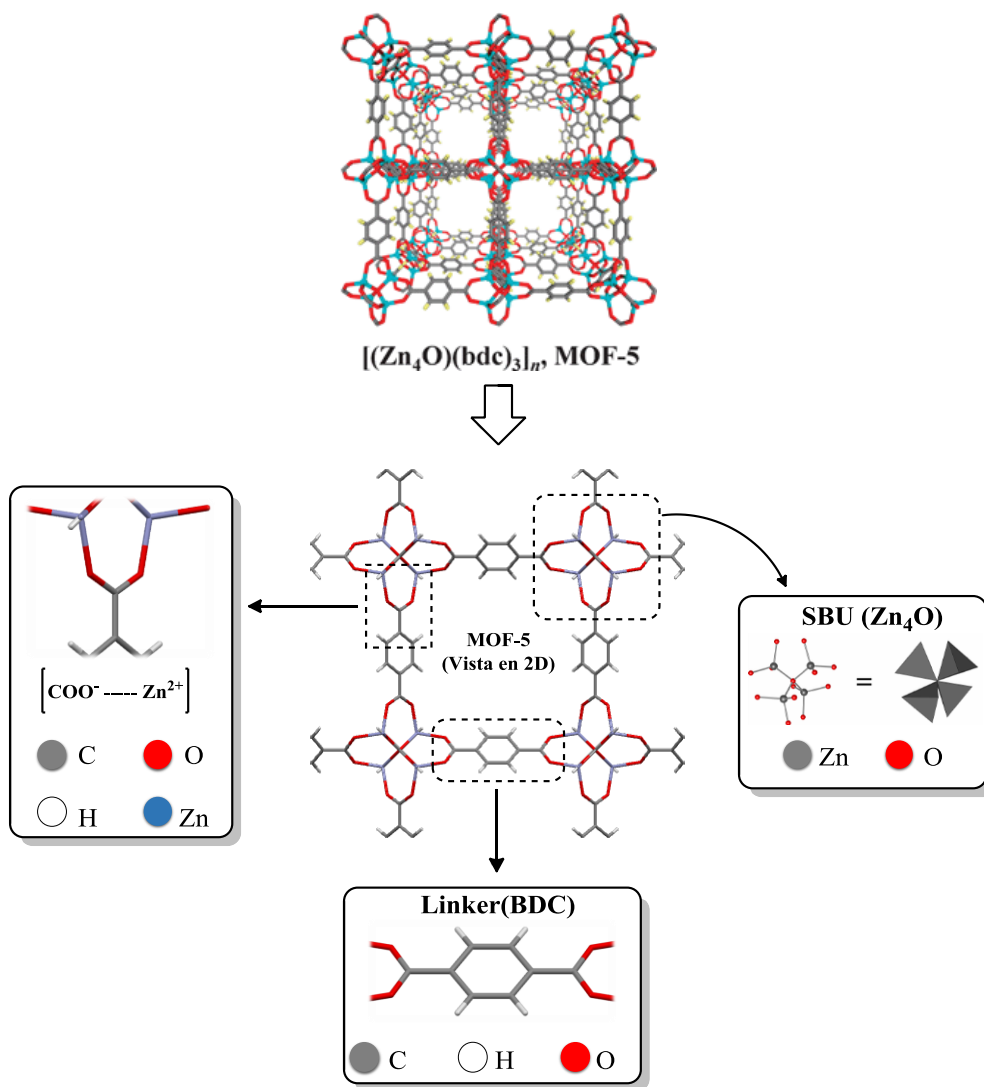
Segundo, para los MOF-5-R con grupos electro-atradores (-NO<sub>2</sub> y -Br), se identifica la fase ZTDH ( $2\theta \approx 8,8$ ). Advirtiendo que el MOF-5-NO<sub>2</sub> puede contener especies de Zn(OH)<sub>2</sub> ocluidas dentro de la red (Figura 1-4), debido a que su relación de intensidades de fases es  $2\theta: 6,8 < 9,7$  (Tabla 1-4), como Hafizovic lo ha indicado.<sup>37</sup> Mientras que el MOF-5-Br, presenta una red que puede estar interpenetrada con otras (Figura 1-4) debido a que sus fases tienen una relación de  $2\theta: 6,8 > 9,7$  (Tabla 1-4).

En el caso de MOF-5-R con grupos electro-donores ( $-\text{NH}_2$  y  $-\text{CH}_3$ ) podría darse la presencia de especies de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ocluidas, mas NO de la fase ZTDH ( $2\theta \approx 8,8$ ) ; cuya aparición se da típicamente cuando el MOF-5 se expone a humedad ambiental (Figura 1-4). En ninguno de los MOF-5-R aquí sintetizados (Figura 1-3) se observó la presencia o formación de fases de  $\text{ZnO}$  ( $2\theta = 31,9 - 34,6 - 36,4$ ) o de algunas otras correspondientes a los linkers con los cuales se sintetizaron estos.<sup>54</sup> Lo cual indica que los MOFs están libres de reactivos y de posibles agregados de  $\text{ZnO}$ .

Por su parte, con la espectroscopia infrarroja se esperaba poder identificar grupos  $\text{COO}^-$ ,  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}-\text{H}$ , principalmente, esto sí se tiene en cuenta su estructura (Figura 1-5). El espectro infrarrojo tomado para el MOF-5 (Figura 1-6), presenta una banda ancha alrededor de  $3300 \text{ cm}^{-1}$  típica de agua adsorbida dentro de la red, bandas de tipo carboxilato asimétrica y simétrica; alrededor de  $1610$  y  $1400 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Tanto la banda de agua adsorbida como las de tipo carboxilato se aprecian como bandas anchas debido a la formación de puentes de hidrogeno. En el primer caso, entre las mismas moléculas de agua adsorbida y en el segundo, entre los grupos  $\text{COO}^-$  y las moléculas de agua adsorbida que se hallen cerca a estos. Esto muestra que por ser este un material altamente poroso, no solo se debe referir a su estructura dentro de la interpretación de sus espectros; sino también a las posibles sustancias que se hallen dentro de sus cavidades, pues en el espectro FT-IR es clara la presencia de agua tanto adsorbida como coordinada, esta última en  $3605 \text{ cm}^{-1}$ .

Las bandas de tensión  $\text{C}-\text{H}$  y  $\text{C}=\text{C}$  usualmente vistas en compuestos con anillos aromáticos no se logran apreciar claramente. Esto es debido a la banda ancha de agua adsorbida que oculta o solapa las tensiones  $\text{C}-\text{H}$  hacia los  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . De igual manera sucede con las tensiones  $\text{C}=\text{C}$  aromáticas que se esperan alrededor de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , pero que en este caso se encuentran solapadas con las dos bandas anchas de tipo carboxilato que se indicaron en el párrafo anterior. Sin embargo, sí se denotan fácilmente bandas de tipología aromática en  $1015$ ,  $825$  y  $760 \text{ cm}^{-1}$ . En  $1015 \text{ cm}^{-1}$  se ubica un modo vibracional correspondiente al anillo bencénico, mientras que las otras dos bandas indican el tipo de sustitución 1,4 que presenta en anillo al tener allí grupos los carboxilato (Figura 1-6).

**Figura 1-5:** Representación gráfica de la estructura del MOF-5 y sus partes. Adaptado de Li (referencia 30).



Todos los compuestos MOF-5-R aquí sintetizados presentan un espectro FT-IR muy semejante y se diferencian básicamente en los grupos funcionales que se ubican en la posición 2 del anillo, en los casos donde no se da solapamiento con las bandas anteriormente mencionadas: agua adsorbida, COO<sup>-</sup> y C=C. Adicionalmente, para el MOF-5 se identifica una banda muy aguda en 3605 cm<sup>-1</sup> que corresponde a agua “fuertemente

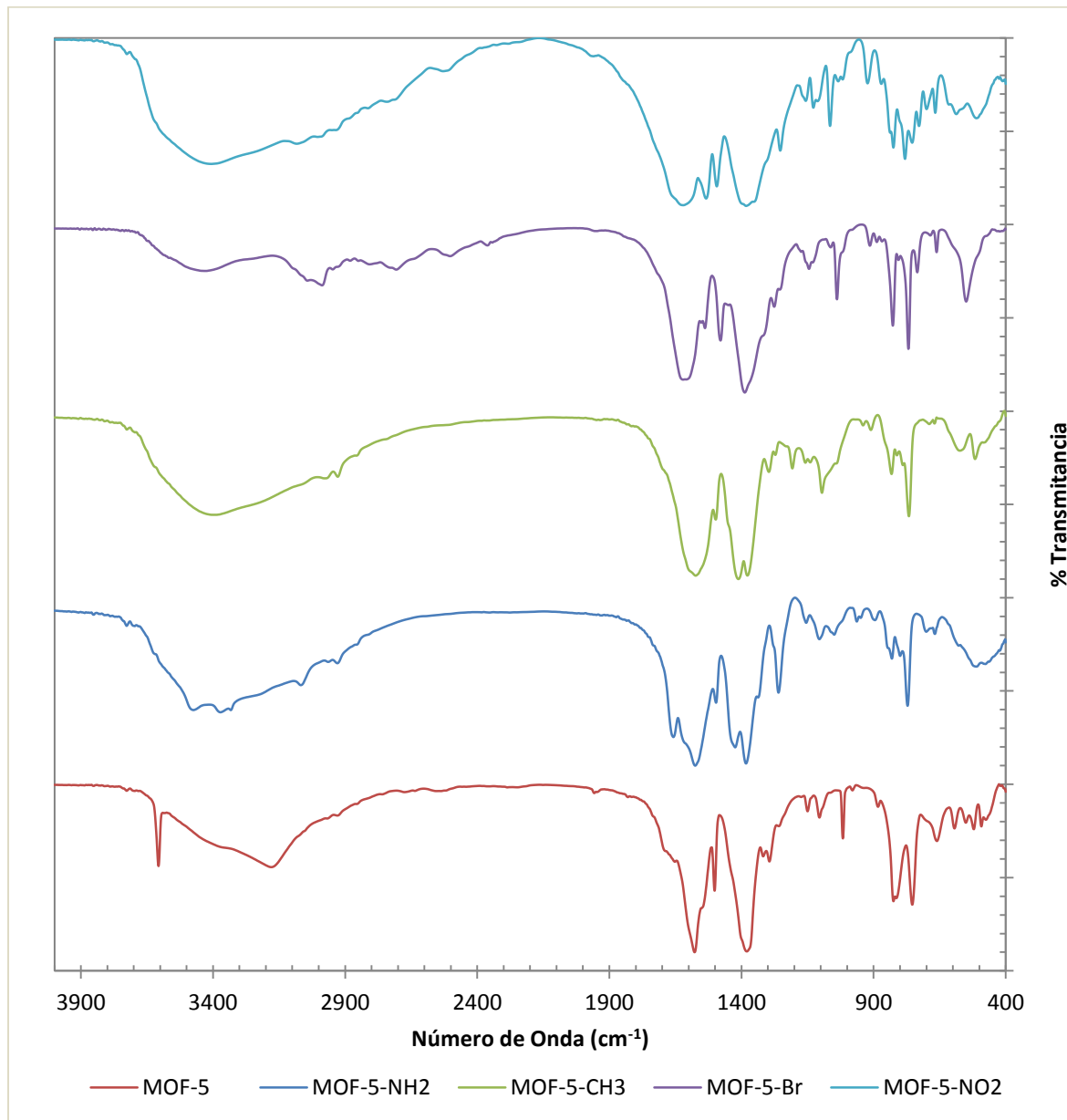
enlazada” o “coordinada”.<sup>29</sup> Esto sucede porque la estructura del MOF-5 presenta cierta “sensibilidad” ante la presencia de agua; tanto como humedad ambiental del 70-80 %, como al encontrarse el MOF disperso en agua.<sup>55</sup> De esta manera se genera una distorsión en el sistema cristalino cúbico del MOF, que eventualmente puede llegar hasta la generación de una nueva fase; como se ha evidenciado por DRXP (fase ZTDH, Figura 1-4). No obstante, Rodríguez y colaboradores sugieren que este proceso podría revertirse si el MOF se coloca en DMF seco a temperatura ambiente por varios días.<sup>38</sup> Este tema de la interacción que se presenta entre la red de MOF-5 y el agua sigue en constante discusión, pues aún no se ha llegado a comprender totalmente este fenómeno.

En cuanto al MOF-5-NH<sub>2</sub>, en el espectro se alcanza a apreciar tenuemente las bandas de amina primaria aromática, tensión N-H en: 3468 y 3374 cm<sup>-1</sup> (Figura 1-6). Nuevamente es difícil su apreciación debido a la banda ancha de agua adsorbida que se superpone a estas, pero que se ven como ligeras protuberancias. Adicionalmente, en 1258 cm<sup>-1</sup> se aprecia una banda de intensidad media correspondiente al modo *bending* o doblez del enlace C-NH<sub>2</sub> (Tabla 1-5).

En relación al MOF-5-CH<sub>3</sub>, no se aprecia ninguna banda distinta a las típicas halladas en el MOF-5 ya que el grupo sustituyente metilo (-CH<sub>3</sub>) no presenta bandas características que lo diferencien del MOF-5 y por ende por FT-IR no se aprecien diferencias.

Respecto al MOF-5-Br, se aprecia una banda de intensidad media en 660 cm<sup>-1</sup> que corresponde al estiramiento C-Br. Además, se logra apreciar una región de bandas de intensidad baja pero que sobresale entre 2350-3000 cm<sup>-1</sup>; bandas que podrían corresponder a algunos sobretonos referentes a bandas de tipo (COO<sup>-</sup>) que se ubican en 1600-1300 cm<sup>-1</sup>. De igual forma puede haber alguna contribución de estiramientos C-H ≈3000 cm<sup>-1</sup>, ya que en este caso la banda correspondiente a agua adsorbida no es tan ancha como para solaparlas; revelando así bandas que no se vieron en los otros MOF-5-R.

**Figura 1-6:** Espectros infrarrojos (FT-IR) de los MOF-5-R sintetizados.



Finalmente, el MOF-5-NO<sub>2</sub> muestra un espectro con bandas muy anchas. Alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup> la banda correspondiente a agua adsorbida y hacia 1700-1300 cm<sup>-1</sup>, bandas de tipo: COO<sup>-</sup>, C=C y N-O. Estas últimas también se ven afectadas por la formación de posibles puentes de hidrogeno que con el agua adsorbida. En 1252 cm<sup>-1</sup> se aprecia la banda correspondiente al *bending* o doblez del enlace C-NO<sub>2</sub>. Hacia los 780 cm<sup>-1</sup> donde normalmente se hallan bandas características de sustitución aromática, se denotan como

muchas bandas contiguas de menor intensidad que probablemente corresponden a modos vibracionales del anillo aromático trisustituido en posiciones 1,2,4. En donde la presencia del grupo nitro en la posición 2 del anillo y la formación de puentes de hidrógenos, hacen que estas se ensanchen (Figura 1-6, MOF-5-NO<sub>2</sub>).

Lo anterior permite adaptar la metodología de síntesis de MOF-5-R indicada en este capítulo, para el anclaje de estos sobre telas de algodón.

**Tabla 1-5:** Bandas comunes en el infrarrojo para compuestos tipo MOF-5-R y algunas de grupos funcionales sustituyentes.

Grupo Funcional	Banda(cm <sup>-1</sup> )	Valor rep. (cm <sup>-1</sup> )	Posible Asignación
H <sub>2</sub> O Ads.	3600-3000	3500-3200 (MOF-5) <sup>29</sup>	O-H Tens.
C=O As.	1613-1575	1610-1550 (MOF-5) <sup>29</sup>	Tens. Asim.
C=O Sim.	1407-1372	1420-1335 (MOF-5) <sup>29</sup>	Tens. Sim.
C-C Ar.	1094-1015	1054 <sup>56</sup>	C-C Ar. Mod.
Ar.	832-822	831 <sup>56</sup>	C-H Ar. Mod. F. P.
Ar.	780-753	753 <sup>56</sup>	Resp. Ar.
H <sub>2</sub> O coord.	3605	3610 (MOF-5) <sup>29</sup>	Zn---O-H
N-H	3468	3507 <sup>56</sup>	Tens. As.
N-H	3374	3393 <sup>56</sup>	Tens. As
-NH <sub>2</sub>	1258	1233 <sup>56</sup>	C-NH <sub>2</sub> Dob.
-NO <sub>2</sub>	1252	---	C-NO <sub>2</sub> Dob.
C-Br	550	662 <sup>56</sup>	C-Br Tens.

\*Valor rep.: valor reportado para determinado modo vibracional. Tens.: Tensión. Mod. F. P.: Modo fuera del plano. Coord.: Coordinación. As.: Asimétrica. Sim.: Simétrica. Ar.: Aromático. Ads.: Adsorbida. Dob.: Doble (bending). Resp.: Respiración. Zn---O-H: Interacción Zn-O.





## 2. Carboximetilación de telas de algodón

Este proceso se llevó a cabo para lograr el anclaje químico de las partículas de MOF a la tela de algodón. Consiste en una reacción de sustitución nucleofílica donde se adiciona un fragmento orgánico *carboximetilo* ( $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) para poder enlazar cationes ( $\text{Zn}^{2+}$ ) y desde allí construir los MOFs de interés en este trabajo.

### 2.1 Materiales y métodos

#### 2.1.1 Carboximetilación aniónica

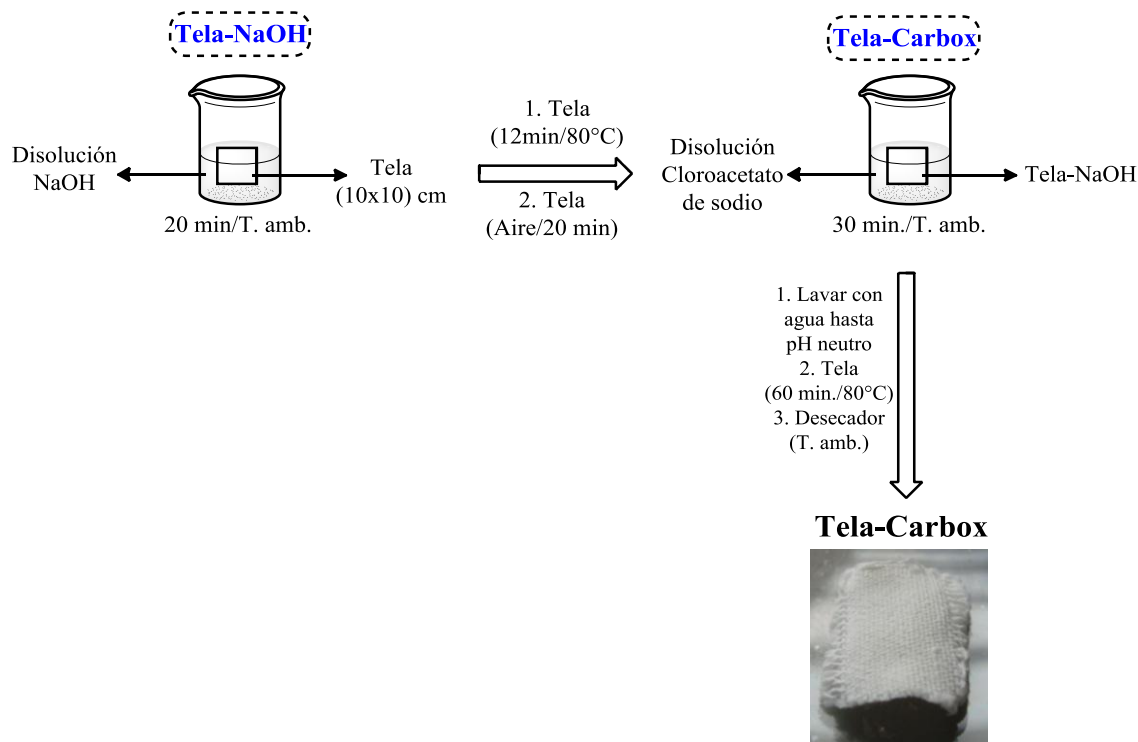
Teniendo en cuenta lo reportado por Wang;<sup>57</sup> se desarrolla el siguiente procedimiento.

Se prepararon disoluciones acuosas de: hidróxido de sodio (NaOH: 200 mg/mL) y cloroacetato de sodio ( $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ : 200 mg/mL), como se indica en la Tabla 1-1. Seguidamente, se tomó una porción de *tela* de 10x10 cm y se sumergió en la disolución acuosa de NaOH por 20 minutos a temperatura ambiente. Luego, esta tela se retiró de la disolución y se llevó al horno a 80°C por 12 minutos. Después, la tela se retiró del horno y se dejó enfriar por 20 minutos.

Posteriormente, la tela se sumergió en la disolución de cloroacetato de sodio por 30 minutos a temperatura ambiente. Se retiró la tela de la disolución y se lavó con agua destilada hasta que estos lavados indicaran un pH  $\approx 7$ . Se llevó la tela al horno a 80°C por una hora. Luego, esta se retiró del horno y se dejó enfriar en un desecador hasta

temperatura ambiente. Se pesó y almacenó. Este procedimiento se ilustra en la Figura 2-1. Finalmente, esta tela se cortó en porciones de 2x2 cm para diversos ensayos y análisis. A esta tela se le designa como *tela carboximetilada* ó *Tela-Carbox*.

**Figura 2-1:** Proceso de carboximetilación de telas de algodón.



### 2.1.2 Determinación del grado de carboximetilación

El contenido de grupos carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) resultantes en la *tela carboximetilada* se determinó mediante una titulación ácido-base y se reporta en unidades de:  $\mu\text{Eq}$  de carboximetilación/1 g de tela. El método se adaptó teniendo en cuenta lo reportado por Wang y Vargantwar.<sup>57-58</sup> A partir de los cuales se propone el siguiente procedimiento.

Se tomaron porciones **2x2 cm** tanto de tela de algodón como de *tela carboximetilada*. Por separado, se sumergió cada una en una disolución de HCl (0,5%) durante la noche. Luego, se siguió el proceso tal como se indica en la Figura 2-2. Este proceso se realizó tres veces

para la tela de algodón y siete veces para la *tela carboximetilada* con el fin de realizar una determinación estadística de este valor.

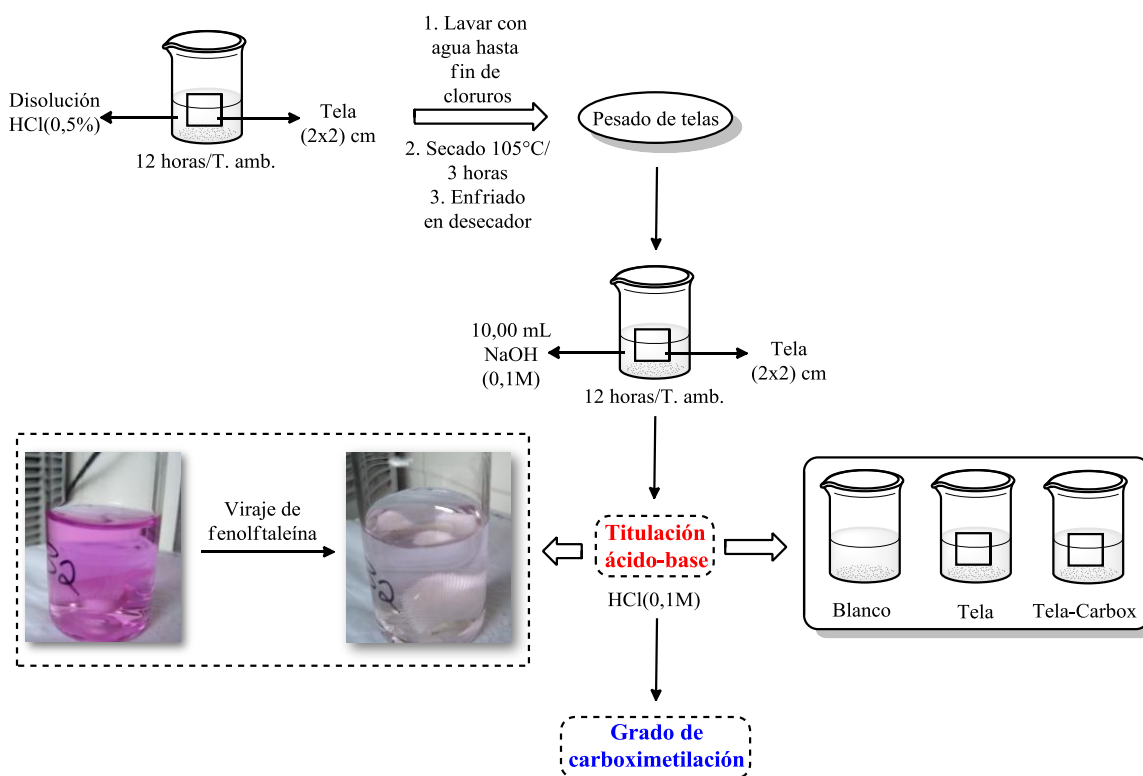
Por tanto, se determinan las moles de HCl con las cuales se titularon los 10,00 mL ± 0,03 mL de disolución de NaOH en las muestras: *Blanco* (10,00 mL ± 0,03 mL NaOH), *Tela* y *Tela-Carbox* (Figura 2-2). La determinación matemática del grado de carboximetilación de la *tela carboximetilada*, se realiza teniendo en cuenta las ecuaciones 1 y 2.

$$Ec. (1) \frac{\text{mmol de Carboximetilación}}{\text{mg Tela-Carbox}} = \frac{\text{mmol Blanco} - \text{mmol Tela}}{\text{mg Tela}} - \frac{\text{mmol Blanco} - \text{mmol Tela-Carbox}}{\text{mg Tela-Carbox}}$$

$$Ec. (2) \text{Grado de carboximetilación } (\mu\text{Eq de carboximetilación/g de Tela})$$

$$= \frac{\text{mmol de Carboximetilación}}{\text{mg Tela-Carbox}} * \frac{1000 \mu\text{Eq de Carboximetilación}}{1 \text{ mmol de Carboximetilación}} * \frac{1000 \text{ mg Tela-Carbox}}{1 \text{ g Tela-Carbox}}$$

**Figura 2-2:** Determinación del grado de carboximetilación de las telas de algodón.



## 2.2 Caracterización de telas: algodón y carboximetilada

Tanto a la tela de algodón (material de partida) como a la tela carboximetilada, se les tomó un análisis por DRXP y ATR-FTIR. En donde, se obtuvieron los siguientes resultados.

### 2.2.1 Tela de algodón:

ATR-FT-IR ( $\bar{\nu}_{max}$ :  $cm^{-1}$ ): 3326 (O-H), 2892 (C-H), 1636 (C=O conj. H<sub>2</sub>O), 1423 (C-H def. As.), 1362 (C-H def. Sim.), 1311 (O-H def.), 1156 (C-O-C As.), 1023 (C-O), 892 (Glu. Tens.). PXRD (Ángulo  $2\theta$ ) valores aproximados: 15,1 – 16,8 – 20,4 – 23,0 – 34,5. Donde la abreviatura “Glu”, representa glucosa.

### 2.2.2 Tela carboximetilada:

ATR-FT-IR ( $\bar{\nu}_{max}$ :  $cm^{-1}$ ): 3303 (O-H), 2918 (C-H Tens.), 1725 (COOH Tens.), 1648 (O-H def. H<sub>2</sub>O), 1314 (O-H def.), 1152 (C-O-C As.), 1015 (C-O), 838 (Glu. Tens.). PXRD (Ángulo  $2\theta$ ) valores aproximados: 10,8 – 15,1 – 17,1 – 20,2 – 22,9 – 34,9. Donde abreviatura “Glu”, representa glucosa.

**Tabla 2-1:** Datos obtenidos para el cálculo del grado de carboximetilación de la tela de algodón, muestras 2x2 cm.

Tipo	Masa (mg)	Volumen HCl (mL)
TB	87,3	8,00
TB	90,4	8,05
TB	89,9	8,00
TC	86,2	7,15
TC	115,4	6,65
TC	101,4	6,90
TC	112,7	6,75
TC	112,1	6,70
TC	116,2	6,60
TC	120,2	6,55
NaOH-disolución	N.A.	8,70
NaOH-disolución	N.A.	8,65
NaOH-disolución	N.A.	8,70

\* TB: Tela Blanca (Tela de algodón). TC: Tela Carboximetilada. N.A.: No Aplica.

## 2.3 Resultados y discusión

La celulosa es el material orgánico renovable más abundante en la biosfera, aproximadamente  $5 \times 10^{11}$  toneladas son producidas anualmente en el mundo.<sup>59</sup> Por este motivo, el estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones redimen gran importancia.

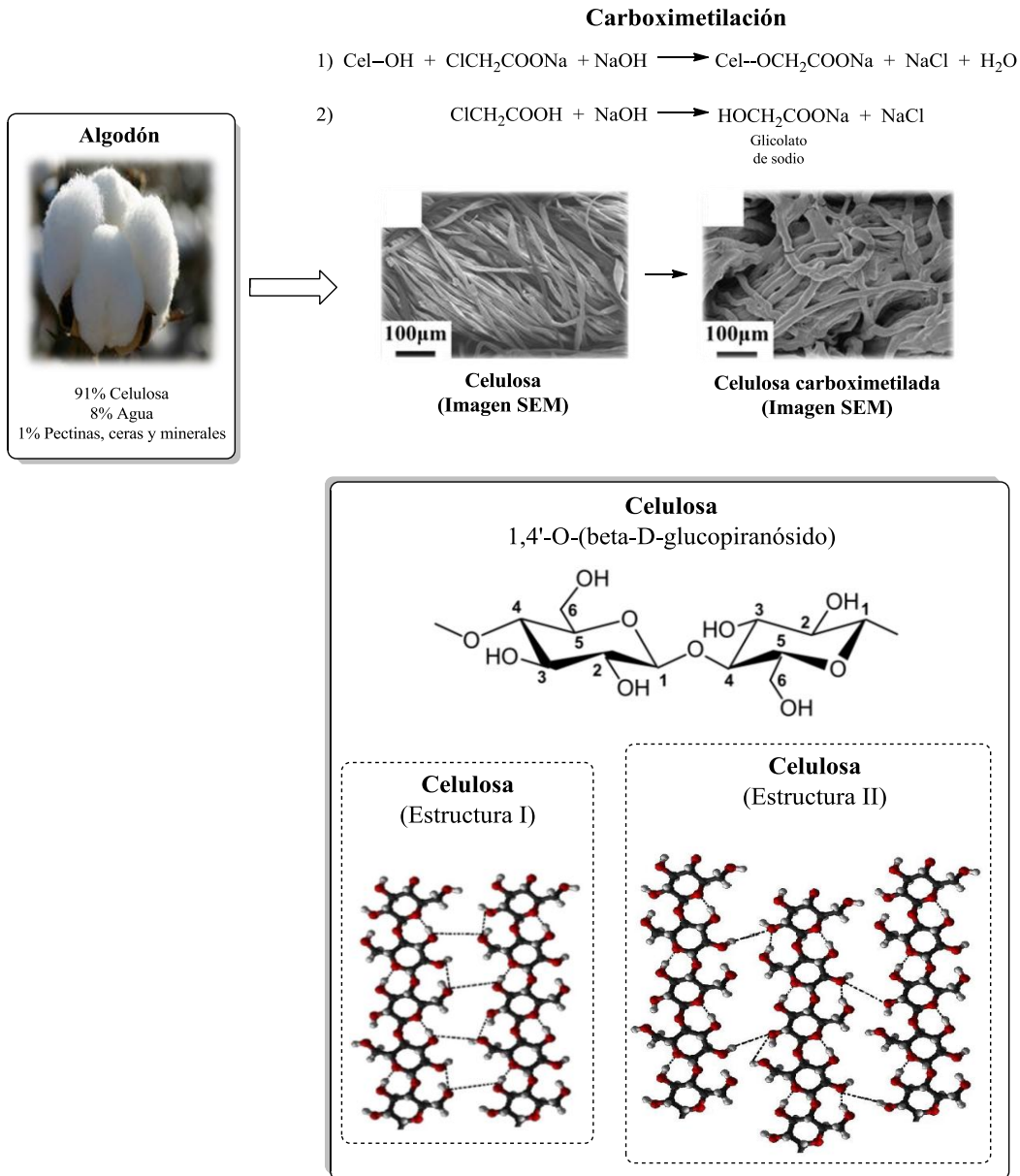
La carboximetilación de la celulosa es un proceso que aprovecha la reactividad de los grupos OH en la celulosa para obtener diversos materiales.

El algodón es uno de los productos naturales con un altísimo contenido de celulosa ( $\approx 91\%$ ) (Figura 2-3) y se han descubierto hasta cuatro tipos de estructura en esta.<sup>60</sup> Dentro de los cuales, los más estudiadas han sido la *Celulosa I* y *Celulosa II*. En ambas estructuras se hallan puentes de hidrógeno tanto intramoleculares como intermoleculares. En la *Celulosa I*, las cadenas de 1,4'-O-( $\beta$ -D-glucopiranosido) se hallan paralelamente alineadas; mientras que en la *Celulosa II* hay cierto desfase una respecto de la otra. Dichas estructuras son diferenciables mediante DRXP.

Por otro lado, el proceso de carboximetilación consiste en varios pasos como se ha indicado dentro del procedimiento (Figura 2-1). Primero, la *activación o mercerización*; que corresponde a todos aquellos procesos que favorecen la accesibilidad de los agentes químicos a los poros internos de las fibras, rompiendo agregados fibrilares y por tanto aumentando el área superficial accesible.<sup>61</sup> Usualmente, este paso se lleva a cabo empleando álcalis como el NaOH en agua o en mezclas de agua-alcohol. Segundo, el *secado u hornificación*; refiere al empleo de temperatura para retirar el disolvente o parte de él, antes de la carboximetilación. Este paso es de suma importancia ya que dependiendo del grado de hinchamiento (*swelling* en inglés) que se deje después del secado; se puede dar cerramiento de los poros en las fibrillas o entrecruzamiento de las mismas, incrementando o reduciendo el área superficial accesible.

Tercero, la *carboximetilación* (Figura 2-3); durante la cual se realiza una eterificación, añadiendo grupos carboximetilo ( $-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ ) sobre los grupos hidroxilo de la celulosa y donde eventualmente se podría dar la formación de glicolato de sodio si el pH del medio no es el adecuado. Una de las formas más usadas para evaluar el rendimiento de esta reacción es evaluar el grado de sustitución (*DS* por sus siglas en inglés).<sup>62</sup> Este es un rango que varía entre 0-3, expresando la proporción de grupos OH en carbonos: 2, 3 y 6, transformados en carboximetilo ( $-\text{OCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ ), tales carbonos se indican en la Figura 2-3. Algunos autores indican que realizar la carboximetilación de manera heterogénea (tela-disolvente) en medio acuoso en un solo paso, logra un DS máximo entre 1,3-1,5.<sup>59</sup> Por lo que se utilizan mezclas de agua-alcohol como disolvente para incrementar este valor.

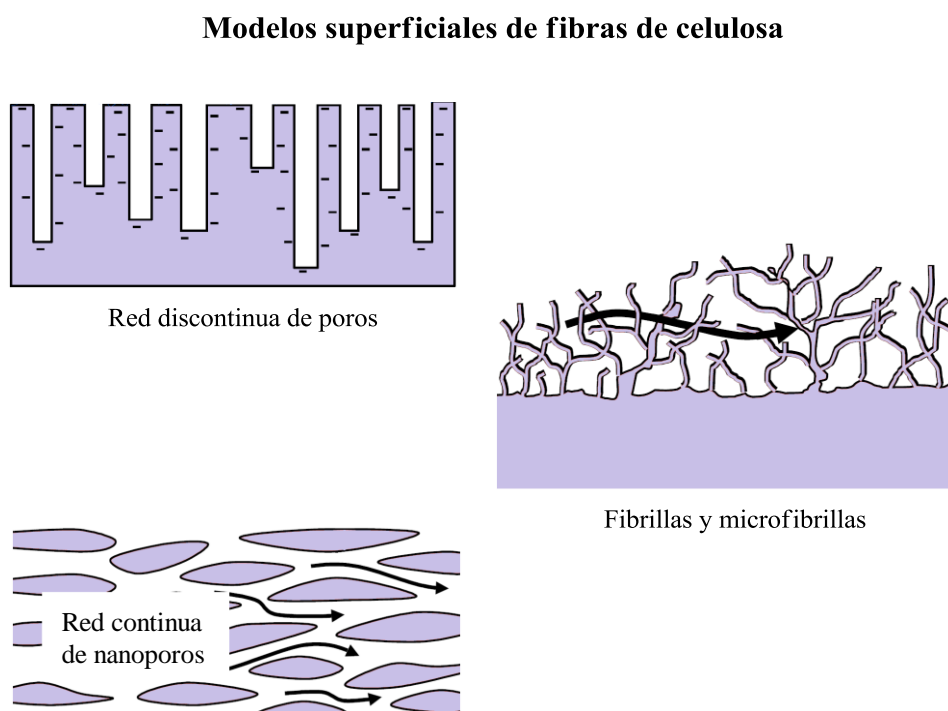
**Figura 2-3:** Algunas características del algodón, la celulosa y su proceso de carboximetilación. <sup>62</sup> Adaptado de Tosh (referencia 59).



Los tres pasos anteriores están sujetos a comprender la forma de la superficie en las fibrillas de celulosa; en el material que se va a realizar el proceso de carboximetilación. Pues a partir de medidas electrocinéticas que algunos autores han realizado, se han

propuesto diversos modelos para explicar los resultados hallados (Figura 2-4). Esto implica que cualquier reacción que se realice sobre la celulosa es mucho más compleja de lo que parecería, puesto que depende de muchos factores entre ellos su superficie.

**Figura 2-4:** Algunas modelos superficiales para las fibras de celulosa.<sup>63</sup> Adaptado de Hubbe (referencia 63).



Dentro de las metodologías empleadas para medir el grado de carboximetilación, se encuentran: titulación ácido-base y titulación (SC/SP). La titulación ácido-base,<sup>57</sup> es un procedimiento clásico en el cual el TOTAL de los grupos carboxilo (COOH) existentes en la celulosa se titulan con una base fuerte para ser cuantificados. Mientras que para la titulación (SC/SP): (*Stream Current/Stream Potential* por sus siglas en inglés). Solo se



titulan los grupos carboxilo (COOH) SUPERFICIALMENTE ACCESIBLES, y cuyo valor normalmente es menor al determinado por la titulación ácido-base.

Teniendo en cuenta lo anterior y el procedimiento empleado para determinar el grado de carboximetilación (numeral 2.1.2), se obtuvo que el grado de carboximetilación para la tela de algodón fue de 1034  $\mu\text{Eq/g}$  de tela (Tabla 2-2). Este valor difiere ligeramente del reportado 1028  $\mu\text{Eq/g}$  de tela.<sup>57</sup> Donde, teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a esta medida, el valor reportado termina siendo igual al valor medido en nuestra tela.

**Tabla 2-2:** Determinación del grado de carboximetilación.

<b>Grado de carboximetilación</b>	<b>Valor (<math>\mu\text{Eq/g}</math> de tela)</b>
Tela carboximetilada (titulación ácido-base)	(1034 $\pm$ 25)
Tela carboximetilada (Rep.) <sup>57</sup> (titulación ácido-base)	(1028 $\pm$ 32)
Tela carboximetilada (Rep.) <sup>57</sup> (titulación SC)	(229 $\pm$ 15)

\*SC: titulación Stream Current. Rep.: Valor reportado por Wang.<sup>57</sup>

Este resultado puede llevar a pensar que la metodología que se tomó como referencia de Wang y Vargantwar,<sup>57-58</sup> para realizar la carboximetilación de las telas de algodón en este trabajo (Figura 2-1) es bastante “robusta”. Si bien ya se ha advertido en párrafos anteriores que cualquier reacción sobre la celulosa se ve afectada por diversos factores, el hecho de haber dejado 20 minutos la tela al aire para que disminuyera su temperatura y 30 minutos en el medio de carboximetilación; partes diferentes al procedimiento reportado. Estas variaciones no promovieron ningún cambio en el valor del grado de carboximetilación respecto a lo reportado por Wang.<sup>57</sup>

Adicionalmente, teniendo en cuenta la aplicación que se le va a dar a las telas de algodón, en la cual se requieren grupos carboxilato superficiales; se desconoce la cantidad de estos

ya que no se realizó una titulación (SC/SP) debido a su instrumentación. No obstante, ya que el grado de carboximetilación determinado es tan semejante al de la referencia;<sup>57</sup> se podría inferir también que el número de grupos carboxilato superficiales podría ser semejante, alrededor del 20% del grado de carboximetilación total, 229  $\mu\text{Eq/g}$  de tela (Tabla 2-2).

Dentro de los objetivos de este trabajo está el anclaje de MOFs a las telas de algodón, pero por el momento no se ha tenido en cuenta la influencia del grado de carboximetilación en este proceso. Es decir, qué tanto puede variar la capacidad de anclar más o menos partículas de MOF al incrementar/reducir el grado de carboximetilación. Por esta razón, no se profundizó en una caracterización más detallada de la superficie de las telas de algodón empleadas.

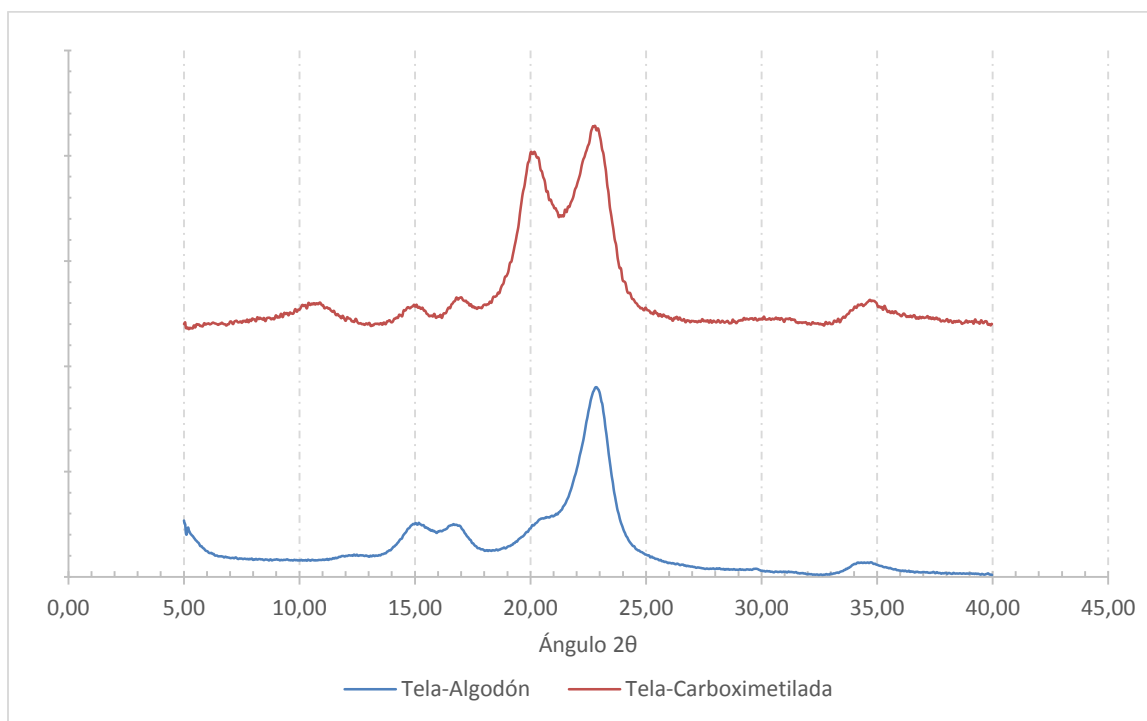
Por otro lado, los difractogramas DRXP para las muestras de tela: algodón y carboximetilada se aprecian en la Figura 2-5. Como primera medida se calculó un parámetro básico en la celulosa conocido como índice de cristalinidad (%IC). Este parámetro relaciona dos tipos de estructura hallada en la celulosa: la tipo I (cristalina) y la tipo II (amorfa, Figura 2-3). Existen por lo menos 4 técnicas a partir de las cuales se puede calcular el índice de cristalinidad: DRXP, RMN, FTIR y Raman. Dentro de los cuales la más ampliamente usada para su determinación es la DRXP.<sup>60</sup> Empleando DRXP, se relaciona la intensidad entre las fases: *002* y *amorfa* ( $2\theta \approx 18$ ). Dichos resultados se consignan en la Tabla 2-3. El difractograma de la tela de algodón (Tela-Algodón, Figura 2-5) que se empleó en este trabajo, indica la presencia de celulosa tipo I, en donde se identifican fácilmente sus fases: 101, 101-, 021, 002, 040. Por lo que en principio se esperaría un alto grado de cristalinidad.

Para la tela carboximetilada (Tela-Carboximetilada, Figura 2-5), se denota la presencia de dos nuevas fases,  $2\theta = 10,8$  y  $17,1$ . Estas corresponden a la presencia de celulosa tipo II o también llamada *celulosa amorfa*.

La muestra de tela de algodón presenta un %IC de 77,6, denotando una alta proporción de *Celulosa I*. Sin embargo, al realizar la carboximetilación este valor se incrementa a 89,1, lo cual en principio sería confuso; ya que por lo general este tipo de reacción (carboximetilación) reduce el %IC debido a que el proceso aumenta el área superficial

accesible.<sup>62</sup> Esta situación se debe a varios aspectos. Primero, el método DRXP para calcular el %IC es un método cualitativo y por ende sus valores son tentativos o dan apenas una idea de la proporción: celulosa cristalina – celulosa amorfa.<sup>60</sup>

**Figura 2-5:** Difractogramas de rayos X en polvo (DRXP) para las muestras: tela de algodón y tela carboximetilada.



Segundo, para realizar el cálculo del %IC, el valor que se tomó para la *fase amorfa* en este trabajo fue de  $2\theta = 18,3$ ; ya que algunos autores así lo recomiendan.<sup>60</sup> Esto conlleva a que si el pico para la fase amorfa no se halla en  $2\theta = 18,3$ , se conduzca a una determinación posiblemente errada.

Tercero, el hecho de aumentar el valor del %IC no significa que la tela se halla “cristalizado” durante la carboximetilación; simplemente que la diferencia entre la intensidad de las fases:

002 ( $2\theta=23$ ) y amorfa ( $2\theta=18,3$ ), ha aumentado. Por lo que al emplear la relación matemática para calcular este valor (Tabla 2-3), resulta en un incremento respecto a la Tela-Algodón. Esto sugiere que durante la carboximetilación que se realizó (en medio acuoso), la reacción procedió preferentemente en las regiones amorfas de la celulosa más que sobre las cristalinas. Este resultado difiere con lo que algunos autores como Zhao han reportado;<sup>62</sup> puesto que este indica que al realizar la carboximetilación tanto en agua como en mezclas de agua-alcohol, siempre se reduce el %IC. Lo cual implica que independiente de las condiciones de la reacción se puede aumentar o reducir el %IC según se requiera. Bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM); las fibras de celulosa que han sido carboximetiladas usualmente presentan un aspecto: “pegajoso, hinchado y desordenado”, respecto a la tela sin tratamiento (Figura 2-3).

**Tabla 2-3:** Fases obtenidas a partir de los difractogramas DRXP para las muestras: Tela de algodón (Tela-Algodón) y Tela carboximetilada (Tela-Carboximetilada).

Muestra	( $2\theta$ )	Plano <i>hkl</i> rep. <sup>60</sup>
Algodón	15,1	101 (Cel. I)
Algodón	16,8	101- (Cel. I)
Algodón	20,4	021 (Cel. I)
Algodón	23,0	002 (Cel. I)
Algodón	34,5	040 (Cel. I)
Carboximetilada	10,8	(Cel. II)
Carboximetilada	15,1	101 (Cel. I)
Carboximetilada	17,1	(Cel. II)
Carboximetilada	20,2	021 (Cel. I)
Carboximetilada	22,9	002 (Cel. I)
Carboximetilada	34,9	040 (Cel. I)
%IC (Tela algodón) ( $I_{am} = 2\theta = 18,3$ )	<b>77,6</b>	$\%IC = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} * 100$
%IC (Tela carboximetilada) ( $I_{am} = 2\theta = 18,3$ )	<b>89,1</b>	$\%IC = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} * 100$

\*Rep.: valores reportados por Park.<sup>60</sup>

Adicionalmente, si la reacción de carboximetilación procede primordialmente sobre la celulosa amorfa (*Celulosa II*); esto indicaría que la celulosa se está transformando en alguna de las otras estructuras que se conocen de la celulosa, tal vez tipo III o IV. Pero que por la metodología empleada (difractograma DRXP), no se pueden apreciar fácilmente.

En cuanto a los espectros ATR-FTIR obtenidos para las telas: algodón y carboximetilada (Tela Algodón y Tela Carboximetilada, Figura 2-6). Se evidencia la banda típica de agua adsorbida en  $3326\text{ cm}^{-1}$ , vibración esperada sabiendo que el algodón normalmente contiene alrededor de un 8% de agua (Figura 2-3). Esta banda es ancha pero no lo suficiente como para ocultar las tensiones C-H de la glucosa en  $2892\text{ cm}^{-1}$ .

Hacia la mitad del espectro, se halla la banda de tipo C=O conjugada con puentes de hidrógeno del agua adsorbida en  $1636\text{ cm}^{-1}$ .<sup>64</sup> Esta banda que en principio no se espera, se debe a la formación de grupos carbonilo en los carbonos 2, 3, y 6 de la glucosa (Figura 2-3). Grupos que se pueden formar durante el proceso de manufactura de tela y que por ello se hallan en muy baja proporción; identificándose con una pequeña banda apenas diferenciable en el espectro (Figura 2-6). En  $1423$  y  $1362\text{ cm}^{-1}$ , aparecen las deformaciones en el plano de los grupos (-CH) en la glucosa.

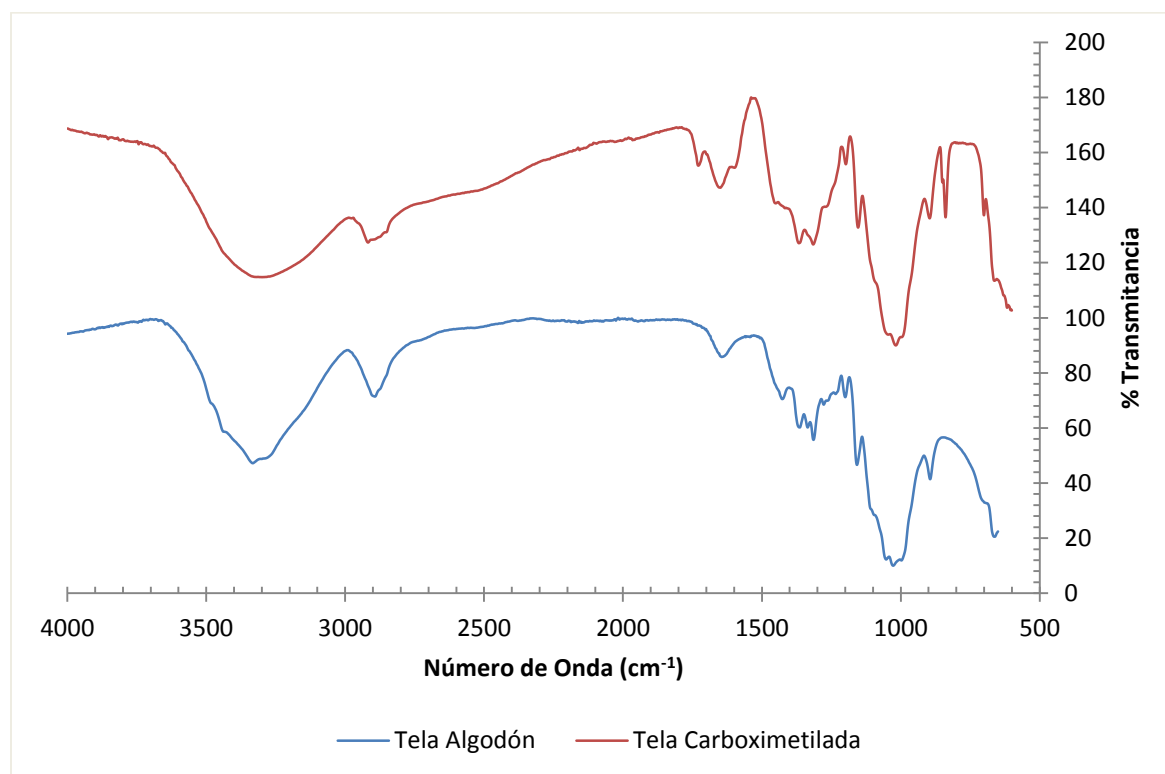
Seguidamente, se halla un grupo de bandas oxigenadas:  $1311$ ,  $1156$  y  $1025\text{ cm}^{-1}$  que en el mismo orden corresponden a: deformación O-H en el plano, tensión asimétrica C-O-C y tensión C-O.<sup>64</sup> Estas bandas aparecen como un solo conjunto de bandas que se superponen principalmente por la presencia de puentes de hidrógeno que ensanchan cada una de estas y terminan juntándolas. Adicionalmente, en esta región se obtienen las bandas más intensas (menores valores de % transmitancia). Lo cual no es solo consecuencia de la gran proporción de grupos funcionales oxigenados en la tela, sino también del elevado momento dipolar que presentan el enlace C-O.<sup>65</sup> Finalmente, en  $892\text{ cm}^{-1}$  se ubica la tensión del anillo de glucosa; apareciendo como una banda de intensidad media.

Para el caso de la tela carboximetilada se esperan las mismas bandas halladas en la tela de algodón, diferenciándose únicamente en las bandas de tipo COOH; que son producto de la reacción de carboximetilación a la cual se sometió el textil. En  $1725$  y  $1648\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas correspondientes a las tensiones asimétrica y simétrica del nuevo grupo carboxilo añadido a la tela. Estas son más anchas e intensas respecto a la banda C=O ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ) que había en la tela de algodón; indicando el aumento de grupos carboxilo

y la formación de nuevos puentes de hidrógeno. El ancho de las bandas puede variar ya que el porcentaje de agua en la tela puede haber cambiado luego de haberse realizado la carboximetilación.

De acuerdo a los resultados obtenidos para el proceso de carboximetilación de la tela de algodón. Es posible decir que se logró añadir grupos carboxilo a las telas de algodón, algunos de ellos superficiales, los cuales serán útiles para posteriores modificaciones químicas del material. Por ejemplo, la coordinación de cationes metálicos, proceso de gran interés en este trabajo.

**Figura 2-6:** Espectros ATR-FTIR para las muestras: tela de algodón y tela carboximetilada.



**Tabla 2-4:** Bandas obtenidas a partir del espectro ATR-FT-IR para las muestras: Tela de algodón (Tela-algod.) y Tela carboximetilada (Tela-Carbox).

<b>Asig. Tela-algod.</b>	<b>Exper. (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rep.<sup>64</sup> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asig. Tela-Carbox</b>	<b>Exper. (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rep.<sup>66</sup> (cm<sup>-1</sup>)</b>
<i>O-H Tens. H<sub>2</sub>O</i>	3326	3348	<i>O-H Tens. H<sub>2</sub>O</i>	3303	3600-3200
<i>C-H Tens.</i>	2892	2902	<i>C-H Tens.</i>	2918	3000-2840
<i>C=O Conj.</i>	1636	1640	<i>C=O / COOH Tens. As.</i>	1725	1780-1650
<i>C-H def. As.</i>	1423	1430	<i>C=O / COOH Tens. Sim.</i>	1648	1640
<i>C-H def. Sim.</i>	1362	1372	<i>O-H def.</i>	1314	1336 <sup>64</sup>
<i>O-H def.</i>	1311	1336	<i>C-O-C As.</i>	1152	1163 <sup>64</sup>
<i>C-O-C As.</i>	1156	1163	<i>C-O Tens.</i>	1015	1033 <sup>64</sup>
<i>C-O Tens.</i>	1025	1033	<i>Glu. Tens.</i>	838	897 <sup>64</sup>
<i>Glu. Tens.</i>	892	897			

\*Algod.: Algodón. Asig.: Asignación de bandas. Exper.: valores obtenidos experimentalmente. Rep.: valores reportados para las bandas en el infrarrojo. Tens.: Tensión. Conj.: Conjugación. As.: Asimétrica. Sim.: Simétrica. Def.: deformación. Glu.: Glucosa.





## 3. Anclaje de MOFs sobre telas de algodón

En este capítulo se expone como los compuestos tipo MOF-5 e isoreticulares (MOF-5-R) se enlazan químicamente (“*anclaje*”) a telas de algodón carboximetiladas, con el fin de proporcionar una característica antibacterial al textil.

### 3.1 Materiales y métodos

Cada uno de los MOF-5 e isoreticulares (MOF-5-R) sintetizados en este trabajo (ver capítulo 1), fueron anclados a telas de algodón. Para ello, se trabajó a partir de *tela carboximetilada* (ver capítulo 2), nitrato de cinc(II) hexahidrato, ligandos orgánicos derivados del ácido tereftálico y disolventes. Teniendo en cuenta lo reportado por da Silva,<sup>22</sup> se desarrolló el siguiente procedimiento.

### 3.2 Carboximetilación de telas previa al anclaje de MOFs

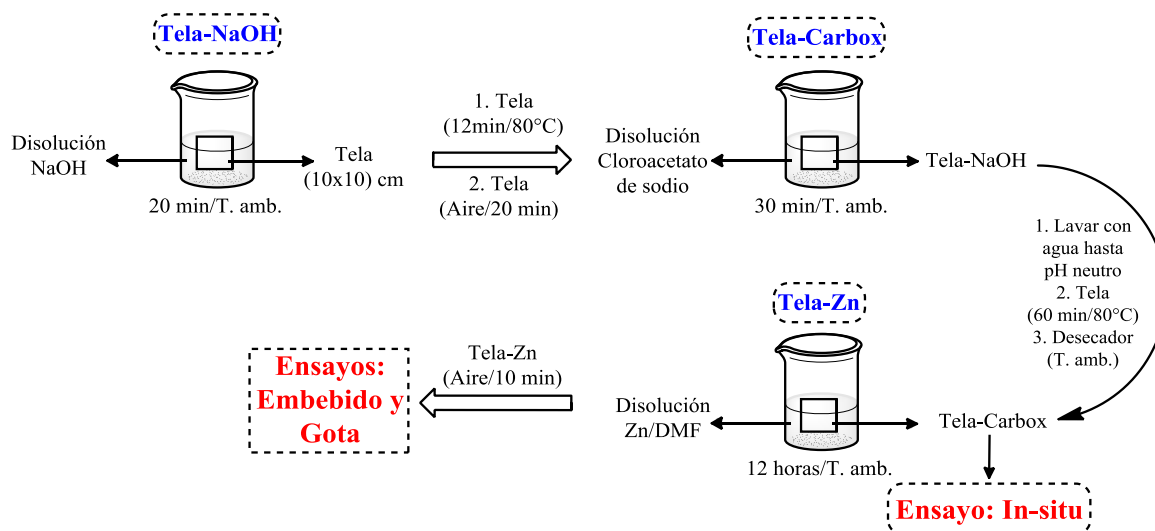
Se prepararon disoluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH: 200 mg/mL) y cloroacetato de sodio (ClCH<sub>2</sub>COONa: 200 mg/mL), como se indica en la Tabla 1-1. Seguidamente, se tomó una porción de *Tela* de 10x10 cm y se sumergió en la disolución acuosa de NaOH por 20 minutos a temperatura ambiente. Luego, esta tela se retiró de la disolución y se llevó al horno a 80°C por 12 minutos. Después, esta tela se retiró del horno y se dejó enfriar por 20 minutos.

Posteriormente, la tela se sumergió en la disolución de cloroacetato de sodio por 30 minutos a temperatura ambiente. Se retiró la tela de la disolución y se lavó con agua destilada hasta que estos lavados indicaran un pH ≈7. Se llevó la tela al horno a 80°C por

una hora. Luego, esta se retiró del horno y se dejó enfriar en un desecador hasta temperatura ambiente. En este punto, se toma una muestra para el ensayo de anclaje *in-situ*.

Seguidamente, se preparó una disolución de nitrato de cinc(II) hexahidrato en DMF de concentración: 664 mg/mL (ver Tabla 1-1). En esta disolución se sumergió la tela y se dejó allí durante la noche ( $\approx 12$  horas) a temperatura ambiente. Luego, esta tela se retiró de la disolución y se dispuso para los ensayos de anclaje: *embebido* y *gota*. A esta tela se le designó como *Tela-Zn*. Este procedimiento se resume en la Figura 3-1.

**Figura 3-1:** Esquema para el anclaje de MOFs en telas de algodón.



### 3.3 Ensayos preliminares de anclaje químico de MOFs

En este caso se evalúan distintos procedimientos con el fin de determinar la mejor manera de “anclar” los MOF-5-R. Por esta razón, se ensayaron 3 procedimientos: *ensayo in-situ*, *ensayo embebido* y *ensayo gota*. Los cuales se describen a continuación.

Para estos ensayos se tomaron piezas de tela de 2x2 cm. Cuando se determinó el “mejor” procedimiento de anclaje de MOF-5-R sobre tela, se emplearon piezas de 10x10 cm. En la Figura 3-3 se resume el proceso global de anclaje de MOF-5-R sobre telas de algodón.

### 3.3.1 Ensayo in-situ

Por separado, se prepararon dos disoluciones en 5 mL de DMF cada una: una de ácido tereftálico (12,7 mg/mL) con trietilamina (TEA) en relación molar (1 linker:8 TEA), y otra de nitrato de cinc(II) hexahidrato (664 mg/mL).

Inicialmente, se sumergió una tela carboximetilada de 2x2 cm (numeral 3.2) en la disolución del metal (nitrato de cinc(II) hexahidrato) durante la noche ( $\approx$ 12 horas). Al día siguiente, sobre esta misma mezcla (tela y disolución de metal) con agitación, se adicionó lentamente la disolución de linker/TEA (ver Figura 3-2). Luego, se dejó proceder la reacción por 1 hora. Después, se retiró la tela, se lavó con agitación por 5 horas en cada uno de estos disolventes, en el siguiente orden: DMF, metanol, agua.

Finalmente, luego de los lavados, la tela se dejó secar bajo una corriente de aire generada por un ventilador mecánico (1000 rpm) por 6 horas y después en un horno a 80°C durante 5 horas. Se retiró del horno y se llevó a un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente. Seguidamente se pesó y se almacenó.

### 3.3.2 Ensayo embebido

Inicialmente, se prepararon 5 mL de una disolución de ácido tereftálico (12,7 mg/mL) en DMF con trietilamina (TEA) en relación molar (1 linker:8 TEA). Después, se ubicó una pieza de *Tela-Zn* de 2x2 cm (numeral 3.2) en un vaso de precipitado (25 mL); y sobre esta se agregó lentamente la disolución de linker/trietilamina (Figura 3-2). Seguidamente, esta mezcla de reacción se agitó durante una hora mientras procedía la reacción. Después, se retiró la tela, se lavó con agitación por 5 horas en cada uno de estos disolventes, en el siguiente orden: DMF, metanol, agua.

Finalmente, luego de los lavados, la tela se dejó secar bajo una corriente de aire generada por un ventilador mecánico (1000 rpm) por 6 horas y después en un horno a 80°C durante 5 horas. Se retiró del horno y se llevó a un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente. Seguidamente se pesó y se almacenó.

### 3.3.3 Ensayo gota

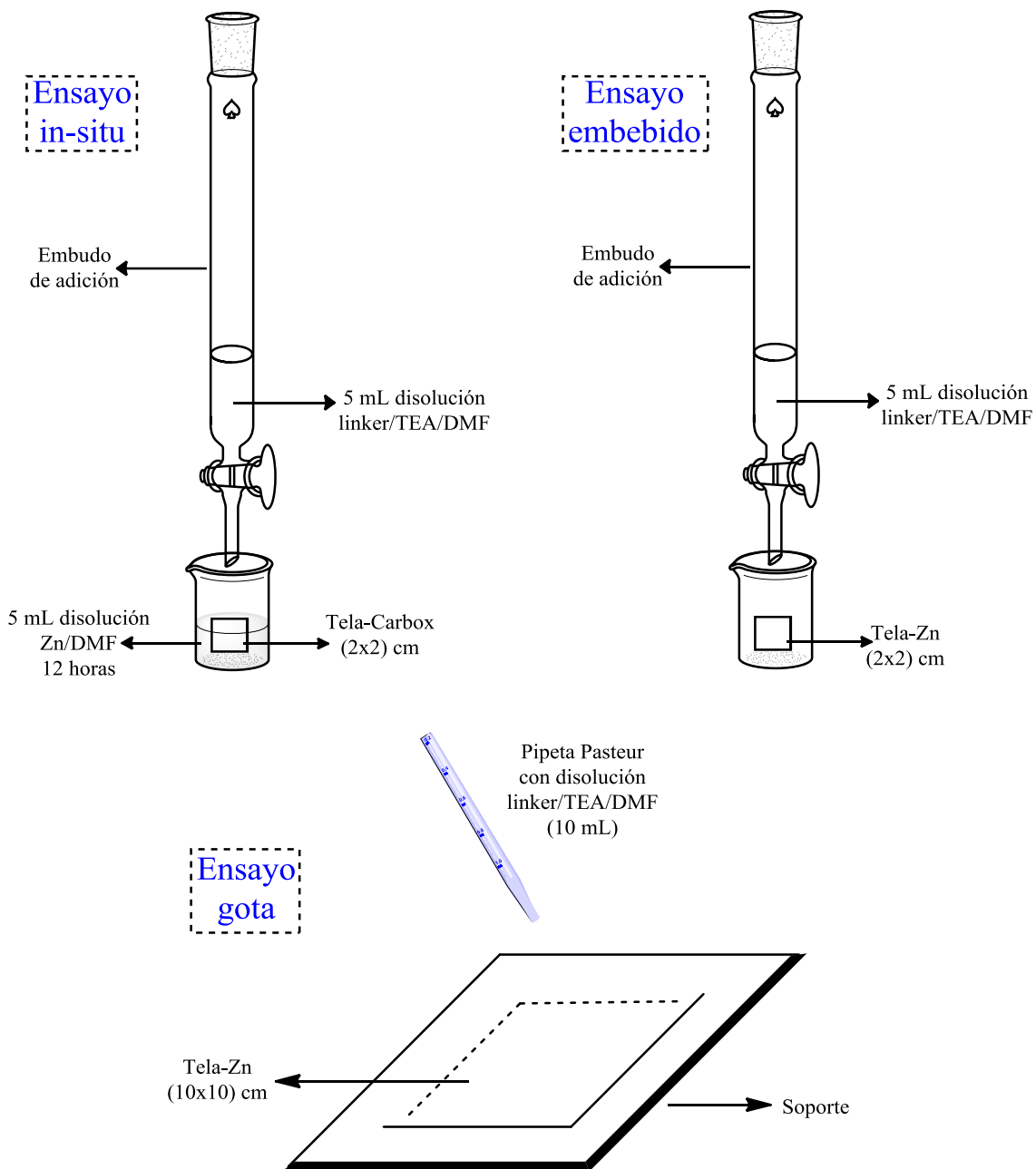
Inicialmente, se prepararon 5 mL de una disolución de ácido tereftálico (12,7 mg/mL) en DMF. Luego se le adicionó trietilamina en relación molar (1:8). Después, se ubicó pieza de *Tela-Zn* de 2x2 cm (numeral 3.2) en un vidrio de reloj; sobre esta se agregó lentamente y gota a gota la disolución de linker/trietilamina (Figura 3-2), empleando una *pipeta Pasteur* para realizar una distribución lo más uniforme posible. Seguidamente, se retiró la tela del vidrio de reloj y se ubicó en un vidrio limpio. Allí se dejó en reposo por 1 hora. Luego, se retiró la tela, se lavó con agitación por 5 horas en cada uno de estos disolventes, en el siguiente orden: DMF, metanol, agua.

Finalmente, luego de los lavados, la tela se dejó secar bajo una corriente de aire generada por un ventilador mecánico (1000 rpm) por 6 horas y después en un horno a 80°C durante 5 horas. Se retiró del horno y se llevó a un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente. Seguidamente se pesó y se almacenó.

Como ésta fue la metodología seleccionada como se mostrará posteriormente en la discusión de resultados. Se reprodujo está a una escala superior, es decir para una tela de 10x10 cm, intentando un pequeño escalamiento. Adicionalmente, la concentración de los demás linkers usada para anclar los MOF-5-R, está indicada en la Tabla 1-1; estas concentraciones son distintas para cada linker, ya que la solubilidad en DMF varía para cada uno de ellos.

Estos nuevos materiales tipo tela-MOF se designan en este trabajo como: *Tela-MOF-5-R*. En donde R, refiere al tipo de sustituyente que posee el linker en la posición 2 del anillo aromático como ya se ha indicado en el capítulo 1. Para mayor claridad, en la Tabla 3-1 se describe claramente la nomenclatura usada para estos.

**Figura 3-2:** Esquema de ensayos de anclaje de MOFs sobre telas previamente carboximetiladas.



- Para todos lo ensayos:**
1. Reacción durante 1 hora.
  2. Secado con corriente de aire por 6 horas.
  3. Secado en estufa 80°C por 5 horas.
  4. Cortado de piezas de Tela-MOF: (2x2) cm

**Tabla 3-1:** Designación de nuevos materiales Tela-MOF

Tela-MOF-R	Tela con MOF anclado (ligando orgánico)
Tela-MOF-5	ácido tereftálico
Tela-MOF-5-NH <sub>2</sub>	ácido 2-aminotereftálico
Tela-MOF-5-CH <sub>3</sub>	ácido 2-metiltereftálico
Tela-MOF-5-Br	ácido 2-bromotereftálico
Tela-MOF-5-NO <sub>2</sub>	ácido 2-nitrotereftálico

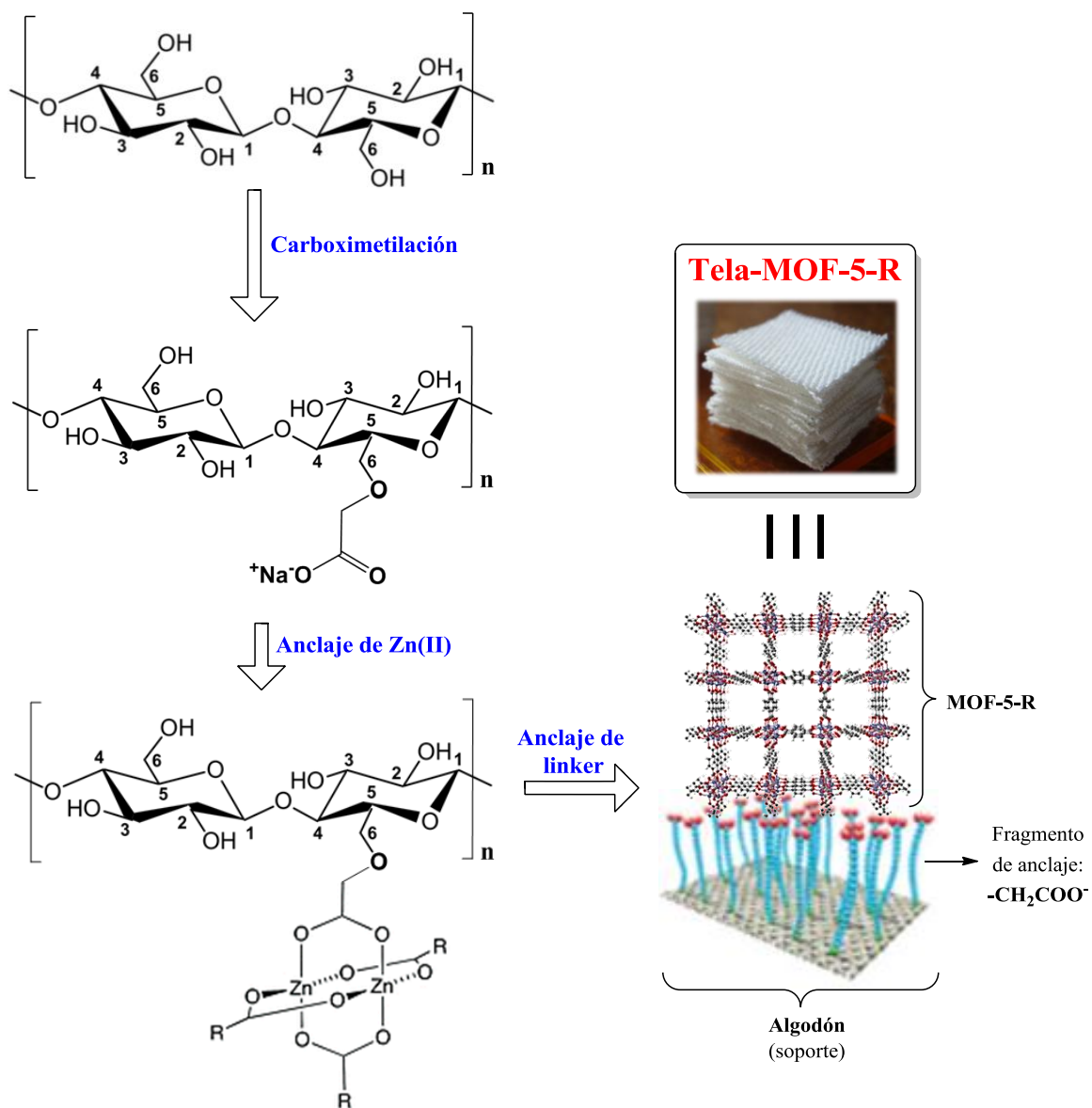
### 3.3.4 Tela-conjunción-MOF-5

Este ensayo se realizó con el fin de contrastar con los resultados obtenidos para el anclaje de MOF-5-R empleando telas carboximetiladas. De esta manera, se puede evaluar que tan necesaria es la carboximetilación para el “anclaje” de MOFs sobre telas. Por este motivo se realizó un procedimiento muy semejante a la metodología escogida: *ensayo gota*.

Inicialmente, se prepararon 5 mL de una disolución de ácido tereftálico (12,7 mg/mL) en DMF con trietilamina (TEA) en relación molar (1 linker:8 TEA). Después, se ubicó una pieza de tela de algodón de 2x2 cm (sin NINGUN pretratamiento) en un vidrio de reloj; sobre esta se agregó lentamente y gota a gota la disolución de linker/trietilamina (Figura 3-2), empleando una *pipeta Pasteur* para realizar una distribución lo más uniforme posible. Seguidamente, se retiró la tela del vidrio de reloj y se ubicó en un vidrio limpio. Allí se dejó en reposo por 1 hora. Luego, se retiró la tela, se lavó con agitación por 5 horas en cada uno de estos disolventes, en el siguiente orden: DMF, metanol, agua.

Finalmente, luego de los lavados, la tela se dejó secar bajo una corriente de aire generada por un ventilador mecánico (1000 rpm) por 6 horas y después en un horno a 80°C durante 5 horas. Se retiró del horno y se llevó a un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente. Seguidamente se pesó y se almacenó.

**Figura 3-3:** Esquema global del proceso de anclaje de MOF-5-R sobre telas de algodón. Adaptado de Li (referencia 30).<sup>30</sup>



## 3.4 Síntesis de Tela-MOF-5-R

### 3.4.1 Tela-MOF-5

ATR-FT-IR ( $\bar{\nu}_{max.}$ :  $cm^{-1}$ ): 3603 (O-H enl.), 3307 (O-H pte. H), 2883 (C-H), 1578 (C=O), 1498 (C=O), 1365 (C=O), 1015 (C-O), 812 (Ar), 746 (Ar). PXRD (Angulo  $2\theta$ ): 9,4 – 11,6 – 16,9 – 18,1 – 18,7 – 20,4 – 22,9 – 24,8 – 29,1 – 30,4 – 32,9.

### 3.4.2 Tela-MOF-5-NH<sub>2</sub>

ATR-FT-IR ( $\bar{\nu}_{max.}$ :  $cm^{-1}$ ): 3457 (N-H), 3399 (N-H), 3230 (O-H pte. H.), 2887 (C-H), 1642 (C=O), 1502 (C=O), 1361 (C=O), 1015 (C-O), 818 (Ar), 745 (Ar). PXRD (Angulo  $2\theta$ ): 7,6 – 9,3 – 18,4 – 19,9 – 22,5 – 25,3 – 27,2 – 28,8 – 29,6 – 31,4 – 33,2 – 34,7 – 39,2.

### 3.4.3 Tela-MOF-5-CH<sub>3</sub>

ATR-FT-IR ( $\bar{\nu}_{max.}$ :  $cm^{-1}$ ): 3281 (O-H pte. H.), 2880 (C-H), 1614 (C=O), 1504 (C=O), 1377 (C=O), 1017 (C-O), 824 (Ar), 746 (Ar), 670 (Ar). PXRD (Angulo  $2\theta$ ): 9,7 – 18,8 – 20,4 – 22,4 – 25,6 – 27,5 – 29,1 – 29,9 – 32,5 – 33,5 – 35,0 – 38,8 – 39,6.

### 3.4.4 Tela-MOF-5-Br

ATR-FT-IR ( $\bar{\nu}_{max.}$ :  $cm^{-1}$ ): 3326 (O-H pte. H.), 1587 (C=O), 1384 (C=O), 1036 (C-O), 825 (Ar), 768 (Ar). PXRD (Angulo  $2\theta$ ): 8,6 – 9,4 – 16,8 – 18,6 – 20,2 – 22,2 – 25,4 – 27,4 – 28,9 – 29,7 – 33,2 – 34,9.

### 3.4.5 Tela-MOF-5-NO<sub>2</sub>

ATR-FT-IR ( $\bar{\nu}_{max.}$ :  $cm^{-1}$ ): 3328 (O-H pte. H.), 1598 (C=O), 1371 (C=O), 1026 (C-O), 824 (Ar), 778 (Ar). PXRD (Angulo  $2\theta$ ): 8,8 – 9,7 – 17,1 – 18,7 – 20,2 – 22,6 – 25,5 – 27,5 – 29,0 – 29,9 – 33,5 – 35,0.



### 3.4.6 Tela-Conjunción-MOF-5

ATR-FT-IR ( $\bar{\nu}_{max}$ :  $\text{cm}^{-1}$ ): 3602 (O-H enl.), 3308 (O-H), 1654 (C=O), 1576 (C=O), 1362 (C=O), 1308 (O-H), 1015 (C-O), 822 (Ar), 744 (Ar). PXRD (Angulo  $2\theta$ ): 9,0 – 15,8 – 18,0 – 22,9 – 28,8 – 31,2 – 32,5.

## 3.5 Resultados y discusión

### Anclaje de MOF-5 sobre algodón

En este estudio se buscó la “mejor” forma de anclar los MOF-5-R a la tela carboximetilada. Para ello se desarrollaron 3 metodologías, las cuales ya se han indicado en el numeral 3.3, nombradas como: *in-situ*, *embebido* y *gota*. Por lo que para abordar este tema se acudió a una de las principales técnicas de análisis de MOFs: la difracción de rayos X en polvo (DRXP), tal como se indicó en el capítulo 1. Por tanto, dicha caracterización para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas de algodón carboximetiladas, se encuentra en la Figura 3-4.

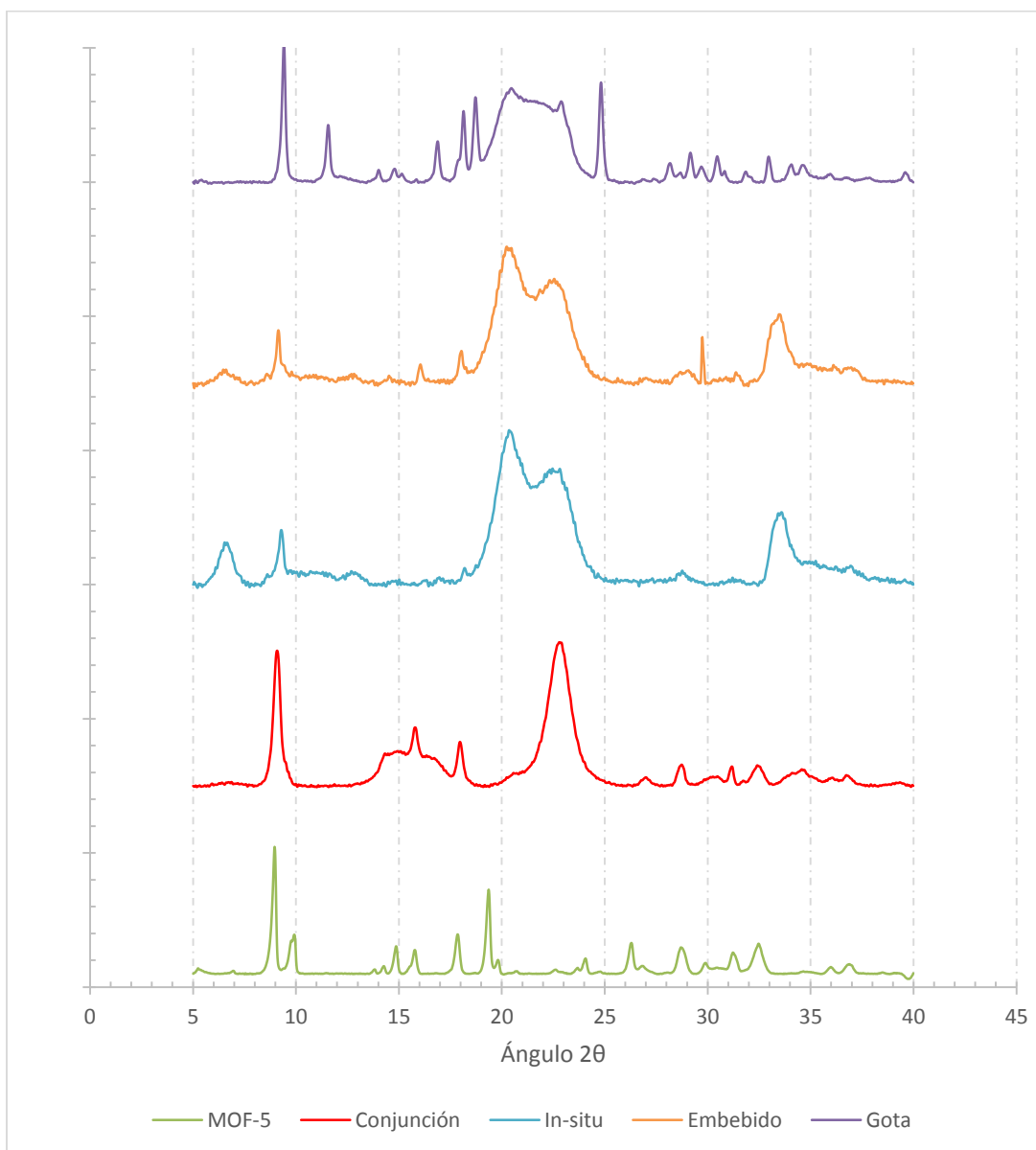
En los difractogramas DRXP se espera hallar dos aspectos fundamentales: el difractograma de la tela carboximetilada y el difractograma del MOF-5, que se deben hallar superpuestos como algunos autores ya lo ha reportado da Silva.<sup>22</sup> En todos los casos se aprecia este hecho (superposición), por lo que en primera aproximación se puede decir que en todos los casos tenemos materiales tipo Tela-MOF.

Otra generalidad esperable, es que las fases más intensas del MOF anclado sobre la tela sean las mismas que las halladas para el MOF-5 sintetizado libremente (capítulo 1, Figura 1-2). Que en este caso para el MOF-5 corresponden a  $2\theta \approx 9,0 - 10,0 - 19,4$ .

Solamente la fase ( $2\theta = 9,0$ ) aparece en el ensayo *Conjunción* (ver sección 3.3.4), la cual se sintetizó MOF sobre tela normal, osea sin carboximetilación. Mientras que en los demás ensayos esta fase sale entre  $2\theta \approx 9,1-9,4$  (Tabla 3-2). Lo que sugiere que hay una mayor probabilidad de formación de la fase ZTDH ( $2\theta = 8,9$ ) para la muestra Tela-Conjunción-MOF-5 (Figura 3-4, *Conjunción*), fase que aparece cuando el MOF-5 ha estado expuesto a humedad en el medio.<sup>38</sup> Mientras que en los demás ensayos esta contribución es menor

(menor intensidad de la fase). Esto sugiere que la superficie de la tela de algodón sin pretratamiento alguno facilita la formación de la fase ZTDH respecto a cuándo esta carboximetilada, tal vez porque el porcentaje de agua que contiene la tela de algodón es mayor al de la tela carboximetilada (Figura 2-3, 8% Agua).

**Figura 3-4:** Difractograma de rayos X para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas de algodón.



El hecho de que, en los ensayos de anclaje (*in-situ*, *embebido* y *gota*) la fase más intensa se halle entre  $2\theta=9,1-9,4$ , sugiere que una parte del MOF anclado a la tela puede hallarse como red interpenetrada y con algo de disolvente debido a su cercanía a valores de  $2\theta \approx 9,6$  (Tabla 1-4). Asimismo, una pequeña porción podría referir a la fase ZTDH, pues ésta como ya se ha indicado aparece en  $2\theta = 8,9$ .

**Tabla 3-2:** Fases encontradas en difractogramas DRXP para los ensayos de anclaje de MOF-5

Ensayo	Fases ( $2\theta$ )
Conjunción	9,0 – 15,8 – 18,0 – 22,9 – 28,8 – 31,2 – 32,5
In-situ	6,8 – 9,3 – 20,4 – 22,6 – 33,6
Embebido	9,1 – 18,0 – 20,4 – 22,6 – 29,7 – 33,6
Gota	9,4 – 11,5 – 16,9 – 18,2 – 18,7 – 20,4 – 22,6 – 24,8
MOF-5 (polvo)	8,9 – 9,8 – 17,9 – 19,3

Lo anterior tiene que ver con lo que algunos autores han dicho acerca de las características que poseen los materiales soporte (ejm. Tela) a nivel superficial; en donde dependiendo del carácter ácido/base de esta, existe una influencia directa en el crecimiento de MOF sobre el material.<sup>24</sup> Por lo que teniendo en cuenta que la tela carboximetilada presenta un gran número de grupos carboxilato ( $\text{COO}^- \text{Na}^+$ ); esta superficie que es “más básica” que la superficie de la tela de algodón, al parecer evita la formación de la fase ZTDH que conlleva a la descomposición del MOF-5 en otros subproductos. Lo que constituye una primera justificación del porqué realizar la carboximetilación previa al “anclaje” de MOF-5.

Otras fases de MOF-5 se describen en la Tabla 3-2; que no siendo comunes en todos los difractogramas, posiblemente son producto de la metodología que se aplicó en cada ensayo y que por ser diferente para cada uno; se favorece el crecimiento de fases distintas, ya que como se advirtió en el capítulo 1, la síntesis de MOFs depende de diversos factores.

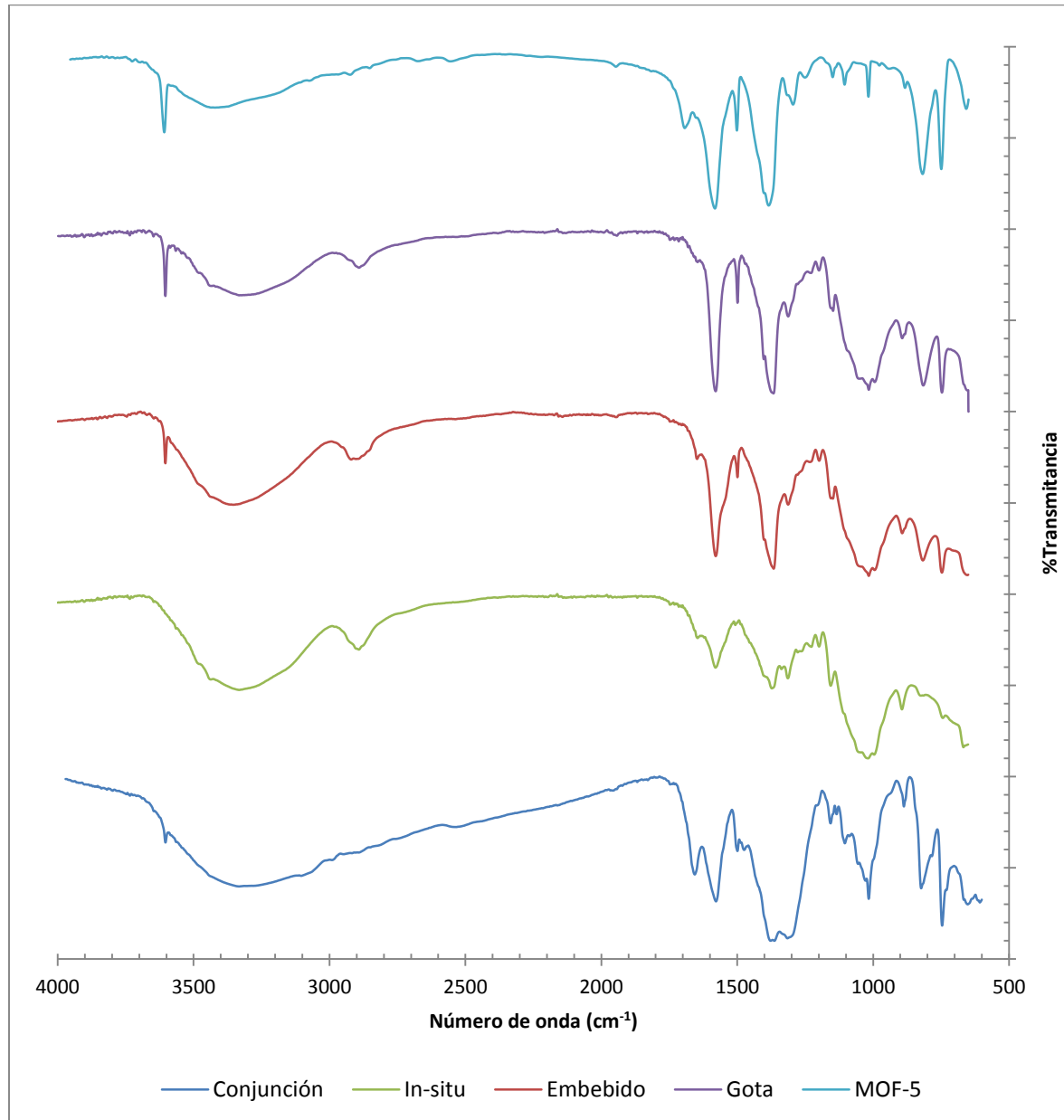
En cuanto a las fases que aparecen a valores de  $2\theta > 15$ , se aprecian principalmente fases propias de la celulosa en  $2\theta \approx 23,0$  y de la celulosa carboximetilada en  $2\theta \approx 20,2-34,9$  (ver Tabla 2-3). Lo cual indica que las partículas de MOF-5 se hallan sobre una superficie de tela de algodón tal como se esperaba y como da Silva lo ha reportado;<sup>22</sup> es decir, se tienen tanto fases de MOF-5 como fases de celulosa en un mismo material.

En cuanto a los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas carboximetiladas: *in-situ*, *embebido* y *gota* (Figura 3-4). Se aprecia claramente diferencias en la cantidad e intensidad de las fases halladas. Donde las mayores intensidades se ven para el *ensayo gota* y las menores para el *ensayo in-situ*. Esto indicaría que sobre la tela carboximetilada, se depositó una mayor cantidad de MOF-5 mediante el *ensayo gota* que mediante los ensayos *embebido* ó *in-situ*. Esto cobra sentido en la medida que en el *ensayo gota*, la formación del MOF-5 se da más cerca de la superficie respecto a los otros dos ensayos (*embebido* ó *in-situ*); donde las telas quedaban sumergidas en el disolvente de reacción. Estos tres ensayos se realizaron tomando como base lo sugerido por da Silva,<sup>22</sup> el cual realiza el anclaje de MOFs en un medio heterogéneo (tela en disolvente) que en nuestro caso es el *ensayo in-situ*. Pero, al apreciar el difractograma DRXP obtenido para este tipo de ensayo (Figura 3-4, línea azul); se tuvieron que desarrollar métodos alternativos (*ensayo embebido* y *ensayo gota*) para lograr “ver” más fácilmente por DRXP el MOF-5 anclado sobre la tela.

El hecho que se pueda identificar con mayor claridad el MOF-5 usando DRXP para el método de *ensayo gota*, fue una de las principales razones por las cuales esta metodología se seleccionó para realizar el anclaje sobre la tela carboximetilada de todos los otros MOFs a sintetizar (MOF-5-R). De la misma manera, los ensayos de lavado con disolventes también soportan el empleo de esta metodología para el anclaje de MOF-5-R sobre tela carboximetilada, situación que se discutirá a profundidad en el capítulo 4.

En cuanto a los espectros ATR-FTIR tomados para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas (Figura 3-5), en principio se espera la misma situación que para DRXP, superposición de los espectros de la tela carboximetilada y del MOF-5. Allí se aprecia fácilmente las bandas de agua adsorbida hacia  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , carboxilato entre  $1600-1300 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los linkers de tereftalato del MOF-5, C-O hacia  $1010 \text{ cm}^{-1}$  presentes en la celulosa que contiene la tela de algodón, y de sustitución aromática 1,4 en  $820-730 \text{ cm}^{-1}$ , provenientes de linkers tereftalato del MOF-5.

**Figura 3-5:** Espectros ATR-FTIR para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas de algodón.



La Tela-Conjuncion-MOF-5 presenta las bandas más anchas de todos los ensayos de anclaje realizados (Figura 3-5, Conjunction). Lo cual sugiere que al realizar la

carboximetilación de la tela de algodón de la manera como se indicó en el numeral 3.2; en la tela se reduce la cantidad de agua retenida por sus fibras y esto conduce a que las bandas que se observan en los espectros ATR-FTIR sean más resueltas, tal como se observa para los otros espectros. Adicionalmente, la magnitud de la reducción en la cantidad de agua retenida por la tela carboximetilada depende del procedimiento de carboximetilación empleado, ya que puede darse o no entrecruzamiento de fibrillas, reducción del área superficial accesible, entre otros aspectos, que pueden favorecer mayor o menor adsorción de agua.<sup>61</sup>

Aunque no estrictamente correcto, de acuerdo a la teoría del fenómeno IR, se espera que a mayor proporción de MOF-5 anclado sobre la tela, más intensas serán sus bandas por ATR-FTIR. Por esta razón, se podría decir que el *ensayo gota* es el que permitió una mayor cantidad de MOF-5 anclado respecto a los otros ensayos (Figura 3-5, Gota). Lo cual es coherente con lo que se obtuvo para estos mismos ensayos por DRXP. En este caso, un factor clave es la presencia de las bandas de agua coordinada en la red MOF-5 que aparece alrededor de  $3605\text{ cm}^{-1}$  y carboxilato proveniente de los linkers tereftalato que constituyen el MOF-5 hacia  $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ . Dichas bandas tienden a ser muy intensas y por ende fácilmente identificables.

La banda de agua coordinada en la red de MOF-5 apenas aparece en el ensayo de *Conjunción* y difícilmente se ve en el *ensayo in-situ*. Pero en los demás ensayos (*Embebido* y *Gota*), está bien diferenciada; resaltando que el *ensayo Gota* además de presentar esta señal más intensa, presenta también la mayor intensidad y mejor resolución para la señal del carboxilato.

Por todos estos aspectos, la metodología adoptada para el anclaje de los MOF-5-R sobre telas de algodón fue la del **ensayo Gota**, confirmando lo dicho anteriormente por DRXP. Pues mediante esta metodología, se obtiene una muestra con mayor cantidad de MOF-5 anclado (intensidad de bandas o fases) y una menor cantidad de agua adsorbida en la tela, evitando en parte la posible descomposición del MOF.

### Anclaje de MOF-5-R sobre algodón

Habiendo dicho que la metodología seleccionada es el *ensayo Gota*, se realizaron los respectivos “anclajes” para todos los MOF-5-R sobre telas carboximetiladas y se obtuvieron los resultados de DRXP (Figura 3-6 y la Tabla 3-3).

Inicialmente, se esperaba que las fases más intensas se hallaran a valores de  $2\theta = 6 - 10$ ; región para la cual se vio que se tenían las fases más intensas para los MOF-5-R en su estado libre (Figura 1-2). Y efectivamente, las fases más intensas para las muestras de Tela-MOF-5-R se obtuvieron en dicho rango, pero los valores de  $2\theta$  y sus proporciones cambian; lo cual es coherente con lo dicho en párrafos anteriores acerca de la influencia que tiene la superficie donde se hace crecer el MOF.

De manera general, todos los MOF-5-R anclados sobre telas carboximetiladas comparten las siguientes fases;  $2\theta \approx 9,5; 18,9; 25,6$ . Lo cual daría para pensar que la superficie de la tela carboximetilada promueve el crecimiento preferente de ciertas fases del MOF. Comparando con el patrón de MOF-5 en monocristal,<sup>30</sup> estas fases ( $2\theta \approx 9,5; 18,9; 25,6$ ) no tienen un parámetro *hkl* con el cual coincida exactamente. Solo la fase cristalina 220 que resulta en  $2\theta \approx 9,7$  podría corresponder al valor encontrado ( $2\theta \approx 9,5$ ) ya que difiere muy poco. Además, cuando los MOF-5-R se obtuvieron en su estado libre (Figura 1-2), no presentaban estas fases. Lo cual refuerza nuevamente la hipótesis del efecto sinérgico que tiene la superficie de la tela en la formación de MOFs.

En cuanto a los MOF-5-R, cuyo grupo R es electrodonor (amino, metilo) o electroattractor (bromo, nitro); se encuentra la particularidad que todos estos comparten las fases  $2\theta \approx 27,6$  y  $29,2$ . Lo que haría pensar que no solo la superficie sino también el tipo de sustituyente tenga efecto en el crecimiento de ciertas fases, situación de la cual aún no se tiene certeza. Ahora, al comparar contra el patrón de MOF-5 en monocristal,<sup>30</sup> la fase 800 que resulta en  $2\theta \approx 27,6$ , corresponde al valor encontrado en  $2\theta \approx 27,6$ . Mientras que la fase 822 que resulta en  $2\theta \approx 29,5$  podría corresponder al valor encontrado en  $2\theta \approx 29,2$ .

Revisando con más detalle los valores de  $2\theta < 15$  para los MOF-5-R (Tabla 3-4). Para la Tela-MOF-5 (Figura 3-6) se tienen fases en  $2\theta \approx 9,4$  lo cual podría deberse a interpenetración de la red (Tabla 1-4) y en  $2\theta \approx 11,5$  que podría corresponder a la fase cristalina 311 según lo reportado para el MOF-5 en monocristal.<sup>30</sup>

**Figura 3-6:** Difractograma de rayos X en polvo para muestras tela-MOF-5-R. Donde R indica el grupo sustituyente en el anillo aromático.





**Tabla 3-3:** Planos *hkl* asignados con base en MOF-5 monocristal y celulosa,<sup>30, 60</sup> hallados en las muestras tipo Tela-MOF-5-R y su posible asignación.

Pico No.	Pos. (2θ)	Planos <i>hkl</i>	Pico No.	Pos. (2θ)	Planos <i>hkl</i>
1	8,9	Fase ZTDH	7	25,6	S. A.
2	9,5	220	8	27,6	S. A.
3	17,1	511 / Cel. II	9	29,2	822
4	18,9	S. A.	10	30,0	555
5	20,6	531/ 021 Cel. I	11	33,4	931
6	23,0	622 / 002 Cel. I	12	35,1	860 / 040 Cel. I

\*Pos.: Valores experimentales de fases (2θ). ZTDH: fase cinc(II) tereftalato dihidrato. Cel. I: Celulosa tipo I. Cel. II: Celulosa tipo II. S.A.: Sin Asignación.

Para la Tela-MOF-5-NH<sub>2</sub> (Figura 3-6) se tienen fases en: 2θ ≈ 7,8, donde a juzgar por su leve intensidad y anchura, es difícil saber si corresponde a la fase 200 de MOF-5 (2θ ≈ 6,9), a la fase ZTDH (2θ ≈ 8,8) o una contribución de ambas. Y en 2θ ≈ 9,3, la cual podría deberse a interpenetración de la red (Tabla 1-4).

Para la Tela-MOF-5-CH<sub>3</sub> (Figura 3-6) se tienen fases en: 2θ ≈ 5,8 que posiblemente corresponde a la fase 111 de MOF-5 (2θ = 6,0) según lo reportado para el MOF-5 en monocristal.<sup>30</sup> Y en 2θ ≈ 9,6, la cual podría deberse a hidróxido de cinc(II) ocluido en la red (Tabla 1-4).

**Tabla 3-4:** Fases relevantes en la región baja del difractograma DRXP (2θ < 15), para las muestras tipo Tela-MOF-5-R. Donde R refiere el grupo sustituyente en el anillo aromático.

Tela-MOF-5-R	Fases (2θ)
H	9,4 – 11,5
NH <sub>2</sub>	7,8 – 9,3
CH <sub>3</sub>	5,8 – 9,6
Br	8,7 – 9,5
NO <sub>2</sub>	8,9 – 9,6

Para la Tela-MOF-5-Br (Figura 3-6) se tienen fases en:  $2\theta \approx 8,7$  que posiblemente corresponde a la fase ZTDH ( $2\theta = 8,8$ ). Y en  $2\theta \approx 9,5$ , la cual podría deberse a interpenetración de la red (Tabla 1-4).

Para la Tela-MOF-5-NO<sub>2</sub> (Figura 3-6) se tienen fases en:  $2\theta \approx 8,9$  que posiblemente corresponde a la fase ZTDH ( $2\theta = 8,8$ ). Y en  $2\theta \approx 9,6$  la cual podría deberse a interpenetración de la red (Tabla 1-4).

En la Tabla 3-3, se halla una compilación de las bandas más relevantes halladas para todas las Telas-MOF-5-R y sus posibles asignaciones. Encontrándose tanto fases del MOF-5 como fases de la tela carboximetilada, que en algunos casos se superponen. Las fases en  $2\theta \approx 18,9$ ;  $25,6$  y  $27,6$  indicadas en esta tabla no se les halló alguna posible asignación y por lo tanto se registraron como: Sin Asignación (S.A.).

A partir de lo anterior se pueden deducir varios aspectos que ocurren durante el anclaje de los MOF-5-R sobre telas carboximetiladas. Primero, se da el crecimiento de redes interpenetradas cuando los MOF-5-R son “anclados” sobre la tela; posiblemente porque la superficie de esta tiene alguna influencia sobre este proceso, ya que se vio que hubo crecimiento de ciertas fases de MOF comunes para todas las Telas-MOF-5-R, una de ellas la fase en  $2\theta \approx 9,6$ . La interpenetración de redes desde el punto de vista molecular, es el crecimiento de una red en la cavidad de otra ya preformada; por lo que sí se tienen puntos de anclaje muy cerca sobre la tela (cationes Zn(II) anclados), se puede favorecer la interpenetración de redes pues estas se están construyendo a partir de sitios espacialmente cercanos (carbonos: 2, 3 y 6, Figura 2-3).

Segundo, los MOF-5-R con grupos electrodonores (amino y metilo) evitan la formación de la fase ZTDH ( $2\theta = 8,8$ ) aun estando anclados sobre la tela. Esta situación ya se había advertido en el capítulo 1 (Figura 1-2), donde se evidenció que estos grupos sustituyentes evitaban la formación de la fase ZTDH.

Tercero, los MOF-5-R con grupos electrodonores (amino y metilo) evitan la formación de fases adicionales (región entre  $2\theta \approx 25-40$ ) a las más intensas ( $2\theta < 15$ ). En el difractograma se logra apreciar que las fases que aparecen entre  $2\theta \approx 25-40$  son apenas notorias para la Tela-MOF-5-NH<sub>2</sub> (Figura 3-6), mientras que cuando se tienen grupos electroattractores (bromo y nitro) son ligeramente más intensas. La anterior afirmación solo es una hipótesis, por lo que se necesita un mayor soporte de esta.

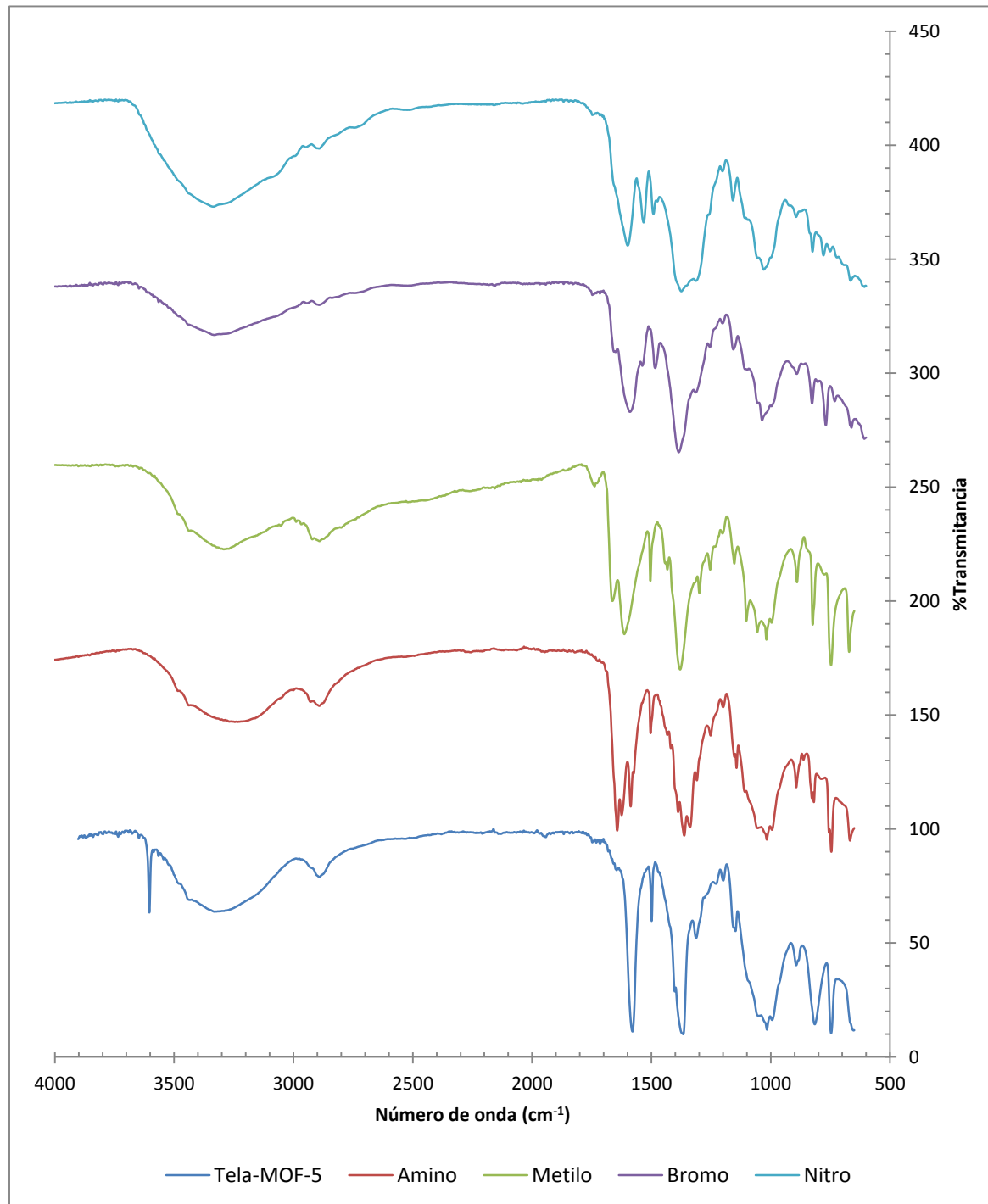
Cuarto, los MOF-5-R con grupos electrodonores (amino y metilo) y electroattractores (bromo, nitro) anclados a la tela, presentan algunas fases en común donde la más notable de ellas está en  $2\theta \approx 29,6$ ; posiblemente dichos grupos tengan alguna influencia. Se podría pensar que debido a que el volumen de los grupos **R** es mayor al del átomo de hidrogeno (en el anión tereftalato), se establezca algún tipo de interacción intermolecular entre ellos que conduzca a la formación “preferente” de esta fase.

Quinto, los MOF-5-R con grupos electroattractores (bromo y nitro) probablemente promueven la formación del óxido de cinc(II), pues aparecen un par de fases anchas hacia  $2\theta \approx 33,4-35,0$ . En donde las fases reportadas para el ZnO son:  $2\theta = 31,9; 34,6$  y  $36,4$ .<sup>54</sup> Las cuales no coinciden exactamente. Además, para la tela carboximetilada ya se había evidenciado la presencia de una fase ancha hacia  $2\theta \approx 35,0$  (Figura 2-5), y en su estado libre los MOF-5-R no mostraron fase alguna en esta zona del difractograma (Figura 1-3). Por tanto, se desconoce si la aparición de estas fases en  $2\theta \approx 33,4-35,0$  son efecto de la superficie de la tela, del grupo sustituyente **R** o de ambos. Por lo que habrá que encontrar una técnica o método que permita comprender este hecho.

Cabe aclarar que este análisis tiene cierta limitación ya que los difractogramas DRXP aquí presentados NO tienen refinamiento alguno y por ello los valores de las fases ( $2\theta$ ), no pueden tomarse como exactos, por lo que en este trabajo se emplea el término “aproximadamente”, cuya simbología es ( $\approx$ ).

En los espectros ATR-FTIR, se pretende identificar bandas características de MOF-5-R sobre un perfil de una tela carboximetilada (Figura 3-7). En donde las bandas más notorias corresponden a las tensiones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato hacia  $1600$  y  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . La banda de tensión del ciclo de glucosa (parte de la estructura del polícarbohidrato) en la tela carboximetilada y la de flexión fuera del plano para anillos aromáticos disustituídos en posiciones 1 y 4 se hallan solapadas en  $830$  y  $720 \text{ cm}^{-1}$ . Entre  $3600$  y  $3000 \text{ cm}^{-1}$  se halla la banda típica de agua adsorbida en la tela, y en la región entre  $1150$  y  $950 \text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas anchas de tipo C-O provenientes de la tela (pico en  $1015 \text{ cm}^{-1}$ , Tabla 3-5).

**Figura 3-7:** Espectros ATR-FTIR para muestras de Tela-MOF-5-R. Donde R indica el grupo sustituyente.



En cuanto a los grupos sustituyentes (R), es difícil ver cada una de las bandas características de estos grupos funcionales ya que la proporción de los MOF-5-R en la tela es baja y por ende la intensidad de sus bandas asimismo lo serán, por tanto, no se identifica ninguna de manera específica. Sin embargo, para la Tela-MOF-5 se logra ubicar la banda correspondiente a agua coordinada en la red de MOF-5 en  $3603\text{ cm}^{-1}$ .<sup>29</sup> Aproximadamente a  $2880\text{ cm}^{-1}$ , para las Tela-MOF-5-amino y Tela-MOF-5-metilo se identifican las bandas correspondientes a las tensiones C-H; provenientes tanto de la glucosa en la celulosa como de los fragmentos carboximetilo en la tela (Figura 3-7).

**Tabla 3-5:** Bandas identificadas a partir del espectro ATR-FT-IR para las muestras de Tela-MOF-5-R.

Asig. Tela-Carbox	Asig. MOF-5-R	Exper. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rep. <sup>66</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )
<i>H<sub>2</sub>O Coord.</i>	<i>H<sub>2</sub>O Coord</i>	3603	3610 <sup>29</sup>
<i>O-H Tens. H<sub>2</sub>O</i>	---	3600-3000	3600-3200
<i>C-H Tens.</i>	---	≈2880	3000-2840
---	<i>C=O / COO<sup>-</sup> Tens. As.</i>	≈1600	1610-1550 (MOF-5) <sup>29</sup>
---	<i>C=O / COO<sup>-</sup> Tens. Sim.</i>	≈1350	1420-1335 (MOF-5) <sup>29</sup>
<i>C-O Tens.</i>	---	≈1015	1033 <sup>64</sup>
<i>Glu. Tens.</i>	---	≈820	897 <sup>64</sup>
---	<i>C-H Ar. Mod. F. P.</i>	≈820	831 <sup>56</sup>
---	<i>Resp. Ar.</i>	≈750	753 <sup>56</sup>

\*Algod.: Algodón. Asig.: Asignación de bandas. Exper.: valores obtenidos experimentalmente. Rep.: valores reportados para las bandas en el infrarrojo. Tens.: Tensión. Conj.: Conjugación. As.: Asimétrica. Sim.: Simétrica. Def.: deformación. Glu.: Glucosa.

Con referencia a los espectros IR menos resueltos, es decir, con bandas anchas y poco agudas; estos se obtuvieron para las muestras de Tela-MOF-5-bromo y Tela-MOF-5-nitro. Lo que en principio podría indicar una mayor proporción de agua en estas; situación que cobra sentido dado lo obtenido por DRXP (Figura 3-6), en donde para estas telas se obtuvo una gran proporción de la fase ZTDH; usual cuando hay degradación por efecto del AGUA en el medio. Lo que da un mayor peso a la hipótesis de que las muestras de Tela-MOF-5-bromo y Tela-MOF-5-nitro son más sensibles a la presencia de humedad.

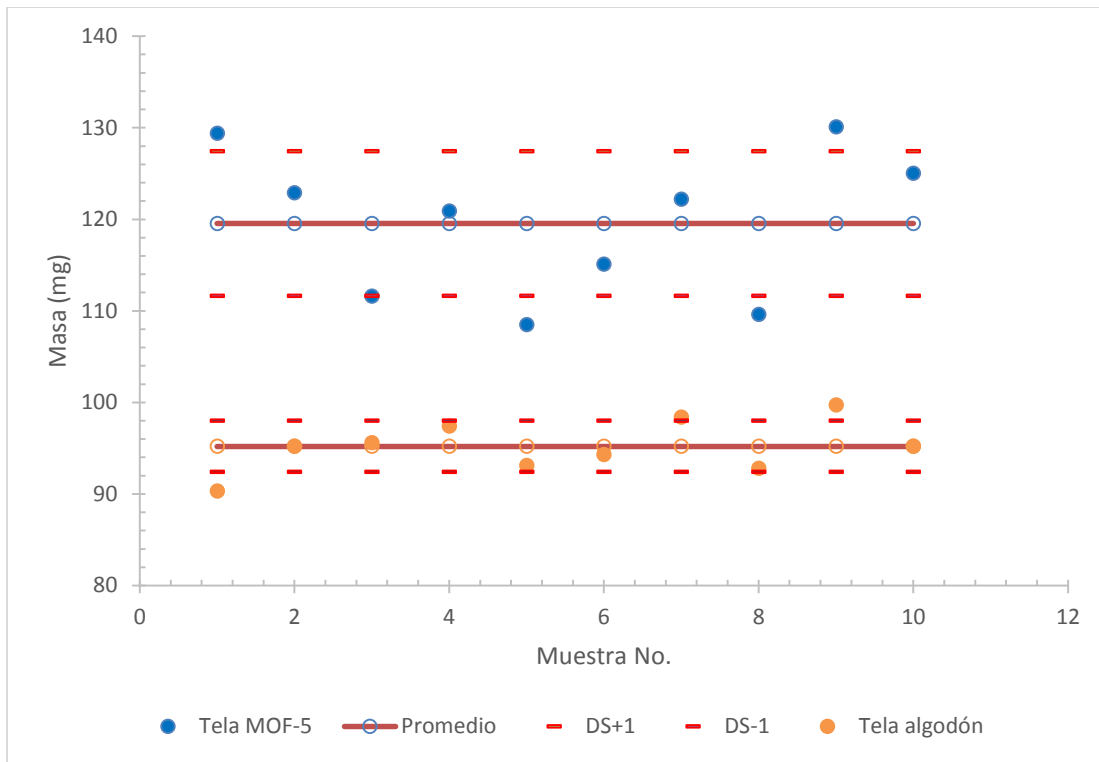
Otro de los ensayos realizados, fue una sencilla distribución estadística de la masa de 10 piezas de Tela-MOF-5 de 2x2 cm, con el objeto de evaluar la cantidad de MOF anclado en la tela (Figura 3-8). En esta, la línea continua indica el valor promedio de la medida y las líneas segmentadas ( $\pm 1$ ) desviación estándar. Los errores en el corte de las piezas se podrían “desconocer”, teniendo en cuenta que para ambas piezas de tela (algodón y MOF-5) se aplicó la misma metodología de corte, empleando regla ( $\pm 1$  mm) y tijeras.

Para la tela de algodón se encontró que la desviación estándar en masa para las piezas fue de 2,8 mg; mientras que para la Tela-MOF-5 esta desviación incrementó a 7,9 mg. De manera que la homogeneidad en masa por unidad de área (4 cm<sup>2</sup> por pieza de tela) varía en 2,9% para la tela de algodón; mientras que para la Tela-MOF-5 varía en 6,6%. Por lo que sí se quisiera cuantificar la cantidad de MOF-5 anclado en la tela carboximetilada por diferencia de masa, sería muy difícil. Pues la variación en masa de la Tela-MOF-5 (6,6%) podría ser muy superior al porcentaje de MOF que se halla “anclado”. Además, cuando se depositan micro y nanopartículas sobre un sustrato como en este caso; el porcentaje en peso de estas, ronda el 1% o inclusive menos. Por lo que sería matemáticamente imposible realizar esta cuantificación.

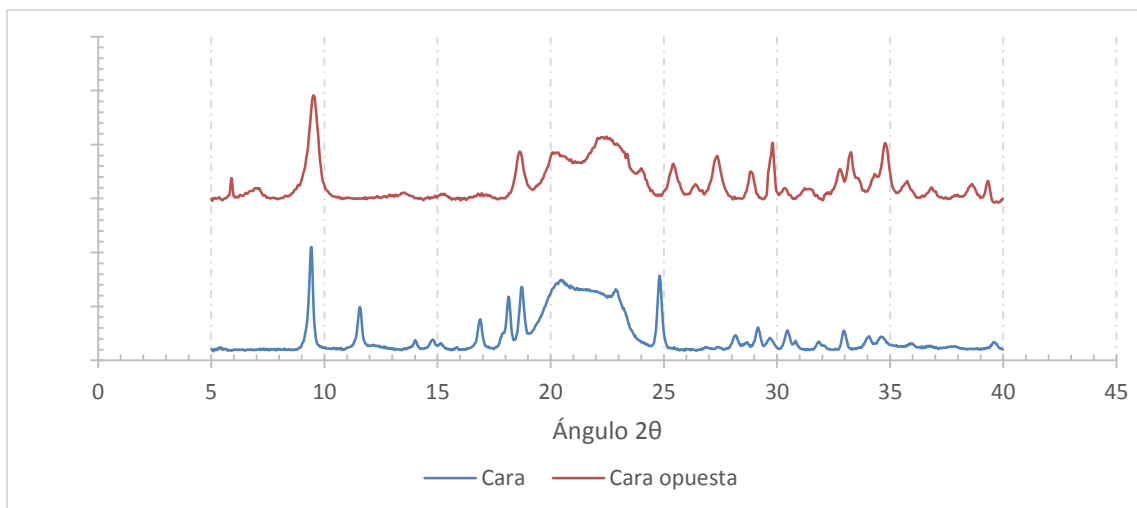
Otro aspecto a tener en cuenta, es que el material de partida que estamos empleando para el anclaje de MOFs (piezas de 2x2 cm de tela de algodón), ya es un material no homogéneo en términos de masa por unidad de área. Por tanto, cualquier proceso que se haga sobre este probablemente resultará en un nuevo material “no homogéneo”. En nuestro caso la superficie tiene una gran relevancia, pues la distribución de la masa de MOF-5 en la tela no parece ser muy uniforme; ya que al tomar un difractograma DRXP para la misma pieza de Tela-MOF-5 en dos sitios distintos de su superficie, se obtuvieron perfiles ligeramente distintos (Figura 3-9). Lo que quiere decir que sí se desea cuantificar la cantidad de MOF anclado en la tela; se deben seleccionar métodos o técnicas robustas frente a estos cambios superficiales, por ejemplo: TGA o XPS.

Resumiendo lo discutido en este capítulo, se puede decir que se obtuvo el “anclaje” de compuestos tipo MOF-5-R sobre telas de algodón carboximetiladas. Dicho proceso se logró mediante la metodología *ensayo gota*, el cual resultó ser el “mejor” de los métodos ensayados; hecho que se comprobó a través de técnicas instrumentales como DRXP y FTIR.

**Figura 3-8:** Comparación de la distribución en masa de cortes 2x2 cm para muestras de Tela algodón y Tela-MOF-5. Donde DS significa desviación estandar.



**Figura 3-9:** Difractogramas de DRXP para una misma muestra de Tela-MOF-5 en dos sitios distintos: Cara y Cara opuesta.







## 4. Ensayos químicos de lavado para materiales tipo Tela-MOF-5-R de algodón

En el presente capítulo, se realizan diversos ensayos de lavado (*soxhlet* y agitación) sobre textiles de algodón; con el fin de apreciar la “firmeza” con la cual las partículas de MOF-5-R que se hallan sobre la tela, soportan el flujo de un determinado disolvente de lavado.

### 4.1 Materiales y métodos

Para este tipo de ensayos se utilizan N,N-dimetilformamida y metanol, que fueron adquiridos de Panreac (Barcelona, España).

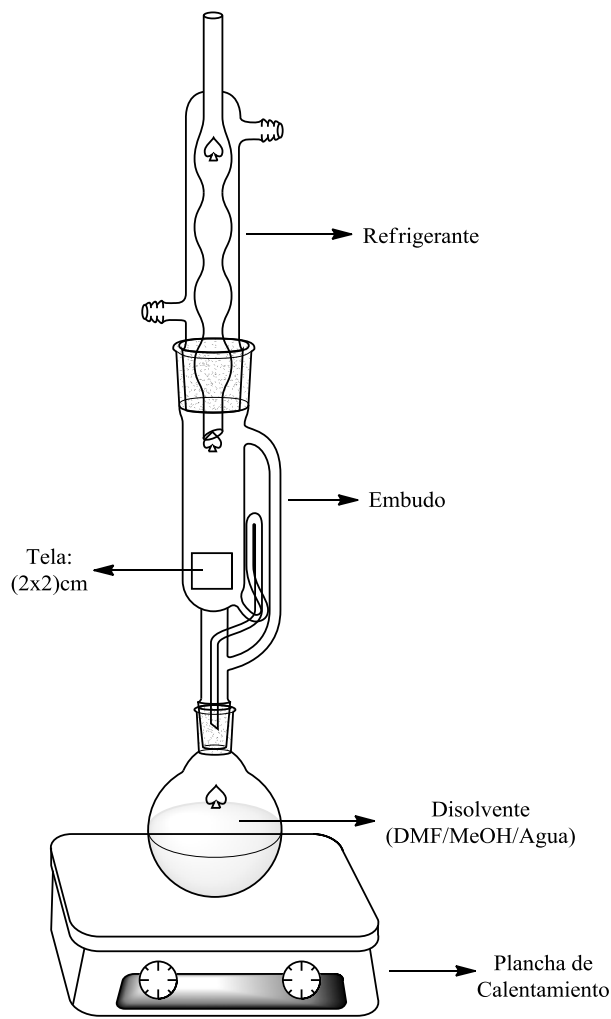
#### 4.1.1 Lavados tipo *Soxhlet*

Se ubicó una pieza de la tela de 2x2 cm a lavar en el fondo del embudo de vidrio. Se colocó 100 mL del disolvente seleccionado (DMF, metanol o agua) en un balón de fondo redondo con un agitador magnético. Luego, se ajustaron estos elementos como se aprecia en el montaje (Figura 4-1). Seguidamente, se le ajustó un globo de caucho en el extremo superior del refrigerante para “evitar” el posible escape de disolvente y se conectó el flujo de agua. Posteriormente, se inició el calentamiento del disolvente hasta hallar un punto en que el sistema de reflujo de disolvente seleccionado fuera continuo y no muy rápido; alrededor de 20 minutos por descarga del disolvente contenido en el embudo. A partir de la primera descarga se comenzó a contar el tiempo de lavado, dejando un tiempo de 24 horas de lavado con cada disolvente. El orden de los disolventes de lavado se seleccionó

basado en las características de constante dieléctrica y su “carácter orgánico”. Por esto, se escogió el siguiente orden: DMF --> metanol --> agua.

Luego de cada lavado se secó por 6 horas en corriente de aire (ventilador mecánico a 1000rpm) y luego 5 horas en estufa a 80°C. En todos los casos se empleó la misma muestra de tela para realizar los 3 lavados secuencialmente, cada uno de 24 horas; dejando el tiempo apenas necesario para la toma de análisis previos al siguiente lavado y así poder llevar un control del proceso.

**Figura 4-1:** Montaje tipo *soxhlet* empleado para realizar ensayos de lavado con disolventes para muestras tipo Tela-MOF-5-R.



### 4.1.2 Lavados con agitación mecánica / 1000 rpm

Se ubicó una pieza de la tela de 2x2 cm en un vaso de precipitado, con 10 mL del disolvente seleccionado y un agitador magnético. Se tapó el vaso con vinipel y se ubicó sobre una plancha de agitación donde se fijó la velocidad de agitación en 1000 rpm. A partir de este momento, se comenzó a tomar el tiempo de lavado; dejándolo allí por 24 horas. En este caso, la tela se secó con flujo de aire por 6 horas (ventilador mecánico a 1000rpm) y después 5 horas a 80°C. Finalmente, se pesó y seguidamente se continuó el proceso con el siguiente disolvente realizando el mismo procedimiento.

## 4.2 Resultados y discusión

La extracción tipo *soxhlet* es un método de extracción sólido-líquido empleado clásicamente para retirar sustancias solubles en un disolvente, a partir de una fuente natural (material vegetal).<sup>67</sup> Sin embargo, con el paso del tiempo se ha usado para otros fines como por ejemplo la purificación de sustancias químicas.<sup>68</sup> En nuestro caso se empleó este método como una forma para evaluar la “fortaleza” del “anclaje” del MOF-5 a la tela carboximetilada. Es decir, teniendo en cuenta el uso que se le dé a un textil, este requerirá un lavado de manera regular; por lo que un buen acercamiento a ese proceso desde el punto de vista químico, es el lavado con disolventes de distinta polaridad.

Actualmente, no existe una norma técnica que avale un proceso de lavado para telas con nano y micropartículas de MOF ancladas; por lo que algunos autores que desarrollan investigación en acabados antibacteriales sobre textiles, optan por emplear metodologías generales para el desgaste por lavado,<sup>69</sup> por ejemplo la norma AATCC 120-2000.

Los resultados de estos ensayos de lavado tipo *soxhlet* se compilan en la Tabla 4-1. Allí se logra ver que la tela de algodón, que puede ser considerada como “blanco” en estos ensayos, muestra una pérdida en masa del 0,2%. Este valor se puede asociar al error del método seleccionado (medición de masa).

**Tabla 4-1:** Lavados tipo *soxhlet* / 24 horas para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas de algodón con distintos disolventes: pérdidas en masa (mg).

Tela-MOF-5	Inicial (mg)	DMF (mg)	MeOH (mg)	H <sub>2</sub> O (mg)	% Pérdida total (H <sub>2</sub> O- inicial)
Algodón	97,8	97,7	97,7	97,6	0,20
Carbox.	103,3	103,0	102,8	102,1	1,16
Conjunción	134,0	106,8	95,9	93,9	29,9
Ensayo In-situ	113,1	103,5	101,9	100,3	11,3
Ensayo Emb.	118,7	111,4	108,2	101,2	14,7
Ensayo Gota	127,8	123,8	117,3	116,0	9,23

\*Carbox.: Carboximetilada. Emb.: ensayo *embebido*. DMF: N,N-dimetilformamida. MeOH: Metanol.

La tela carboximetilada (Carbox. en la Tabla 4-1) indica una pérdida del 1%, que proviene posiblemente de residuos de reactivos (sales de sodio) durante el proceso de carboximetilación; estos habrían quedado atrapados entre las fibrillas internas, pero al realizar los lavados por varias horas con diversos disolventes y temperaturas, simplemente salieron.

Respecto a las telas con partículas de MOF-5, la Tela-Conjunción-MOF-5 presenta la mayor pérdida de todas las muestras, alrededor del 30%. En esta se dio la mayor pérdida de masa durante el primer lavado, es decir con DMF (pérdida ≈ 20%). En este caso, las partículas de MOF-5 se hallan sedimentadas en la superficie de la tela de algodón; así que el flujo del DMF dentro del equipo *soxhlet* proporciona el suficiente arrastre para retirar estas partículas de la superficie del textil.

Adicionalmente, se puede decir que la capacidad de la tela de algodón para adherir partículas de MOF-5 durante el proceso de “anclaje”, es superior respecto a la tela carboximetilada; puesto que el valor inicial de la masa de la pieza de Tela-Conjunción-MOF-5 es superior a todas las muestras, 134,0 mg (Tabla 4-1). Esto puede deberse al cambio en la densidad de la tela, puesto que una pieza de tamaño 2x2 cm de tela de algodón y una de tela carboximetilada, pesan distinto (algodón = 97,8 mg y carboximetilada = 103,3 mg, Tabla 4-1). Lo que para la tela carboximetilada indica un mayor entrecruzamiento de fibrillas y una menor retención de agua respecto a la tela de algodón.<sup>62</sup>

Por tanto, esto hace que el *área superficial accesible* sea menor, permitiendo que las partículas de MOF-5 se formen preferentemente en la superficie del textil y no en el interior del material como si puede suceder con la tela de algodón. Como resultado de esto, la muestra Tela-Conjunción-MOF-5 contiene entre sus fibras más cantidad de MOF-5 que cualquiera de las demás muestras de tela con MOF-5, ensayos: *in-situ*, *embebido* y *gota*. Pero que luego de realizar los ensayos de lavado *soxhlet*, se irán cayendo con el simple flujo del disolvente a través del material. De aquí, la necesidad de establecer un **enlace químico** (anclaje químico) entre la tela y las partículas de MOF para evitar su caída.

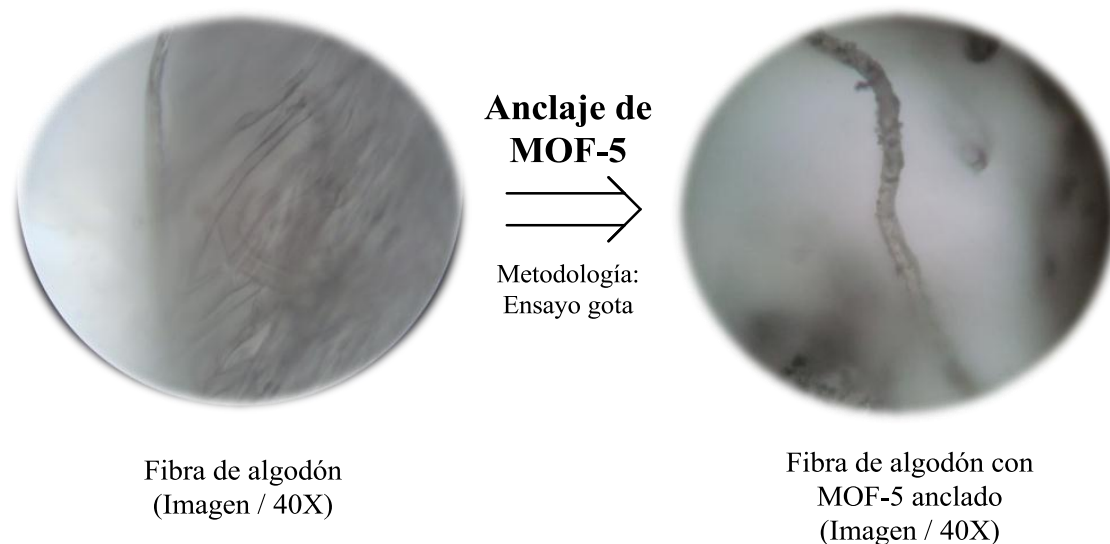
Respecto a los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas carboximetiladas, en donde se seleccionó el *ensayo gota* como metodología de anclaje de los MOF-5-R (Capítulo 3). Se hicieron ensayos de lavado *soxhlet* para identificar cual metodología de anclaje (*in-situ*, *embebido* y *gota*) soportaría mejor dichas condiciones. Estos resultados se ubicaron también en la Tabla 4-1.

Inicialmente, se tiene que la muestra de tela donde se presume existe una mayor cantidad de MOF-5 anclado es el *ensayo gota*, pues tiene la mayor masa respecto de los ensayos *in-situ* y *embebido*, situación que ya se ha comentado en el capítulo 3.

Luego de todos los lavados en DMF, metanol y agua, la muestra de tela que presentó una menor pérdida de masa correspondiente a la caída de MOF-5, fue el *ensayo gota* con tan solo el 9,2%. Por lo que se declaró a este ensayo de anclaje, como el más robusto frente a los lavados con varios disolventes bajo el método *soxhlet*, esto quiere decir que la cantidad de partículas “ancladas” a la tela es mayor cuando se emplea la metodología del ensayo gota y se puede explicar por las siguientes razones: La tela carboximetilada es una tela más densa que la tela de algodón por lo que se comentó en párrafos anteriores; por esto se cree que tiene una menor *área superficial accesible*, lo que conlleva a que las partículas de MOF-5 tiendan a anclarse superficialmente y no entre fibrillas o sus intersticios. Este proceso de anclaje se logra mejorar al emplear la metodología *ensayo gota*, en la cual la disolución que contiene el linker se agrega lentamente a una tela mojada con cationes Zn(II); por lo que la formación del MOF-5 se dará entre la superficie de la tela. Es decir, se fuerza a que tanto la nucleación como el crecimiento del MOF se de muy cerca de la superficie de la celulosa, haciendo que a partir de uno o varios puntos “semilla” (Cel-OCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>---Zn<sup>2+</sup>, donde “Cel” es celulosa) se construyan partículas de MOF-5 ancladas a la superficie de las fibras de celulosa. Dicha situación se logró evidenciar a través de

imágenes por microscopía óptica (Figura 4-2); allí se denota como una fibrilla de algodón está recubierta en varias zonas por pequeños agregados de partículas de MOF-5. No obstante, al ser este un primer acercamiento visual al material; es imperativo tomar imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) a estas muestras de Tela-MOF-5, donde se espera apreciar cristales cúbicos típicos de la estructura del MOF-5.

**Figura 4-2:** Imágenes por microscopía óptica (40x) para las muestras: tela de algodón y Tela-MOF-5.

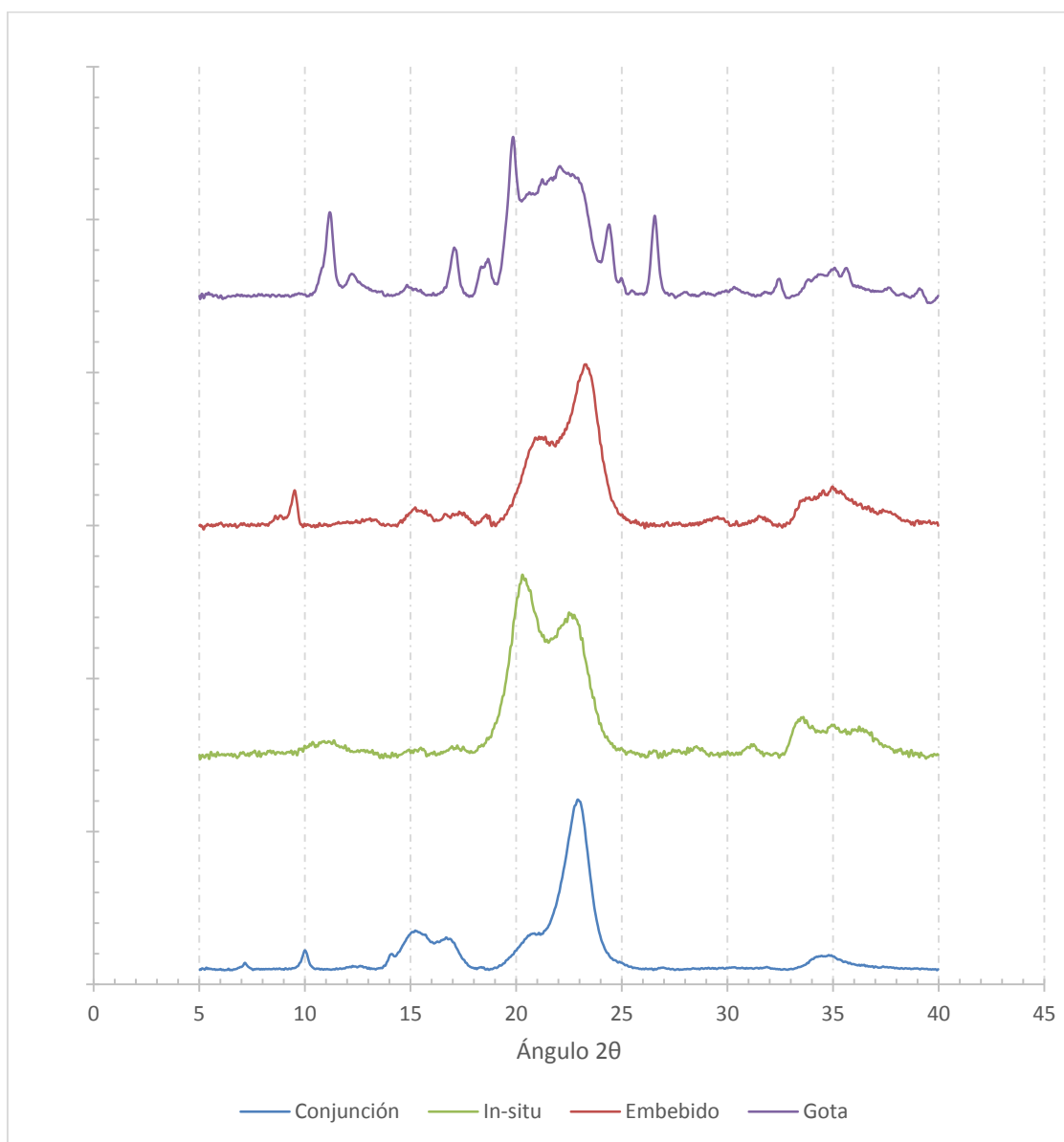


Otra forma de seguir estos ensayos de lavado es por medio de las técnicas de caracterización DRXP y FTIR. Por simplicidad, solo se muestran los resultados luego del lavado de telas en DMF; dichos análisis se presentan en la Figura 4-3 y Figura 4-4.

En estos análisis se esperaba “seguir” la cantidad de partículas ancladas a la tela, por medio de la intensidad de sus fases en DRXP y/o bandas características en FTIR. En cuanto a los difractogramas DRXP (Figura 4-3), se denota que después del lavado con DMF, solo se aprecian fases pertenecientes a MOF-5 en los ensayos *embebido* y *gota*. Igualmente sucede con los espectros ATR-FTIR después del lavado con DMF (Embebido

y Gota, Figura 4-4), solo se aprecian fases pertenecientes a MOF-5 en los ensayos *embebido* y *gota*. De manera que en los subsiguientes lavados solo para el ensayo *gota* se alcanzaba a diferenciar algunas fases o bandas de MOF-5, por este motivo en el presente trabajo no se muestran.

**Figura 4-3:** DRXP para los ensayos de anclaje de MOF-5 luego de 24 h de lavados *soxhlet* con DMF.



En estos análisis se esperaba “seguir” la cantidad de partículas ancladas a la tela, por medio de la intensidad de sus fases en DRXP y/o bandas características en FTIR. En cuanto a los difractogramas DRXP (Figura 4-3), se denota que después del lavado con DMF, solo se aprecian fases pertenecientes a MOF-5 en los ensayos *embebido* y *gota*. Igualmente sucede con los espectros ATR-FTIR después del lavado con DMF (Embebido y Gota, Figura 4-4), solo se aprecian fases pertenecientes a MOF-5 en los ensayos *embebido* y *gota*. De manera que en los subsiguientes lavados solo para el ensayo *gota* se alcanzaba a diferenciar algunas fases o bandas de MOF-5, por este motivo en el presente trabajo no se muestran.

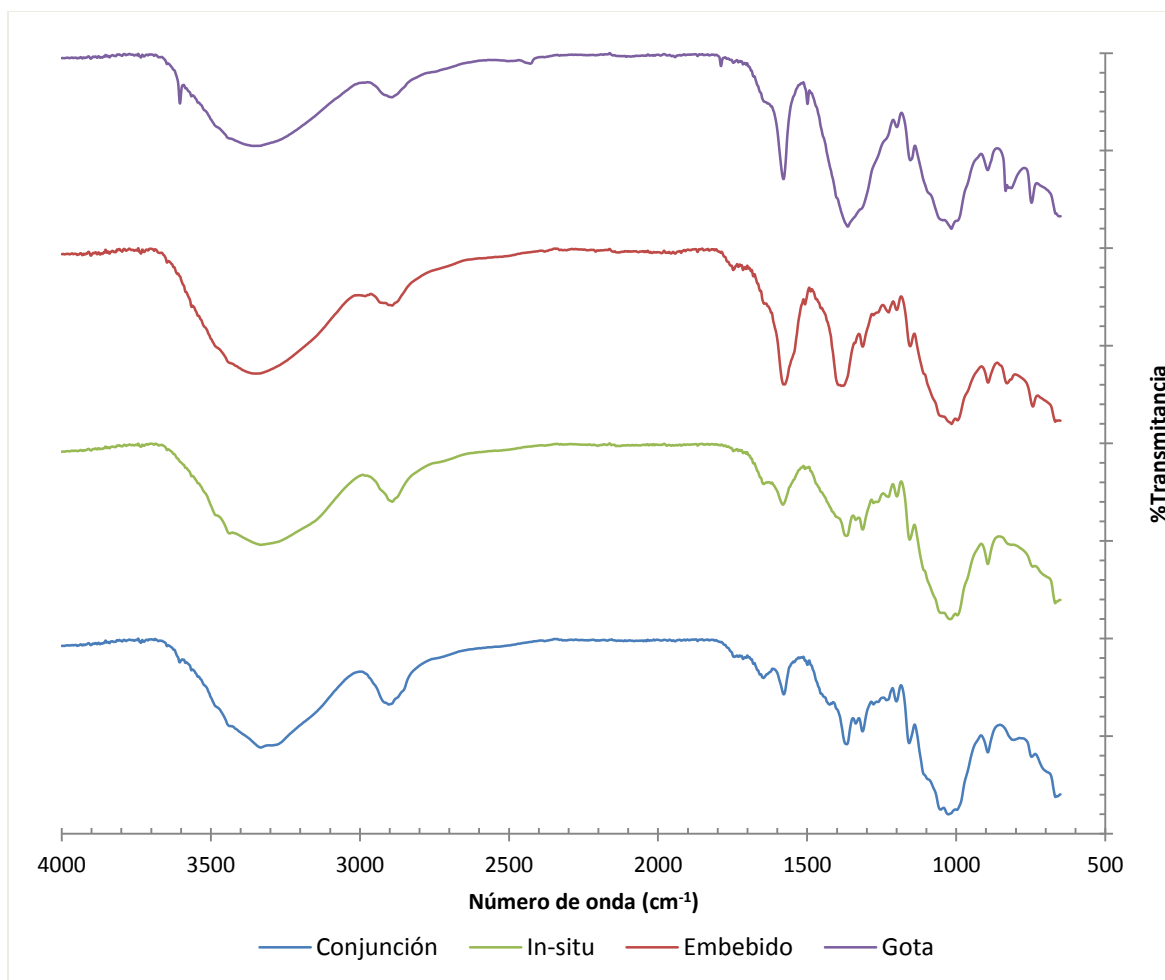
Cabe aclarar que, tanto los ensayos de anclaje de MOF-5-R sobre telas como los ensayos de lavado *soxhlet* se realizaron simultáneamente; por lo que los resultados en ambos casos condujeron a que la metodología de anclaje seleccionada fuera la del *ensayo gota*.

Ensayos de lavado se realizaron a temperatura ambiente en los mismos disolventes, en este caso con agitación mecánica de 1000 rpm. Estos se hicieron con el fin de apreciar la “fortaleza” del anclaje de las partículas de MOF-5 frente a un estrés mecánico; pues usualmente los textiles se lavan en “maquinas lavadoras”, donde estos soportan determinado estrés mecánico durante el ciclo de lavado. Estos resultados están consignados en la Tabla 4-2, donde se logra identificar dos situaciones para la muestra de Tela-MOF-5. Primero, los lavados tipo *soxhlet* retiran una mayor cantidad de partículas de MOF-5 que los mismos lavados a temperatura ambiente y 1000 rpm. Lo que quiere decir que la temperatura tiene un efecto mayor frente al estrés mecánico, esto en cuanto a retirar las partículas de MOF-5 que están ancladas a la tela (pérdida total: 4,5%, Tabla 4-2). Segundo, el mayor cambio de masa se da durante el primer lavado (DMF), de la misma manera que ocurrió en los lavados tipo *soxhlet* (Tabla 4-1); lo que plantea la hipótesis de sí este es un efecto netamente de arrastre o tiene algo que ver con las interacciones disolvente–MOF.

Resumiendo, las pruebas de lavado realizadas para los ensayos de “anclaje” de muestras tipo Tela-MOF-5, indican que la mejor metodología de anclaje es *ensayo gota*. Esta fue escogida debido a que proporciona una mejor “retención” de las partículas de MOF que están ancladas en la tela, frente a ensayos de lavado donde se varió: el disolvente, la temperatura y el estrés mecánico.



**Figura 4-4:** Espectros ATR-FTIR para los ensayos de anclaje de MOF-5 sobre telas de algodón después del lavado tipo *soxhlet* en DMF.



**Tabla 4-2:** Ensayos de lavado 24 horas a 1000 rpm/T. amb. con distintos disolventes para la Tela-MOF-5 (ensayo gota) y la tela de algodón: pérdidas en masa (mg) después del lavado en cada disolvente.

Muestra	Inicial (mg)	DMF (mg)	MeOH (mg)	H <sub>2</sub> O (mg)	% Pérdida total
Tela de algodón	98,3	98,3	98,3	98,4	-0,102
Tela-MOF-5 (Ensayo gota)	131,3	128,6	127,0	125,4	4,49



## **5. Ensayos antibacteriales frente a *E. coli* y *S. aureus***

En este capítulo se enuncian los ensayos antibacteriales que se realizaron para las muestras de Tela-MOF-5-R, frente a dos microorganismos seleccionados por su especial interés para la aplicación que se le quiere dar a estos textiles.

### **5.1 Materiales y métodos**

Todos los reactivos empleados en la preparación de medios de cultivo y el desarrollo de los ensayos, fueron adquiridos de Scharlau-Microbiology (Barcelona, España). Las cepas empleadas en estos ensayos fueron: *E. coli DH5 $\alpha$*  (Stratagene, USA) y *S. aureus wild type*.

Los equipos empleados fueron: Incubadora LabTech-Shaking Incubator; microscopio óptico Olympus CX31–Industrial Digital Camera 14MP 1/23" color USB 2.0. APTINA CMOS SENSOR. Lentes de 4/10/40X; Autoclave ALLAMERICAN: Pressure Steam Sterilizer Electric. Model No. 75X/120Volts 50/60Hz. Wisconsin Aluminium Foundry Co. Inc. Max. pressure 30 psi.

De acuerdo a la metodología reportada por Rodríguez,<sup>23</sup> se propuso el siguiente procedimiento. Dicho procedimiento se realizó para las muestras de Tela-MOF-5-R a las cuales se les hizo lavados por 5 horas en cada disolvente (DMF, metanol, agua) antes de estos ensayos antibacteriales, mas NO lavados tipo *soxhlet*, tal como se indicó en el numeral 3.3.3.

Las células bacterianas de *E. coli* se cultivaron en medio de cultivo LB a 37°C, con agitación (50 rpm) hasta alcanzar la fase estacionaria de crecimiento (12 horas). Luego, estas células se diluyeron en medio de cultivo LB sin inocular hasta un OD<sub>600</sub> 0,12±0,03, para obtener una solución de trabajo que corresponde aproximadamente a 9,6x10<sup>7</sup> UFC/mL.

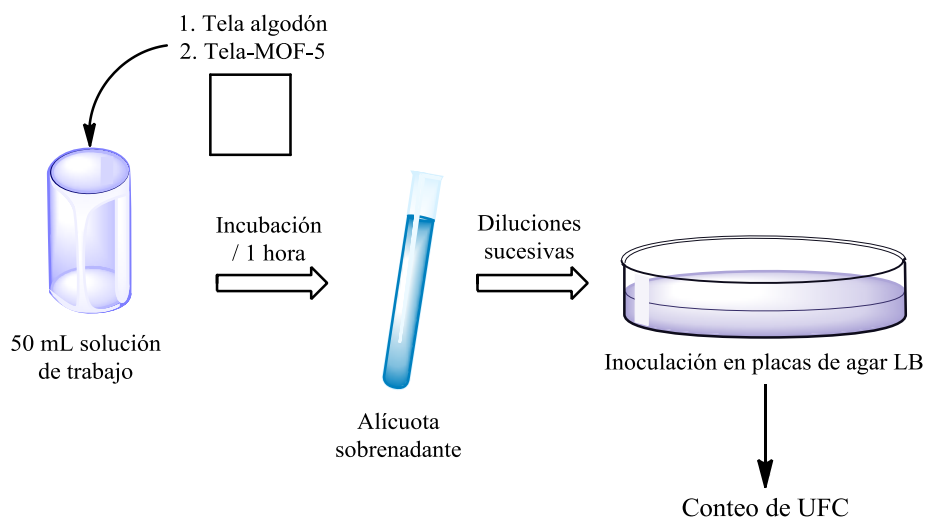
En el caso de *S. aureus*, las células se cultivaron en medio líquido de cultivo LB a 37°C, con agitación (50 rpm) hasta alcanzar la fase estacionaria de crecimiento (9 horas). Luego, estas células se diluyeron en medio de cultivo LB sin inocular hasta un OD<sub>600</sub> 0,12±0,03 para obtener una solución de trabajo que corresponde aproximadamente a 1,2x10<sup>8</sup> UFC/mL.

### 5.1.1 Ensayo de lixiviación para muestras tipo Tela-MOF-5-R

Por triplicado y bajo condiciones estériles, se ubicó una pieza de 2x2 cm de Tela-MOF-5 en un frasco de vidrio de 100 mL que contenía 50 mL de la solución de trabajo. Como control, se ubicó en otro frasco de vidrio de 100 mL una pieza de 2x2 cm de tela de algodón en 50 mL de solución de trabajo. Estas muestras se incubaron con agitación (50 rpm) a 37°C durante 1 hora. Seguidamente, se realizaron diluciones sucesivas y se inocularon alícuotas de sobrenadante en placas de agar LB; estas placas se incubaron 24 horas a 37°C y las unidades formadoras de colonia (UFC) resultantes fueron contadas. De esta manera, se comparó el valor de UFC para las muestras de Tela-MOF-5 contra tela de algodón “control” (Figura 5-1). El mismo proceso se realizó a las 24 horas, tomando alícuotas de sobrenadante y haciendo diluciones sucesivas para ver su efecto a este tiempo.

Se intentó varias veces determinar los valores de concentración mínima inhibitoria (MIC por sus siglas en inglés) para cada uno de los MOF-5-R empleados en el presente trabajo; pero por cuestiones de “solubilidad” de estos, fue imposible lograr dicha determinación aun cuando se ensayaron varios disolventes como DMSO, DMF, agua y mezclas de estos.

**Figura 5- 1:** Procedimiento empleado para los ensayos de lixiviación de muestras tipo Tela-MOF-5.



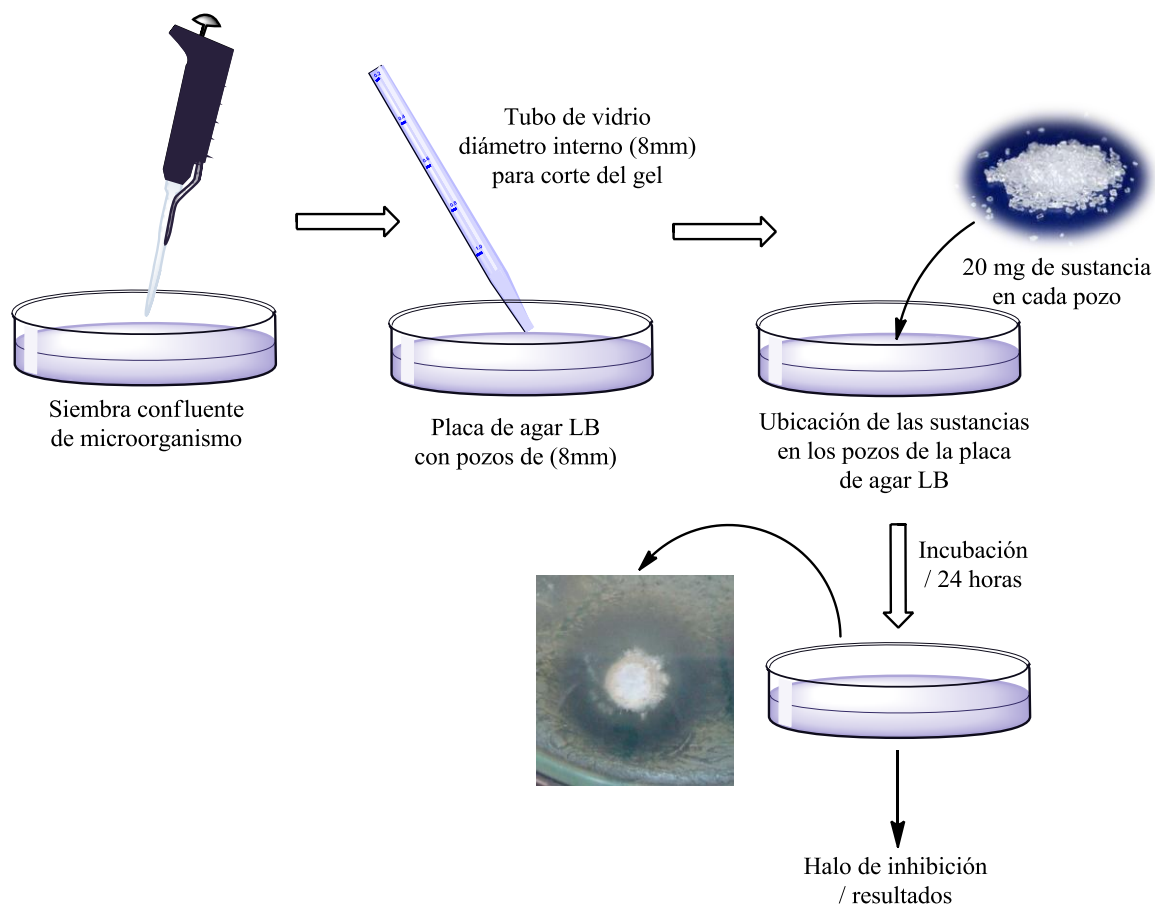
### 5.1.2 Ensayos de zonas de inhibición en placa de agar LB para: reactivos, MOF-5-R y Tela-MOF-5-R

Estos ensayos se realizaron con el fin de identificar si los reactivos empleados en la síntesis de compuestos tipo MOF5-R presentan alguna actividad bactericida cada uno por separado, lo mismo se hizo con los compuestos tipo MOF-5-R; para ello se hicieron ensayos de zona de inhibición estándar.

Por triplicado y bajo condiciones estériles, se prepararon placas de agar LB y seguidamente se inocularon con 50  $\mu$ L de solución de trabajo de manera confluyente. Posteriormente, se perforaron huecos de 8mm de diámetro en el gel y en cada uno se ubicaron 20 mg del analito a evaluar; se cerraron y se llevaron estas placas a incubación a 37°C por 24 horas. Después de este tiempo, se midió con una regla ( $\pm 1$ mm) los diámetros de cada uno de los halos de inhibición formados por cada compuesto (Figura 5-2). Adicionalmente, se midieron los halos en placa de agar LB generados por el antibiótico Kanamicina (250, 1000 y 10000 ppm). Esta sustancia se seleccionó por su disponibilidad en el laboratorio y su efecto bactericida frente a las dos bacterias de interés en este trabajo. Para tal efecto, se prepararon disoluciones en agua desionizada de concentración: 250,

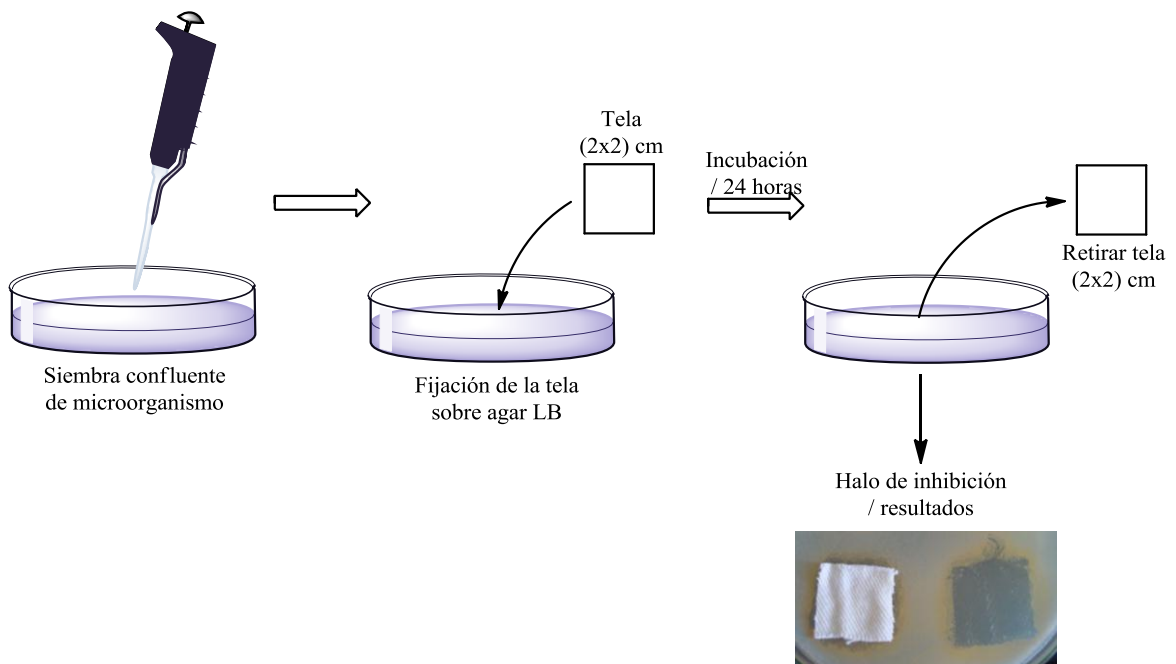
1000 y 10000 ppm. Luego, se impregnó un papel filtro de 8mm de diámetro con determinada concentración del antibiótico y se ubicó en la superficie de la placa de agar LB, previamente inoculada de manera confluyente con el microorganismo respectivo. Estos se hicieron por triplicado y bajo las mismas condiciones de las demás muestras. Se cerraron y se llevaron estas placas a incubación a 37°C por 24 horas; después de este tiempo, se midió con una regla ( $\pm 1$ mm) los diámetros de cada uno de los halos de inhibición formados por las distintas concentraciones de kanamicina, tal como ya se había indicado en la Figura 5-2.

**Figura 5-2:** Procedimiento empleado para la determinación de zonas de inhibición por parte de compuestos tipo MOF-5-R y reactivos.



En el caso de las muestras de Tela-MOF-5-R. Se tomaron piezas de 2x2cm de Tela-MOF-5-R, las cuales se ubicaron sobre placas de agar LB que habían sido previamente inoculadas con 50  $\mu$ L de solución de trabajo de manera confluyente; se cerraron y se llevaron estas placas a incubación a 37°C por 24 horas. Después de este tiempo, se retiraron cuidadosamente las muestras de tela y se midieron con una regla ( $\pm$ 1mm) los diámetros de cada uno de los halos de inhibición formados por cada textil (Figura 5-3). Como muestra *control* en este ensayo se usó una pieza de 2x2 cm de tela de algodón sin tratamiento alguno; cada uno de estos ensayos se realizó por triplicado para cada muestra de: tela, compuesto y reactivo.

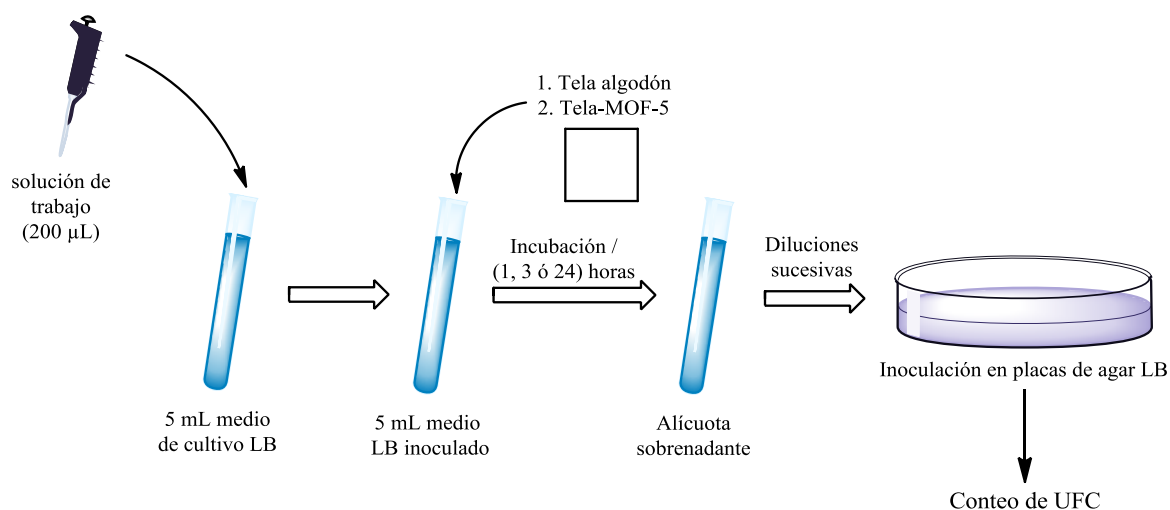
**Figura 5-3:** Procedimiento empleado para la determinación de zonas de inhibición de muestras tipo Tela-MOF-5-R.



### 5.1.3 Ensayos de inhibición de crecimiento para muestras tipo Tela-MOF-5-R en medio líquido LB

Bajo condiciones estériles, se tomaron tubos de vidrio con tapa rosca de 15 mL y se colocaron 5 mL de medio líquido de cultivo LB en su interior; dichos medios se inocularon con 200  $\mu$ L de solución de trabajo. Seguidamente se colocó en cada tubo una muestra de 2x2 cm de Tela-MOF-5-R; se tapó y se llevó a la incubadora con agitación (50 rpm) a 37°C por 1 hora. Se retiró de la incubación y se hicieron diluciones seriadas de alícuotas del sobrenadante. Por triplicado, se sembraron 50  $\mu$ L de estas diluciones en placas de agar LB; se cerraron dichas placas y se llevaron a incubación por 24 horas a 37°C (Figura 5-4). Finalmente, se realizó un conteo de UFC en las placas para poder calcular el porcentaje de inhibición de crecimiento por medio de la Ecuación 3.

**Figura 5-4:** Procedimiento empleado para los ensayos de inhibición de crecimiento en medio líquido, para muestras tipo tela-MOF-5-R.





Como controles se tuvieron dos: un tubo que contenía una pieza de 2x2 cm de tela de algodón sin ningún tratamiento previo y un tubo simplemente con medio líquido LB. A estos dos se les realizó el mismo procedimiento descrito para las muestras de Tela-MOF-5-R. Esto se hizo con el fin de apreciar si la tela de algodón sin ningún tratamiento afectaba el crecimiento normal de las células bacterianas.

Estos mismos ensayos de inhibición, se realizaron variando el tiempo de incubación de las bacterias con la tela en el medio líquido por 1, 3 y 24 horas. Lo anterior, con el fin de evidenciar el “efecto bactericida” de la tela a distintos tiempos.

$$\text{Ecuación 3: \% Reducción de crecimiento} = \left[ \frac{\text{Control} \left( \frac{\text{UFC}}{\text{ml}} \right) - \text{Muestra} \left( \frac{\text{UFC}}{\text{ml}} \right)}{\text{Control} \left( \frac{\text{UFC}}{\text{mL}} \right)} \right] * 100$$

Donde *Control* refiere al conteo de UFC/mL realizado a las muestras que no tienen ningún efecto sobre el crecimiento bacteriano: medio de cultivo y tela de algodón. *Muestra* refiere al conteo de UFC/mL de cualquiera de los MOF-5-R o Tela-MOF-5-R, elementos por evaluar su acción bactericida.

## 5.2 Resultados y discusión

La *Concentración Mínima Inhibitoria* (MIC por sus siglas en inglés) se define como la más baja concentración que inhibe el crecimiento visible de un microorganismo después de su incubación,<sup>70</sup> y usualmente se toma el valor del 95% de inhibición de crecimiento. La determinación de este valor para los compuestos MOF-5-R frente a *E. coli* y *S. aureus* no fue posible; puesto que se intentó preparar “disoluciones” de los MOFs libres en agua ( $\approx 25 \mu\text{g/mL}$ ) pero estas eran inestables y las partículas de MOF sedimentaban, por lo que no se pudo aplicar la metodología usual para su determinación.<sup>23</sup> Situación semejante sucedió al intentar preparar estas “disoluciones” en otros disolventes como DMSO y DMF.

Los resultados para los ensayos de lixiviación de Tela-MOF-5 frente a *E. coli* (Tabla 5-1), muestran que solo a las 24 horas se denota un efecto bactericida en el medio líquido de

cultivo. Es decir, hay algo en este medio que impide el crecimiento normal de la bacteria; probablemente sea una pequeña cantidad de partículas de MOF-5 que se han liberado o “caído” desde la tela, debido al medio (agua) y la agitación que se mantiene durante el ensayo (50 rpm). Este efecto no se apreció luego de 1 hora de incubación, por lo que se podría decir que el flujo del medio de cultivo que había sobre la tela durante el ensayo; ejerció el arrastre suficiente para que a las 24 horas pudiera notarse un efecto en el crecimiento. Esto es posible ya que estas telas se lavaron 5 horas con disolventes (numeral 5.1) y no bajo el sistema *soxhlet*.

**Tabla 5-1:** Datos obtenidos para los ensayos de lixiviación de una muestra de tela-MOF-5 en medio de cultivo Agar LB.

Muestra	UFC/mL (inicial)	UFC/mL (1 hora)	%Red. crec. (1h)	UFC/mL (24 horas)	%Red. crec. (24h)
Tela algodón	1,91E+08	2,84E+08	0	6,47E+08	0
Tela-MOF-5	1,97E+08	2,84E+08	0	5,35E+08	17,2

\*UFC: Unidades Formadoras de Colonia. % Red. crec.: Porcentaje de reducción de crecimiento.

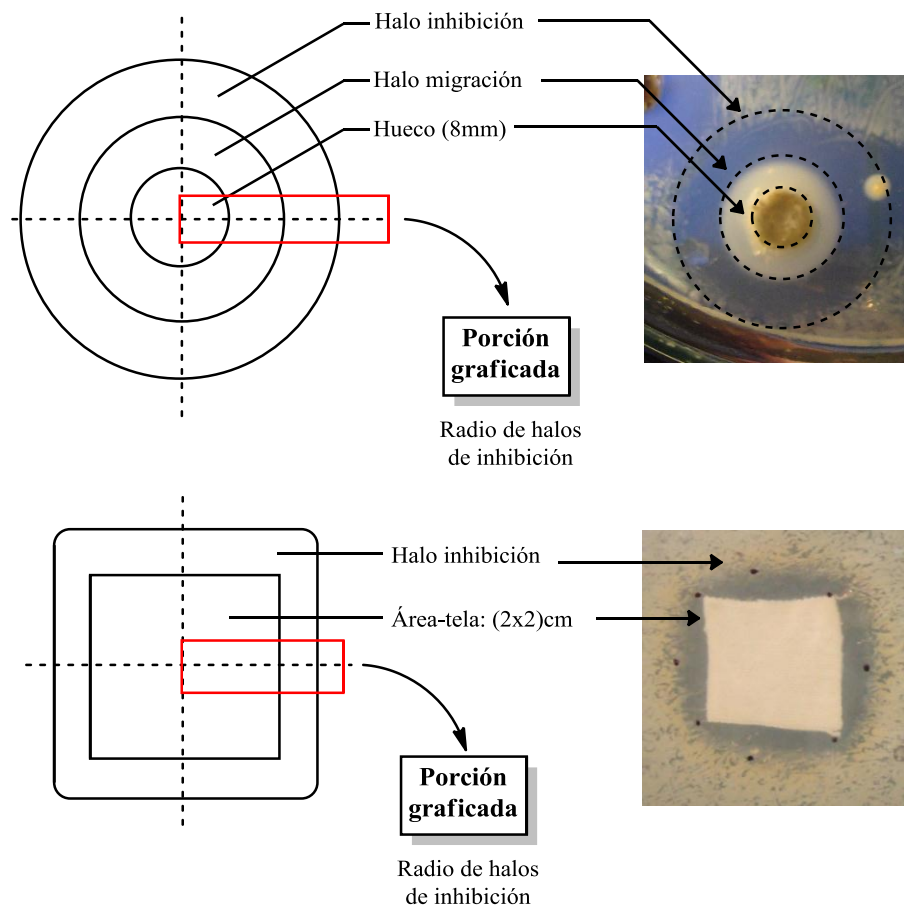
Lo anterior sugiere que deben desarrollarse metodologías de “anclaje” de MOF-5-R más robustas frente al flujo de disolventes a través del material, pues esto permitirá hacer ensayos más confiables. Como se indicó en el capítulo 4 (Tabla 4-1 y Tabla 4-2), los lavados de la Tela-MOF-5 con agua (*soxhlet* y 1000 rpm) retiran partículas de MOF-5 del material; y aunque durante este ensayo de lixiviación no se tienen condiciones “fuertes” como en los ensayos de lavado de telas (temperatura/disolventes/agitación), si hay una pequeña agitación (50 rpm) que al parecer también puede retirar partículas de MOF. Por lo que al no existir una norma que regule la “fijación” de micropartículas a las telas, estos ensayos tendrán ciertas limitaciones.

Este ensayo de lixiviación no se realizó frente *S. aureus*, ya que solamente se pretendía mirar sí bajo las condiciones del ensayo de lixiviación las partículas de MOF-5 se podrían

caer, lo cual se pudo detectar. Por lo que cualquiera de las dos bacterias se hubiese podido emplear, debido a que crecen en el mismo medio de cultivo.

En cuanto a la forma en la cual se tomaron las medidas sobre las zonas de inhibición (halos) encontradas en los ensayos mencionados en el numeral 5.1.2, dichas medidas se realizaron tal como se ilustra en la Figura 5-5.

**Figura 5-5:** Procedimiento empleado para el registro de los valores de zonas de inhibición en placa de agar LB.

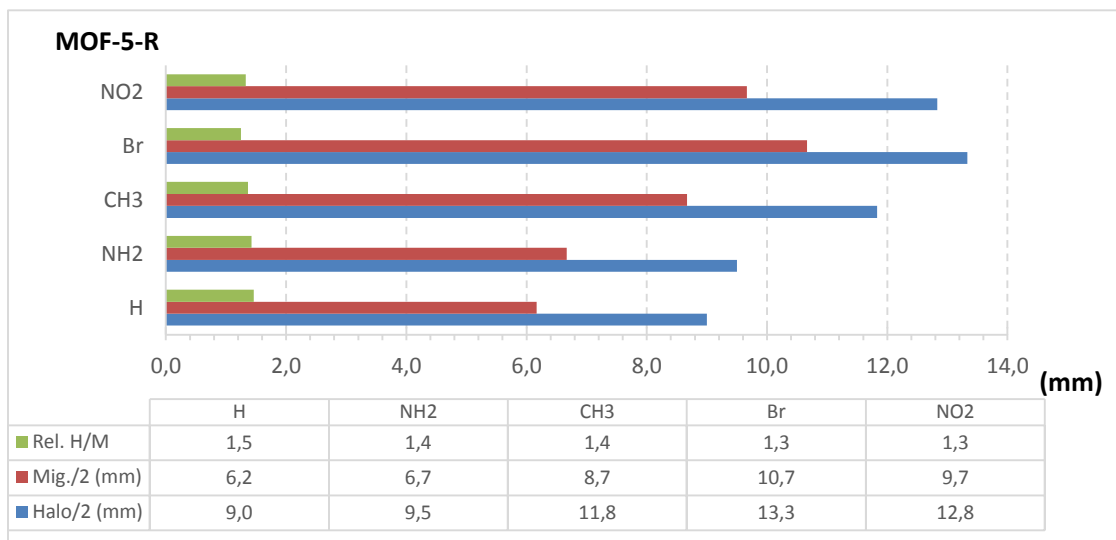


En el caso de las zonas de inhibición determinadas para las muestras en polvo: reactivos y MOF-5-R, se tuvo en cuenta el diámetro del hueco (8 mm) y el diámetro del halo de inhibición. Solo en los compuestos tipo MOF-5-R se apreció un “halo de migración” (Mig.), como se le ha denominado en este trabajo; este halo corresponde a la “migración visual” por parte algunas partículas de MOF que componen cada una de las muestras, y que en este trabajo se tuvieron en cuenta para el análisis de los resultados.

En el caso de las zonas de inhibición determinadas para las muestras tipo Tela-MOF-5-R, solo se vieron dos zonas: el área que abarca la muestra de tela y el halo de inhibición formado por su efecto bactericida. Luego de la incubación, se tomaron medidas del lado de cada pieza de tela y se promediaron; este valor aparece representado en los resultados como “Lado”.

Por tanto, teniendo en cuenta que los valores de MIC no se lograron determinar para los compuestos MOF-5-R; se decidió hacer ensayos de difusión en placa de agar LB con 20 mg de cada compuesto, para poder apreciar su “efecto bactericida” a través del halo de inhibición. Estos resultados se hallan consignados en la Figura 5-6 y Figura 5-7, en donde se grafican los compuestos MOF-5-R (eje Y) versus radios de halos en milímetros (eje X).

**Figura 5-6:** Radios de halos de inhibición por muestras tipo MOF-5-R frente a *E. coli*.

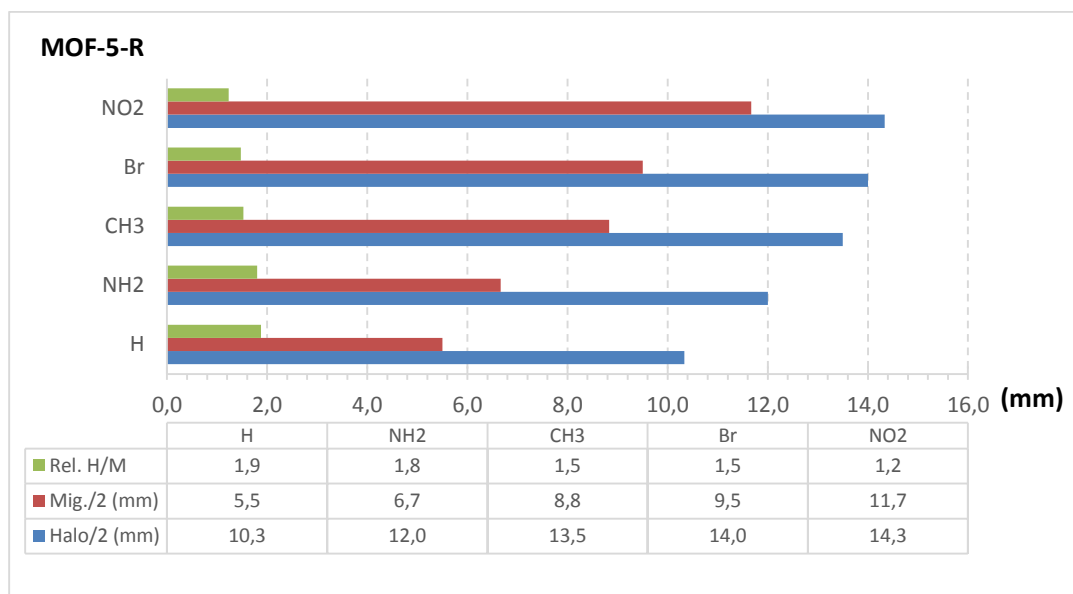


\*Rel. H/M: Relación Halo/Migración. Mig./2: Radio del Halo de migración en (mm). Halo/2: Radio del Halo de inhibición en (mm).

La Figura 5-6 muestra que todos los compuestos MOF-5-R tienen actividad bactericida ya que presentan un halo de inhibición superior a 4mm, que es el radio del pozo circular donde se ubicó la muestra. En este sentido, los compuestos con mayor efecto bactericida fueron MOF-5-Br y MOF-5-NO<sub>2</sub> para ambas bacterias ya que el radio de sus halos de inhibición fue de: 13,3 y 12,8 mm respectivamente. Adicionalmente, la relación entre el halo de inhibición y el halo de migración (Rel. H/M), muestra un valor poco variable ( $\approx 1,4$ ); lo que podría sugerir que el halo de inhibición es proporcional al halo de migración de los compuestos MOF-5-R. Además, los halos de inhibición siempre fueron mayores para *S. aureus* comparados a los de *E. coli*. Lo cual podría sugerir que el efecto bactericida es superior para *S. aureus*.

Estos resultados están relacionados tanto con la facilidad con que pueden migrar las partículas dentro del gel de agar, como con el posible mecanismo de acción que ejerza el MOF sobre la bacteria estudiada. La migración depende esencialmente del tamaño de partícula, tamaño que en los compuestos MOF-5-R por el momento se desconoce ya que aún no se tienen resultados por SEM; sin embargo, se cree que su tamaño podría estar alrededor de los 100 nm como ya se ha comentado en la introducción.<sup>29</sup> Pues a menor tamaño de partícula, los MOF podrán migrar más lejos para ejercer su acción bactericida.

**Figura 5-7:** Radios de halos de inhibición por muestras tipo MOF-5-R frente a *S. aureus*.



\*Rel. H/M: Relación Halo/Migración. Mig./2: Radio del Halo de migración en (mm). Halo/2: Radio del Halo de inhibición en (mm).

Ahora, el mecanismo de acción bactericida ejercido por los MOF-5-R sobre estas bacterias también se desconoce ya que el uso de MOFs como agentes bactericidas es un campo muy reciente y hasta ahora se está desarrollando. Sin embargo, existe un estudio detallado hecho sobre un MOF de cobalto (Co-TDM), donde se ha indicado que el Co-TDM ataca la *E. coli* en 6 maneras:<sup>46</sup> difusión dirigida a la oxidación lipídica, interacción directa, generación de especies de oxígeno reactivas, interrupción del transporte catiónico, efectos de quelación y despolarización de la membrana.

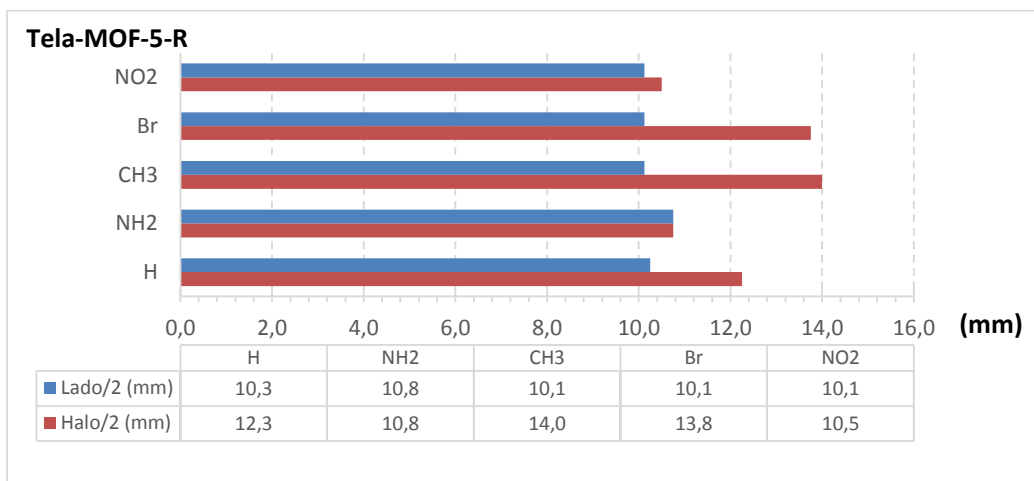
De manera que las formas en las que un MOF puede matar a una bacteria son múltiples y posiblemente dependen de las propiedades bactericidas tanto del metal como del linker. Para el MOF-199, se ha dicho que la capacidad de matar a la *E. coli* proviene de la estructura del MOF y no de sus componentes por separado: acetato de cobre(II) y ácido trimésico.<sup>23</sup> Mientras que Zhuang indica que el MOF Co-TDM actúa como agente bactericida a través de 6 mecanismos; los cuales involucran propiedades tanto del Co(II) como del linker (TDM),<sup>46</sup> en nuestro caso (MOF-5-R) se desconoce cuáles sean los mecanismos por medio de los cuales se inhibe el crecimiento tanto de *E. coli* como de *S. aureus*. Sin embargo, se sabe que los cationes Zn(II) interfieren en el proceso respiratorio de la bacteria inhibiendo su crecimiento;<sup>17</sup> mientras que entidades orgánicas con grupos funcionales tipo carboxilato, pueden actuar como agentes quelantes de cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , iones importantes en la estabilización de la membrana lipídica de las bacterias.<sup>46</sup> Por lo que es apenas necesario determinar el mecanismo de acción bactericida de los MOF-5-R, para poder comprender mejor los resultados aquí obtenidos.

Por otro lado, al anclar los compuestos MOF-5-R sobre la tela carboximetilada, los resultados cambian (Figura 5-8 y Figura 5-9); allí se grafican las muestras Tela-MOF-5-R (eje Y) versus radios de halos en milímetros (eje X). En estos, ya no se aprecian tendencias claras respecto de su efecto bactericida. El valor del “lado” que se indica en estas figuras (Lado/2, Figura 5-8 y Figura 5-9), es ligeramente diferente para cada muestra de tela; debido al “hinchamiento” (absorción de agua del medio) de la tela, que resulta distinto para cada una de las muestras de Tela-MOF-5-R. Pues se sabe que el gel de agar está hecho a base de agua y al estar en contacto directo con la superficie del textil, naturalmente absorberá agua.

Cada tela presenta un halo de inhibición diferente (Halo/2, Figura 5-8 y Figura 5-9). En donde frente a *E. coli*, las muestras de tela-MOF-5-CH<sub>3</sub> y tela-MOF-5-Br tuvieron un mayor efecto; mientras que para *S. aureus*, la muestra con mayor efecto fue la Tela-MOF-5.

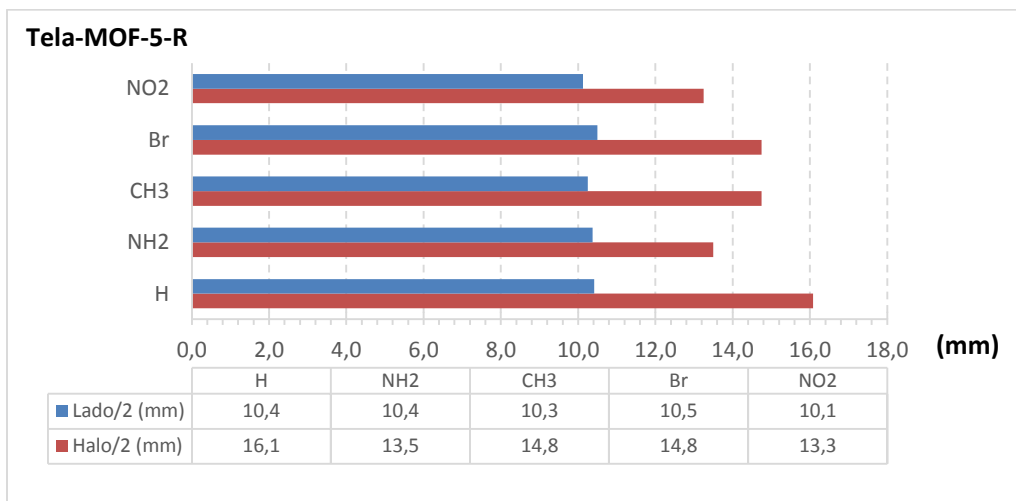
Teniendo en cuenta que en las muestras Tela-MOF-5-R los MOF están “anclados” a las fibras del textil, no tendrían la posibilidad de migrar dentro del gel; por lo que no se esperaba ver un halo de inhibición diferente al área ocupada por la pieza de tela. Sin embargo, se presentaron halos de inhibición mayores al área ocupada por la tela (2x2 cm) en casi todos los casos; lo cual es posible evidencia de que aún existen partículas de MOF “no ancladas” a la tela que pueden difundir en el agar, pues estas telas se habían lavado previamente 5 horas con disolventes y no bajo el sistema *soxhlet* (numeral 5.1); lo cual pudo haber dejado partículas de MOF “libres” sobre la tela. En este caso no se evidenció un halo de migración como sí se vio en los ensayos de difusión para los MOF-5-R libres (Figura 5-6 y Figura 5-7), tal vez porque la cantidad y/o el tamaño de las partículas no eran lo suficientemente grandes para ser apreciadas visualmente.

**Figura 5-8:** Radios de halos de inhibición por muestras tipo Tela-MOF-5-R frente a *E. coli*.



\*Lado/2: ½ de la longitud del lado de la pieza de tela en (mm). Halo/2: Radio del Halo de inhibición en (mm).

**Figura 5-9:** Radios de halos de inhibición por muestras tipo Tela-MOF-5-R frente a *S. aureus*.



\*Lado/2: ½ de la longitud del lado de la pieza de tela en (mm). Halo/2: Radio del Halo de inhibición en (mm).

Adicionalmente, se presenta un efecto posiblemente propio de la acción bactericida de los MOF-5-R, ya que el tamaño de los halos fue más grande para *S. aureus* que para *E. coli*. Sugiriendo nuevamente que estos compuestos tienen un mayor efecto bactericida para *S. aureus*.

En los ensayos de inhibición en medio líquido para las muestras de Tela-MOF-5-R (Figura 5-10 y Figura 5-11), se evaluaron dos variables: el tiempo de contacto que tenían las bacterias con las telas y el efecto bactericida propio de cada MOF-5-R anclado a estas telas (Tabla 5-2 y Tabla 5-3).

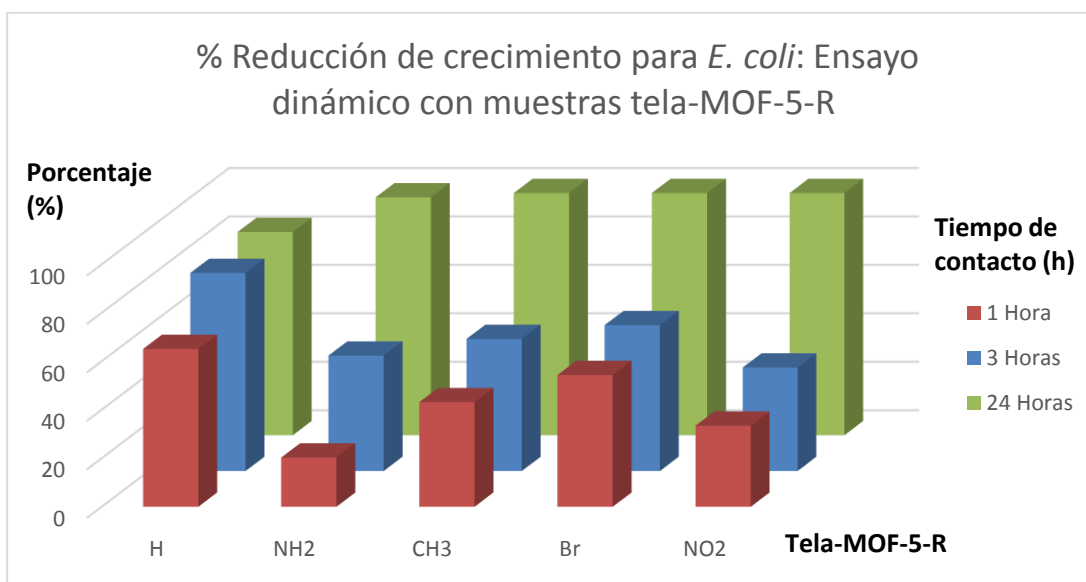
En cuanto a la eficiencia del efecto bactericida frente a *E. coli* (mayor % reducción en menor tiempo), las telas más eficaces en su orden fueron: Tela-MOF-5, Tela-MOF-Br y Tela-MOF-CH<sub>3</sub>; mientras que frente a *S. aureus* este orden fue: Tela-MOF-CH<sub>3</sub>, Tela-MOF-NH<sub>2</sub> y Tela-MOF-5. Esto indica que no hay una tendencia clara para ambas bacterias, por lo que a partir de estos resultados no se puede elegir una muestra como la “mejor” tela antibacterial para matar las dos bacterias en estudio, pero si se puede decir que la tela mata las dos bacterias en tiempo diferentes.



Lo que sí se puede advertir es que estos resultados confirman que los MOF-5-R tienen un mayor efecto bactericida frente a *S. aureus* que frente a *E. coli*; ya que tanto en los ensayos de difusión en placa de agar como en medio líquido, se obtuvieron los mayores valores de inhibición de crecimiento siempre para *S. aureus*. Ahora, sí se pretende relacionar la naturaleza química de los sustituyentes sobre los MOF-5-R con su capacidad bactericida frente a bacterias: Gram positivas (*S. aureus*) o Gram negativas (*E. coli*), es difícil emitir acertadamente alguna hipótesis basada en los resultados aquí obtenidos. Pues para los ensayos en medio líquido donde la bacteria se puede “mover” libremente no se notaron tendencias claras de inhibición de crecimiento y por tanto solo es posible decir lo siguiente: Los MOF-5-R con grupos electroattractores (Br y NO<sub>2</sub>) parecen inhibir más rápido el crecimiento de la *E. coli*; mientras que los MOF-5-R con grupos electrodonores (NH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>), lo hacen para *S. aureus*.

Sin embargo, la anterior hipótesis está sujeta a profundizar en una caracterización más detallada de las muestras de Tela-MOF-5-R en cuanto a cantidad de MOF anclado, tamaño de las partículas, distribución de estas partículas sobre la tela e inclusive cuáles fases del MOF están ancladas. Todo esto con el fin de dar solidez o reformar las hipótesis aquí presentadas.

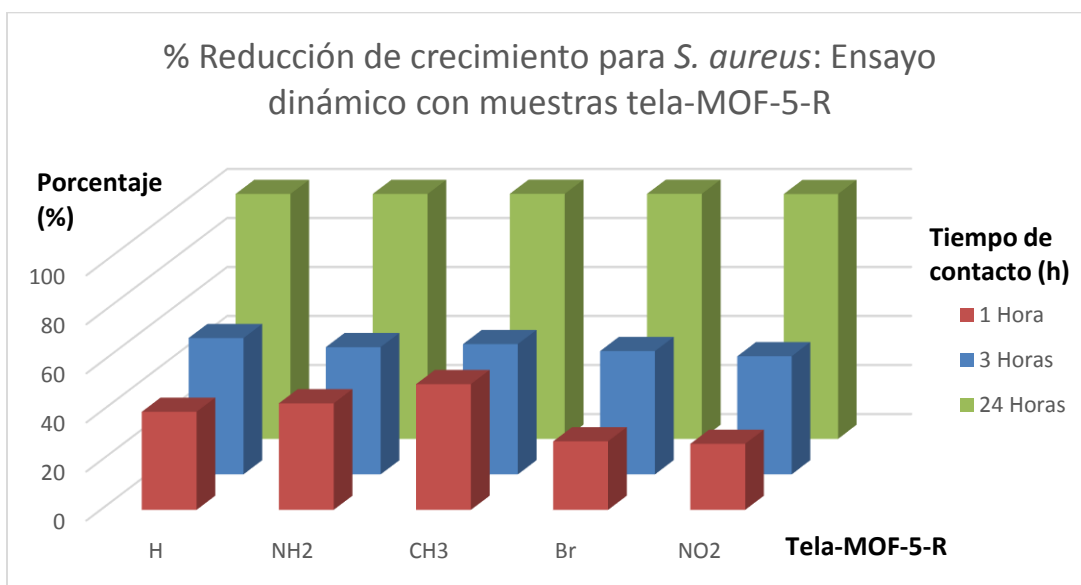
**Figura 5-10:** Porcentaje de reducción de crecimiento frente a *E. coli*. Por parte de muestras tipo Tela-MOF-5-R.



**Tabla 5-2:** Valores de porcentaje reducción de crecimiento de muestras tipo Tela-MOF-5-R frente a *E. coli*.

<i>E. coli</i>	1 HORA (%)	3 HORAS (%)	24 HORAS (%)
Tela-MOF-5	65,0	81,7	83,8
Tela-MOF-NH <sub>2</sub>	20,2	47,5	98,2
Tela-MOF-CH <sub>3</sub>	43,1	54,4	99,9
Tela-MOF-Br	54,3	60,1	99,9
Tela-MOF-NO <sub>2</sub>	33,4	42,6	99,9

**Figura 5-11:** Porcentaje de reducción de crecimiento frente a *S. aureus*. Por parte de muestras tipo Tela-MOF-5-R.



**Tabla 5-3:** Valores de porcentaje reducción de crecimiento de muestras tipo Tela-MOF-5-R, frente a *S. aureus*.

<b><i>S. aureus</i></b>	<b>1 HORA (%)</b>	<b>3 HORAS (%)</b>	<b>24 HORAS (%)</b>
Tela-MOF-5	39,9	55,5	99,9
Tela-MOF-NH <sub>2</sub>	43,4	51,8	99,9
Tela-MOF-CH <sub>3</sub>	51,2	53,0	99,9
Tela-MOF-Br	27,9	50,2	99,9
Tela-MOF-NO <sub>2</sub>	26,9	48,1	99,9



## 6. Conclusiones y recomendaciones

### 6.1 Conclusiones

Se sintetizaron cinco compuestos derivados de MOF-5 designados en este trabajo como MOF-5-R, estos se obtuvieron bajo una metodología de calentamiento convencional a condiciones de temperatura y presión ambiente. Dichos compuestos se diferencian en el grupo sustituyente **R**, donde hay tanto grupos electrodonores (-NH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>) como grupos electroattractores (-Br y -NO<sub>2</sub>). Estos MOF-5-R se caracterizaron por difracción de rayos en polvo (DRXP) y espectroscopía infrarroja (FT-IR); en donde se identificó que la humedad del ambiente promueve la descomposición del MOF en otras fases, pero que cuando los MOF-5-R tenían grupos R electrodonores (-NH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>) se evitaba este proceso.

Posteriormente, se realizaron varios ensayos de anclaje de MOFs sobre telas de algodón previamente carboximetiladas. Allí se pudo determinar por medio de: DRXP, ATR-FTIR y ensayos de lavado *soxhlet*, que la metodología *ensayo gota* había sido la mejor forma de anclaje de MOF-5-R; ya que permite anclar una mayor cantidad de partículas y evita en gran parte la caída de las mismas durante su lavado. Además, la estabilidad química de los MOF-5-R frente a la humedad se mantuvo igual que en su “estado libre”, ya que los MOF-5-R con grupos electrodonores (-NH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>) no presentaron fases que indicaran la descomposición del MOF anclado; aun cuando se sabe que las telas de algodón son un material higroscópico.

Finalmente, se realizaron ensayos antibacteriales para los compuestos MOF-5-R frente a *E. coli* y *S. aureus*; tanto en su estado libre como “anclado” a la tela. Allí se identificó que los compuestos MOF-5-R tienen un mayor efecto bactericida sobre *S. aureus* comparado con *E. coli*. La relación entre la estructura del MOF-5-R y su efectividad como agentes bactericidas no se pudo determinar claramente; pero hasta el momento los resultados

indican que los grupos electroattractores (-Br y -NO<sub>2</sub>) parecen inhibir más rápidamente el crecimiento de la *E. coli*, mientras que los grupos electrodonores (-NH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>) lo hacen para *S. aureus*.

## 6.2 Recomendaciones

Se recomienda determinar con precisión la cantidad de MOF-5-R anclado sobre la tela de algodón. Es decir: el tamaño, la forma y la distribución de las partículas de MOF sobre la tela; esto permitirá optimizar las características del material Tela-MOF-5-R para la aplicación que se le quiera dar, el cual para este trabajo ha sido: textil antibacterial.

Adicionalmente, se debe desarrollar una metodología estándar para el proceso de carboximetilación; ya que gracias a la amplia literatura acerca del tema, se puede variar distintos para parámetros como: grado de carboximetilación (número total de grupos carboximetilo añadidos), grupos carboximetilo superficialmente accesibles (titulaciones SC/SP) y grado de sustitución. Dichos parámetros afectan directamente el anclaje de los MOF-5-R y posiblemente su efectividad como agente bactericida; pero en este trabajo no fueron evaluaron.

También, se debe desarrollar una metodología estándar para el lavado de telas con partículas de MOF ancladas; esto con el fin de tener una absoluta certeza de que todas las partículas que queden retenidas en la tela, se hallen “fijadas o ancladas”. De esta manera, se podría probar su acción bactericida con total seguridad de que no habrá lixiviación o liberación al medio durante ensayos de: lavado, antibacteriales, entre otros.

## Bibliografía

1. OMS, Prevención de las infecciones nosocomiales. Segunda Edición ed.; OMS, Ed. Minimun Graphics: Malta, 2003.
2. Tikhomirov, E., WHO Programme for the Control of Hospital Infections. *Chemiotherapia* **1987**, *6* (3), 148-151.
3. Rosenthal, V. D.; Maki, D. G.; Mehta, Y.; Leblebicioglu, H.; Memish, Z. A.; Al-Mousa, H. H.; Balkhy, H.; Hu, B.; Alvarez-Moreno, C.; Medeiros, E. A.; Apisarnthanarak, A.; Raka, L.; Cuellar, L. E.; Ahmed, A.; Navoa-Ng, J. A.; El-Kholy, A. A.; Kanj, S. S.; Bat-Erdene, I.; Duszynska, W.; Van Truong, N.; Pazmino, L. N.; See-Lum, L. C.; Fernandez-Hidalgo, R.; Di-Silvestre, G.; Zand, F.; Hlinkova, S.; Belskiy, V.; Al-Rahma, H.; Luque-Torres, M. T.; Bayraktar, N.; Mitrev, Z.; Gurskis, V.; Fisher, D.; Abu-Khader, I. B.; Berechid, K.; Rodriguez-Sanchez, A.; Horhat, F. G.; Requejo-Pino, O.; Hadjieva, N.; Ben-Jaballah, N.; Garcia-Mayorca, E.; Kushner-Davalos, L.; Pasic, S.; Pedrozo-Ortiz, L. E.; Apostolopoulou, E.; Mejia, N.; Gamar-Elanbya, M. O.; Jayatilleke, K.; de Lourdes-Duenas, M.; Aguirre-Avalos, G.; International Nosocomial Infection Control, C., International Nosocomial Infection Control Consortium (INICC) report, data summary of 43 countries for 2007-2012. Device-associated module. *Am. J. Infect. Control* **2014**, *42* (9), 942-56.
4. Prevention, C. f. D. C. a., National and State Healthcare-Associated Infections Progress Report. Center for Disease Control and Prevention - CDC: USA, 2014.
5. Ávila Reyes, C., Infecciones intrahospitalarias cuestan 727 mil millones anuales. *UNPeriódico* 13 febrero 2011, 2011.
6. Infectología, A. C. d., ESTRATEGIA MANOS LIMPIAS, ATENCION SEGURA PARA INSTITUCIONES PRESTADORAS DE SERVICIOS DE SALUD DE PRIMER NIVEL DE ATENCION. Salud, S. D. d., Ed. Bogotá D.C., 2011; p 108.
7. Erickson, B. E., Triclosan Targeted. *C & En* **2010**, *88* (16), 8.
8. Assessment., P. H. a. R., Scientific Committee on Consumer Products. Opinion on: Triclosan. Colipa No. P32. Protection, H. C., Ed. European Commission: Brussels, 2009; pp 1-136.
9. Bomgardner, M., REGULATION BY RETAIL. *C & En* **2014**, *92* (7), 19-21.
10. Moncayo Medina, Á., La resistencia a los antibióticos y la falta de interés de la industria farmacéutica. *Infectio* **2014**, *18* (2), 35-36.

11. Ovalle, M. V., Vigilancia de Resistencia antimicrobiana a través del software Whonet. Informe año 2014. pública, D. d. R. e. S., Ed. Instituto Nacional de Salud: Bogotá, D.C., 2015; p 37.
12. Ortega Franco, C. d. C.; Jiménez Sánchez, S.; Romo Martínez, J.; Arriaga Dávila, J. d. J., Estudio de prevalencia de infecciones nosocomiales en un hospital pediátrico de tercer nivel de atención. *Enf. Inf. Microbol.* **2014**, *34* (1), 6-12.
13. GERMEN *Informe de vigilancia y resistencia a antimicrobianos en el area metropolitana del valle de Aburrá*; Medellín, 2014.
14. Rivera Vargas, S. M., INFORME FINAL INFECCIONES ASOCIADAS A DISPOSITIVOS, COLOMBIA 2013. Salud, I. N. d., Ed. Bogotá, D.C., 2014; p 47.
15. Dastjerdi, R.; Montazer, M., A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2010**, *79* (1), 5-18.
16. Gupta, A.; Phung, L. T.; Taylor, D. E.; Silver, S., Diversity of silver resistance genes in IncH incompatibility group plasmids. *Microbiology* **2001**, *147*, 3393-3402.
17. Roguska, A.; Belcarz, A.; Pisarek, M.; Ginalska, G.; Lewandowska, M., TiO<sub>2</sub> nanotube composite layers as delivery system for ZnO and Ag nanoparticles - an unexpected overdose effect decreasing their antibacterial efficacy. *Mater. Sci. Eng. C; Mater. Biol. Appl.* **2015**, *51*, 158-66.
18. Patil, S. S.; Shedbalkar, U. U.; Truskewycz, A.; Chopade, B. A.; Ball, A. S., Nanoparticles for environmental clean-up: A review of potential risks and emerging solutions. *Environ Technol Innovation* **2016**, *5*, 10-21.
19. Meilikhov, M.; Yusenko, K.; Schollmeyer, E.; Mayer, C.; Buschmann, H. J.; Fischer, R. A., Stepwise deposition of metal organic frameworks on flexible synthetic polymer surfaces. *Dalton transactions* **2011**, *40* (18), 4838-41.
20. Abbasi, A. R.; Akhbari, K.; Morsali, A., Dense coating of surface mounted CuBTC Metal-Organic Framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity. *Ultrason. Sonochem.* **2012**, *19* (4), 846-52.
21. Khanjani, S.; Morsali, A., Ultrasound-promoted coating of MOF-5 on silk fiber and study of adsorptive removal and recovery of hazardous anionic dye "congo red". *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21* (4), 1424-1429.
22. da Silva Pinto, M.; Sierra-Avila, C. A.; Hinestroza, J. P., In situ synthesis of a Cu-BTC metal-organic framework (MOF 199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton. *Cellulose* **2012**, *19* (5), 1771-1779.
23. Rodriguez, H. S.; Hinestroza, J. P.; Ochoa-Puentes, C.; Sierra, C. A.; Soto, C. Y., Antibacterial Activity Against Escherichia coli of Cu-BTC (MOF-199) Metal-Organic Framework Immobilized onto Cellulosic Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (19), 40815-40820.
24. Betard, A.; Fischer, R. A., Metal-organic framework thin films: from fundamentals to applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1055-1083.
25. Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1257-1283.



26. Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C., Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (23-24), 3042-3066.
27. Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M., Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8553-8557.
28. Stock, N.; Biswas, S., Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 933-69.
29. Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y., Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, *58*, 105-114.
30. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
31. McGuire, C. V.; Forgan, R. S., The surface chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (25), 5199-217.
32. Zhu, Q. L.; Xu, Q., Metal-organic framework composites. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5468-512.
33. Küsgens, P.; Siegle, S.; Kaskel, S., Crystal Growth of the Metal-Organic Framework Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> on the Surface of Pulp Fibers. *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11* (1-2), 93-95.
34. Neufeld, M. J.; Harding, J. L.; Reynolds, M. M., Immobilization of Metal-Organic Framework Copper(II) Benzene-1,3,5-tricarboxylate (CuBTC) onto Cotton Fabric as a Nitric Oxide Release Catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (48), 26742-50.
35. Gascon, J.; Aguado, S.; Kapteijn, F., Manufacture of dense coatings of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (HKUST-1) on  $\alpha$ -alumina. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *113* (1-3), 132-138.
36. Zhang, J. P.; Liao, P. Q.; Zhou, H. L.; Lin, R. B.; Chen, X. M., Single-crystal X-ray diffraction studies on structural transformations of porous coordination polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5789-814.
37. Hafizovic, J.; Bjørgen, M.; Olsbye, U.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Prestipino, C.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P., The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 Is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and Inorganic Species in the Nanocavities. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3612-3620.
38. Rodríguez, N. A.; Parra, R.; Grela, M. A., Structural Characterization, Optical Properties and Photocatalytic Activity of MOF-5 and its Hydrolysis Products: Implications on their Excitation Mechanism. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 73112-73118.
39. Brozek, C. K.; Michaelis, V. K.; Ong, T.-C.; Bellarosa, L.; López, N.; Griffin, R. G.; Dincă, M., Dynamic DMF Binding in MOF-5 Enables the Formation of Metastable Cobalt-Substituted MOF-5 Analogues. *ACS Central Science* **2015**, *1* (5), 252-260.

40. Greer, H. F.; Liu, Y.; Greenaway, A.; Wright, P. A.; Zhou, W., Synthesis and Formation Mechanism of Textured MOF-5. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16* (4), 2104-2111.
41. Kan, Y.; Clearfield, A., Zirconium Phosphate Supported MOF Nanoplatelets. *Inorg. Chem.* **2016**, Article ASAP (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00710).
42. Lange, L. E.; Obendorf, S. K., Functionalization of cotton fiber by partial etherification and self-assembly of polyoxometalate encapsulated in Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> metal-organic framework. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (7), 3974-80.
43. Xi, F. G.; Liu, H.; Yang, N. N.; Gao, E. Q., Aldehyde-Tagged Zirconium Metal-Organic Frameworks: a Versatile Platform for Postsynthetic Modification. *Inorg Chem* **2016**, *55* (10), 4701-3.
44. Reinsch, H.; Hinterholinger, F. M.; Jäker, P.; Hesse, F.; Reimer, B.; Bein, T.; Položij, M.; Nachtigallová, D.; Nachtigall, P.; Stock, N., Unexpected Photoreactivity in a NO<sub>2</sub>-Functionalized Aluminum-MOF. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (47), 26401-26408.
45. Bordiga, S.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G.; Regli, L.; Bonino, F.; Damin, A.; Lillerud, K. P.; Bjorgen, M.; Zecchina, A., Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal-organic framework: ZnO quantum dot behaviour. *Chem. Commun.* **2004**, (20), 2300-1.
46. Zhuang, W.; Yuan, D.; Li, J. R.; Luo, Z.; Zhou, H. C.; Bashir, S.; Liu, J., Highly potent bactericidal activity of porous metal-organic frameworks. *Adv. Healthc. Mater.* **2012**, *1* (2), 225-38.
47. (a) Aguado, S.; Quiros, J.; Canivet, J.; Farrusseng, D.; Boltes, K.; Rosal, R., Antimicrobial activity of cobalt imidazolate metal-organic frameworks. *Chemosphere* **2014**, *113*, 188-92; (b) Lu, X.; Ye, J.; Zhang, D.; Xie, R.; Bogale, R. F.; Sun, Y.; Zhao, L.; Zhao, Q.; Ning, G., Silver carboxylate metal-organic frameworks with highly antibacterial activity and biocompatibility. *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *138*, 114-21; (c) Tamames-Tabar, C.; Imbuluzqueta, E.; Guillou, N.; Serre, C.; Miller, S. R.; Elkaïm, E.; Horcajada, P.; Blanco-Prieto, M. J., A Zn azelate MOF: combining antibacterial effect. *Cryst Eng Comm* **2015**, *17* (2), 456-462.
48. da Silva P., M.; Hinestroza, J. P.; Sierra A., C. A. Metal organic framework modified materials, methods of making and methods of using same. International Patent WO2012027538 A2, 2012.
49. Yang, J.; Grzech, A.; Mulder, F. M.; Dingemans, T. J., The hydrogen storage capacity of mono-substituted MOF-5 derivatives: An experimental and computational approach. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, *171*, 65-71.
50. Phan, N. T. S.; Nguyen, T. T.; Luu, Q. H.; Nguyen, L. T. L., Paal-Knorr reaction catalyzed by metal-organic framework IRMOF-3 as an efficient and reusable heterogeneous catalyst. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2012**, *363-364*, 178-185.
51. Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R., Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn<sub>4</sub>O(1,4-benzenedicarboxylate)<sub>3</sub> (MOF-5). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176-14177.
52. Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D., The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678-10679.

53. Bellarosa, L.; Castillo, J. M.; Vlught, T.; Calero, S.; Lopez, N., On the mechanism behind the instability of isorecticular metal-organic frameworks (IRMOFs) in humid environments. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (39), 12260-12266.
54. Wang, C.; Lv, J.; Ren, Y.; Zhou, Q.; Chen, J.; Zhi, T.; Lu, Z.; Gao, D.; Ma, Z.; Jin, L., Cotton fabric with plasma pretreatment and ZnO/Carboxymethyl chitosan composite finishing for durable UV resistance and antibacterial property. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *138*, 106-113.
55. Rodríguez, N. A.; Parra, R.; Grela, M. A., Structural Characterization, Optical Properties and Photocatalytic Activity of MOF-5 and its Hydrolysis Products: Implications on their Excitation Mechanism. *RSC Adv.* **2015**, *5* (73112-73118).
56. Karabacak, M.; Cinar, M.; Unal, Z.; Kurt, M., FT-IR, UV spectroscopic and DFT quantum chemical study on the molecular conformation, vibrational and electronic transitions of 2-aminoterephthalic acid. *J. Mol. Struct.* **2010**, *982* (1-3), 22-27.
57. Wang, Z.; Hauser, P. J.; Laine, J.; Rojas, O. J., Multilayers of Low Charge Density Polyelectrolytes on Thin Films of Carboxymethylated and Cationic Cellulose. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2012**, *25* (6-7), 643-660.
58. Vargantwar, P. H. PREPARATION OF IONIC CELLULOSE FOR WRINKLE RESISTANT FABRICS. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, 2007.
59. Tosh, B., Synthesis and Sustainable Applications of Cellulose Esters and Ethers: A Review. *Int. J. Energy. Sustain. Env. Eng.* **2014**, *1* (2), 56-78.
60. Park, S.; Baker, J. O.; Himmel, M. E.; Parilla, P. A.; Johnson, D. K., Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol. Biofuels* **2010**, *3*, 10.
61. Hribernik, S.; Stana Kleinschek, K.; Rihm, R.; Ganster, J.; Fink, H.-P.; Sfiligoj Smole, M., Tuning of cellulose fibres' structure and surface topography: Influence of swelling and various drying procedures. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *148*, 227-235.
62. Zhao, J.; Tang, Y.; Liu, Y.; Cui, L.; Xi, X.; Zhang, N.; Zhu, P., Design carboxymethyl cotton knitted fabrics for wound dressing applications: Solvent effects. *Mater. Des.* **2015**, *87*, 238-244.
63. Hubbe, M. A., Sensing the electrokinetic potential of cellulosic fiber surfaces. *BioResources* **2006**, *1* (1), 116-149.
64. D. Oldak, H. K.; T. Buffeteau, C. S., Photo- and bio-degradation processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATR-FTIR and Raman spectroscopies. *J. Mat. Sci.* **2005**, *40*, 4189-4198.
65. Harwood, L. M.; Claridge, T. D. W., Introduction to Organic Spectroscopy. Oxford Science Publications: New York, 1997; pp 22-33.
66. Cheng, H. N.; Biswas, A., Chemical modification of cotton-based natural materials: Products from carboxymethylation. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84* (3), 1004-1010.
67. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel, R. G., *Introduction To Laboratory Techniques*. Harcourt Brace & Company: United States of America, 1998; p 702.
68. Cano B., C. A. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE [1,2-BIS(DIFENILFOSFINO)ETANO]BIS(TRIFLATO)-NÍQUEL(II) PARA LA

CONSTRUCCIÓN DE ENSAMBLAJES SUPRAMOLECULARES. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., 2012.

69. Orhan, M.; Kut, D.; Gunesoglu, C., Improving the antibacterial activity of cotton fabrics finished with triclosan by the use of 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and citric acid. *J. Appl. Pol. Sci.* **2009**, *111* (3), 1344-1352.

70. Andrews, J. M., Determination of minimum inhibitory concentrations. *J. Antimicrob. Chemother.* **2001**, *48* (Suppl. S1), 5-16.