

Suellen Battiston

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM MATRIZ DE
POLISSILAZANO E SUA APLICAÇÃO COMO
REVESTIMENTO ANTIBACTERIANO EM SUBSTRATOS
METÁLICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como um dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior Ribeiro

FLORIANÓPOLIS
2018

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

Battiston, Suellen

Síntese de nanopartículas de prata em matriz de polissilazano e sua aplicação como revestimento antibacteriano em substratos metálicos/ Suellen Battiston; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado. Florianópolis – SC – 2018.

105 p.

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

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2.Nanopartículas Metálicas. 3. Polissilazanos. 4. Revestimento Antibacteriano. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Síntese de nanopartículas de prata em matriz de polissilazano e sua aplicação como revestimento antibacteriano em substratos metálicos.

por

Suellen Battiston

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de Concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Orientador

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González

Dr^a. Priscila Lemes Rachadel

Florianópolis, 23 de fevereiro de 2018

Este trabalho é dedicado a todos que de
alguma forma contribuíram para que eu
pudesse chegar até aqui.

RESUMO

O acúmulo e crescimento de bactérias em superfícies úmidas, por vezes denominados de *biofouling*, gera grande preocupação em inúmeras aplicações. Em dispositivos médicos, por exemplo, o crescimento de micro-organismos traz sérios riscos de infecções, bem como, em sistemas de refrigeração ou ainda em tanques de tratamento de águas, nos quais acúmulo de micro-organismos causa diminuição na eficiência dos sistemas e elevados custos ao processo. Nesse contexto, oligossilazano comercialmente disponível (ML33) foi funcionalizado com nanopartículas de prata (nAg) com o objetivo de desenvolver revestimentos para aplicação em substratos metálicos com propriedades antibacterianas. Enquanto as nAg são conhecidas devido a suas propriedades biocida, o grupo Si-H do ML33 promove uma excelente adesão do revestimento em substratos metálicos. Na primeira parte, a síntese foi realizada usando Dimetilformamida(DMF), Dibutil Éter(DBE) e Tolueno a fim de se estudar a influência das propriedades dos solventes na formação das nAg. Os resultados obtidos evidenciaram que ambos, DMF e o ML33, agiram como agentes redutor do AgNO_3 , o que permitiu uma potencialização da concentração de nanopartículas formadas. Além disso, o solvente DMF, por apresentar a maior polaridade entre os solventes testados, promoveu melhor estabilidade ao meio, sendo por isso definido para as sínteses subsequentes. Em seguida, um planejamento central composto em relação as quantidades de AgNO_3 (agente precursor de prata) e ML33 foi proposto com o intuito de encontrar a melhor razão de reagentes a ser utilizada na síntese. Na segunda parte, foram testadas quatro temperaturas de síntese (30, 50, 70, 100°C) e as amostras resultantes foram caracterizadas por Espectrofotômetro UV-Vis e Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM). Entre as temperaturas testadas, a temperatura de síntese de 70 ° C permitiu a formação da maior concentração de nAg com partículas dimensionadas na faixa de 8 a 12nm. Portanto, esta amostra foi selecionada para ser aplicada pela técnica de *dip-coating* em um substrato metálico constituído de aço inoxidável 304 e o revestimento foi caracterizado. O resultado obtido com o teste de adesão e o teste do ângulo de contato evidenciaram que o ML33 após a síntese manteve suas propriedades de boa adesão e hidrofobicidade. Além disso, os substratos metálicos foram testados em relação a atividade biocida pelo método da contagem de colônias. As cepas bacterianas foram inoculadas e separadas em duas frações para avaliar a amostra revestida e a referência (o substrato metálico revestido com ML33

puro). As amostras foram deixadas em contato com as bactérias durante 4 e 6 horas e a atividade biocida foi avaliada pela contagem das colônias após 24 horas. O resultado revelou que apenas no revestimento contendo nAg o crescimento das colônias para bactérias Gram-positivas e Gram-negativas foi inibido, revelando o uso potencial desse material funcionalizado como revestimento antibacteriano para substratos metálicos.

Palavras-chave: Oligossilazano. Nanopartículas de prata. Revestimento antibacteriano

ABSTRACT

The accumulation and growth of bacteria on wet surfaces, also known as biofouling, causes great concern in many applications. In medical devices, for example, the growth of microorganisms brings serious risks of infections, as well as in cooling systems or in water treatment tanks, where the accumulation of microorganisms causes a decrease in the efficiency and high costs to the process. In this context, commercially available oligosilazane (ML33) was functionalized with silver (nAg) nanoparticles in order to develop coatings for application on metal substrates with antibacterial properties. While nAg's are known due to their biocidal properties, the Si-H group of ML33 promotes excellent adhesion of the coating to metal substrates. In the first part, the synthesis was performed using Dimethylformamide(DMF), Dibutyl ether (DBE) and Toluene in order to study the influence of the solvent on the nAg properties. The obtained results evidenced that both DMF and ML33 acted as reducing agents of AgNO₃, which allowed to potentialize the nanoparticle concentration. In addition, the DMF promoted better stability in the medium due to its polarity, presenting the highest value among the tested solvents; therefore, DMF was defined as the solvent for the subsequent syntheses. Then, a Central Composite Design was proposed to determine the quantities of AgNO₃ (silver precursor agent) and ML33 in order to find the best reagents ratio to be used in the synthesis. In the second part, four synthesis temperatures (30, 50, 70, 100°C) were tested and the resulting samples were characterized by UV-Vis Spectrophotometer and Transmission Electron Microscope (TEM). Among the temperatures, the synthesis temperature of 70 ° C allowed the highest nAg concentration with particles sized in the range of 8 to 12 nm. Therefore, this sample was selected to be applied by the dip-coating technique on a metal substrate made of stainless steel 304. The coating was characterized by the adhesion test and the contact angle test, which showed that ML33 after the synthesis maintained its properties of good adhesion and hydrophobicity. Moreover, the metal substrates were tested for biocidal activity by the colony counting method. The bacterial strains were inoculated and separated into two fractions to evaluate the coated sample and reference (the metal substrate coated with pure ML33). The samples were left in contact with the bacteria for 4 and 6 hours and the biocidal activity was evaluated by counting the colonies after 24 hours. The results showed that only in the coating with nAg the colony growth for Gram-positive and Gram-negative bacteria was

inhibited, revealing the potential use of this functionalized material as antibacterial coating on metal substrates.

Keywords: Oligosilazane. Silver nanoparticles. Antibacterial coatings

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula geral de um polímero de silício.	25
Figura 2: Fórmula estrutural básica dos polímeros com silício na cadeia principal.....	26
Figura 3: Fórmula estrutural do PHPS	27
Figura 4: Fórmula estrutural do ABSE.....	27
Figura 5: Fórmula estrutural do HTT1800	28
Figura 6: Fórmula estrutural do ML33.....	28
Figura 7: A) Estabilidade eletrostática B) Estabilidade estérica	32
Figura 8: Pontes poliméricas entre nAg.....	33
Figura 9: Etapas da formação das nanopartículas de prata.....	35
Figura 10: Processo químico de formação de nanopartículas.	38
Figura 11: Exemplificação dos modelos de nucleação de LaMer e Finke	40
Figura 12: Relação da largura à meia altura com a dispersão das nanopartículas	41
Figura 13: Representação da interação entre nanopartículas de prata e as células de bactérias.....	42
Figura 14: Método de síntese para incorporação de nanopartículas metálicas em matriz de ML33	47
Figura 15: Método Dip-Coating.....	52
Figura 16: Análise do ângulo de contato.....	53
Figura 17: Síntese das nanopartículas de prata nos solventes DMF, DBE e Tolueno.....	58
Figura 18: (A) Aspecto visual da amostra sintetizada com o solvente Tolueno nos tempos 0h e 24h, (B) Espectro UV-Vis da amostra sintetizada com Tolueno nos tempos 0h e 24h.....	59
Figura 19: (A) Aspecto visual da amostra sintetizada com o solvente DBE nos tempos 0h, 24h e 168h, (B) Espectro UV-Vis da amostra sintetizada com DBE nos tempos 0h, 24h e 168h.	60
Figura 20: (A) Aspecto visual da amostra sintetizada com o solvente DMF nos tempos 0h, 24h e 168h, (B) Espectro UV-Vis da amostra sintetizada com DMF nos tempos 0h, 24h.	61
Figura 21: Superfície de Resposta (A) e Curva de nível (B) referente aos valores de absorbância	65
Figura 22: Espectro UV-vis da reação sintetizada via Rota 1 na melhor condição.	66
Figura 23: Imagem TEM da reação sintetizada com DMF (A) e sintetizada com DBE (B).....	67

Figura 24: Formato das nanopartículas associado ao espectrofotômetro UV-vis. Cubo, Cubo Truncado (TC), Octaedro Cúbico (CO), Icosaedro IH, Esfera.....	68
Figura 25: Distribuição do tamanho da nanopartícula reação com DMF (A) e reação com DBE.....	69
Figura 26: Gráficos UV-Vis das reações sintetizadas nas temperaturas: A)50°C, B)70°C, C)100°C.....	72
Figura 27: Imagem TEM da síntese a 70°C (A) e 100°C (B).....	74
Figura 28: Distribuição do tamanho das nanopartículas da síntese a 70°C (A) e 100°C(B).....	75
Figura 29:Gráfico UV-Vis da reação de DMF com AgNO ₃	77
Figura 30:Gráfico UV-Vis da nucleação das nanopartículas de prata. .	78
Figura 31:Gráfico da absorvância em relação ao tempo.....	80
Figura 32:Gráfico de $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ em função do tempo; α é razão entre absorção no instante t com a absorção no final da reação. R ² =0,95505.81	81
Figura 33:Imagem representativa do ângulo de contato (Gota Sésil)..	82
Figura 34: Ligações do HMDS com a superfície por pontes Si-O.....	83
Figura 35: Placas de aço inoxidável revestidas pelo material ML33_nAg.....	84
Figura 36: Placa de aço inoxidável revestida por ML33.....	85
Figura 37: Placas de aço inox com revestimentos aplicados pelo método Dip-Coating.....	86
Figura 38: Cultura <i>S. aureus</i> expostas por 4 horas aos substratos metálicos com revestimento de ML33 puro (A) e ML33_nAg (B).	87
Figura 39: Cultura <i>E. coli</i> expostas por 4 horas aos substratos metálicos com revestimento de ML33 puro (A) e ML33_nAg (B).....	87
Figura 40: Ação antibacteriana dos substratos metálicos revestidos com ML33_Ag nas culturas de bactérias gram-positivas (<i>S. aureus</i>) e gram-negativas (<i>E. coli</i>) com tempo de contato de 6h.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros utilizados na síntese via Rota 1	46
Tabela 2: Propriedades dos solventes utilizados na reação	48
Tabela 3: Condições estabelecidas do planejamento central composto	48
Tabela 4: Parâmetros utilizados na síntese via Rota 2	49
Tabela 5: Classificação do teste de aderência pela norma ASTM D 3359-97.	54
Tabela 6: Resultado das absorvâncias geradas em cada ensaio do planejamento.	63
Tabela 7: Análise da variância ANOVA para a variável absorvância... ..	64
Tabela 8: Média dos tamanhos e valores de PDI.	69
Tabela 9: Comparativo dos valores de FWHM, comprimento de onda e absorvância máxima entre sínteses realizadas em diferentes temperaturas.	71
Tabela 10: Média dos tamanhos de partículas e valores de PDI obtidos em duas temperaturas de síntese.	76
Tabela 11: Valores de FWHM, absorvância máxima e comprimento de onda de alguns dos pontos obtidos durante o acompanhamento da nucleação.	78
Tabela 12: Valores obtidos da análise do ângulo de contato.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABSE	Policarbossilazano
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DBE	Dibutil éter
DMF	Dimetilformamida
FWHM	Full width at half maximum (Largura a meia altura)
HTT1800	Oligossilazano Comercial
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
ML33	Oligossilazano Comercial
(n)	Nanopartícula
nAg	Nanopartícula de Prata
PDC	Polymer Derived Ceramic (Polímero Pré-Cerâmico)
PDMS	Polidimetilsiloxano
PHPS	Perhidropolisiazano
UFC	Unidade Formadora de Colônias

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVO GERAL	22
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	CERÂMICAS DERIVADAS DE POLÍMEROS	25
2.1.1	Polissilazanos	26
2.1.2	Aplicação de polissilazanos como revestimento	28
2.2	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (n)	29
2.2.1	Nanopartículas de prata (nAg)	29
2.3	PRINCIPAIS APLICAÇÕES ENVOLVENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM MATRIZ DE POLÍMEROS PRÉ- CERÂMICOS.	30
2.4	MÉTODOS DE SÍNTESE DO MATERIAL	31
2.5	ESTABILIDADE REACIONAL	31
2.5.1	Influência do Solvente	33
2.5.2	Influência razão AgNO₃/ML33	35
2.5.3	Influência da temperatura	37
2.6	NUCLEAÇÃO	38
2.7	TAMANHO E DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS	40
2.8	APLICAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	41
2.8.1	Atividade biocida	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	MATERIAIS	46
3.2	ROTA 1 - SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	46
3.2.1	Análise da influência do solvente	47
3.2.2	Análise da influenciada razão AgNO₃/ML33	48
3.3	ROTA 2 – SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	49

3.3.1	Nucleação	49
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES	50
3.4.1	Espectroscopia UV-Visível	50
3.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão	50
3.5	PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	51
3.5.1	Preparação e limpeza dos substratos metálicos	51
3.5.2	Deposição do revestimento nos substratos metálicos	51
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	52
3.6.1	Análise do ângulo de contato	52
3.6.2	Teste de aderência	53
3.6.3	Atividade antibacteriana	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	SÍNTESE VIA ROTA 1	57
4.1.1	Análise da influência do solvente	57
4.1.2	Avaliação da influência da razão AgNO₃/ML33	63
4.1.3	Caracterização da rota 1 pela análise TEM	66
4.2	SÍNTESE VIA ROTA 2	70
4.2.1	Influência da temperatura	70
4.2.2	Nucleação das nanopartículas de prata	76
4.3	APLICAÇÃO DO MATERIAL COMO REVESTIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA.....	81
4.3.1	Análise do ângulo de contato	81
4.3.2	Teste de aderência	83
4.1.1	Avaliação da atividade antibacteriana	86
5.	CONCLUSÃO	89
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
	REFERÊNCIAS	91

APÊNDICE A – ESPECTROS UV-VIS DOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO CENTRAL COMPOSTO.....	101
--	------------

1 INTRODUÇÃO

O crescimento de micro-organismos em superfícies é indesejável e traz preocupações em inúmeras aplicações. Dentro de áreas hospitalares, em dispositivos médicos ou ainda em embalagens alimentícias a contaminação por bactérias está associada a riscos de infecção e contaminações. Em equipamentos marinhos, o crescimento de micro-organismos na superfície pode facilitar a aderência de outras espécies marinhas, como as algas, que se proliferam e trazem inúmeros problemas, aumentando o custo operacional e de manutenção (BANERJEE; PANGULE; KANE, 2011). Consequências similares são reportadas em sistemas de purificação e refrigeração de água, onde os problemas associados a corrosão e ao *biofouling* causam diminuição na eficiência e elevados custos (MOTA, 2014).

Atualmente, as principais técnicas encontradas na literatura utilizadas para inibir a adesão de biocontaminantes e degradá-los são a imobilização de polímeros como os poli(etileno glicol) PEG na superfície, revestimentos denominados *self-cleaning* ou ainda a incorporação de agentes biocidas (nanopartículas de prata) (BANERJEE; PANGULE; KANE, 2011). Porém, as propriedades encontradas em um material individual dificilmente atendem todas as necessidades químicas, físicas e mecânicas de determinadas aplicações (ZOPPI; NUNES, 1997).

Nesse contexto, a área da ciência dos materiais que estuda a formação de produtos com propriedades complementares vem se desenvolvendo em busca de novas tecnologias (MAMMERI, 2005) e, dentro dessa área de estudos, estão sendo desenvolvidos materiais funcionalizados utilizando as propriedades das nanopartículas metálicas em combinação com as propriedades dos compostos orgânicos-inorgânicos.

Os polímeros com silício na cadeia principal são conhecidos como cerâmicas derivadas dos polímeros (do inglês *polymer-derived ceramics*, PDC), uma vez que a partir de sua pirólise é possível obter um material cerâmico (COLOMBO et al., 2010). As principais propriedades dos materiais inorgânicos que possuem silício na cadeia principal são estabilidade térmica, estabilidade química, hidrofobicidade, resistência à oxidação e à corrosão e excelente adesão em substratos metálicos (GARDELLE et al., 2011; KAN et al., 1996; LI et al., 2009; LIN et al., 2005; ZOU et al., 2007).

A incorporação de nanopartículas de material inorgânico em matriz polimérica tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido

à variedade de aplicações como, por exemplo, em biossensores, dispositivos óticos, dispositivos microeletrônicos, membranas com propriedades catalíticas específicas e revestimentos antibacterianos (CHEN et al., 2006; DIRÉ et al., 1992; GOYAL et al., 2009; OZDEMIR; BUONOMENNA; DRIOLI, 2006). Nesses materiais, a matriz polimérica estabiliza as nanopartículas, as quais por sua vez conferem propriedades diferenciadas ao novo composto, conseguindo atender a uma vasta gama de aplicações.

Usando essa estratégia, é possível obter materiais controlando as suas propriedades (SCOTT; GUPTA; KULKARNI, 2010). Dessa forma, a incorporação de nanopartículas metálica em matriz de polímeros contendo silício na cadeia principal visa desenvolver um material com propriedades complementares, contando com a boa adesão e hidrofobicidade das cerâmicas derivadas dos polímeros e as propriedades biocidas das nanoestruturas de prata.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho foi sintetizar nanopartículas de prata em matriz de polissilazano por meio da síntese e redução da prata, visando produzir um meio estável para aplicação do material como revestimento antibacteriano de substratos metálicos. Para tanto, as propriedades individuais de cada componente precisaram ser mantidas visando uma aplicação eficiente do material.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Promover a redução do agente precursor metálico pelo oligômero ML33 a fim de sintetizar nanopartículas de prata;
- b) Obter uma solução estável, evitando a precipitação das nanopartículas de prata.
- c) Estudar a nucleação e sua influência no crescimento, tamanho e dispersão das nanopartículas;
- d) Caracterizar a síntese do material obtido usando as técnicas de Espectroscopia UV-vis, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM);
- e) Aplicar o material desenvolvido como revestimento em substratos metálicos pela técnica de *Dip-coating*;
- f) Caracterizar o revestimento em relação a aderência ao substrato metálico;

- g) Avaliar o efeito antibacteriano do revestimento contendo nanopartículas de prata.

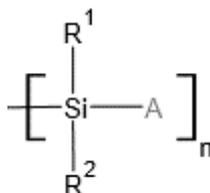
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo são abordados aspectos relevantes encontrados na literatura a respeito dos materiais utilizados no desenvolvimento do método de síntese de nanopartículas em matriz de polissilazano, bem como, sua forma de aplicação. Na primeira parte, há uma revisão das classes das cerâmicas derivadas dos polímeros e das principais características das nanopartículas de prata. Na segunda parte são apresentados tópicos relacionados à síntese e a estabilidade da reação e, por fim, um breve resumo da ação biocida das nanopartículas.

2.1 CERÂMICAS DERIVADAS DE POLÍMEROS

Os polímeros inorgânicos com silício na cadeia principal são conhecidos como polímeros pré-cerâmicos. As propriedades físicas dos PDC's podem ser modificadas a nível molecular, influenciando não só na composição, mas também na microestrutura final da cerâmica. Na figura 1 é apresentada a fórmula geral de um polímero de silício. Há dois parâmetros importantes que podem modificar o composto pré-cerâmico a nível molecular, primeiramente, o grupo (A) e posteriormente os substituintes R^1 e R^2 ligados ao Si (COLOMBO et al., 2010).

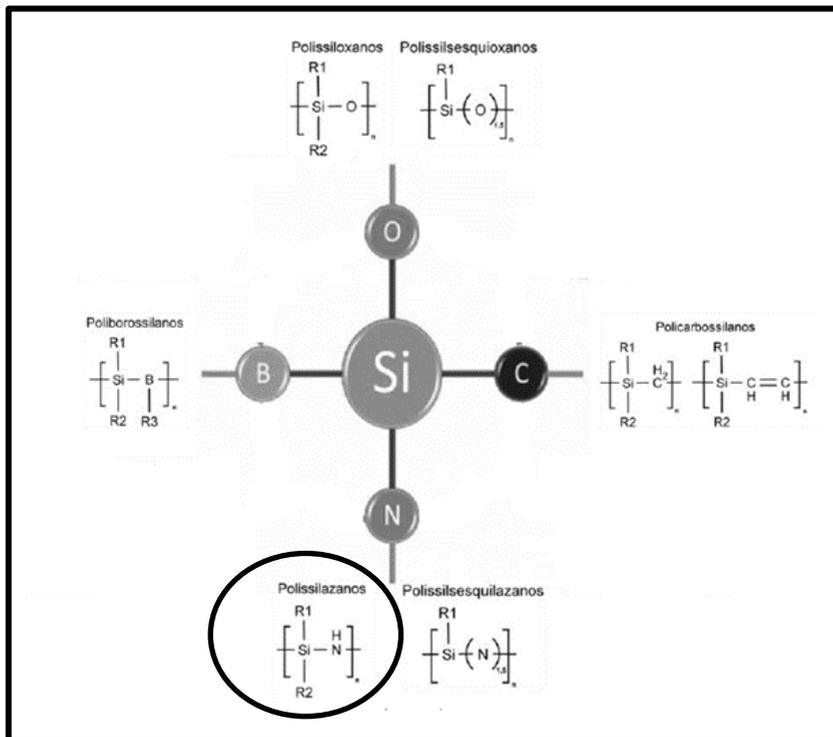
Figura 1: Fórmula geral de um polímero de silício.



Fonte: adaptada de Colombo et al., 2010

Dependendo das características dos grupos funcionais R^1 e R^2 ligados ao átomo de silício, irão ocorrer alterações na estabilidade química/térmica e na solubilidade do polímero, bem como, serão possíveis modificar e ajustar suas propriedades eletrônicas, óticas e reológicas. A variação do grupo A resulta em diferentes classes de polímeros baseados em Si, conforme pode ser visto na figura 2, que apresenta as principais estruturas básicas de acordo com os componentes existentes na cadeia principal (COLOMBO et al., 2010).

Figura 2: Fórmula estrutural básica dos polímeros com silício na cadeia principal.



Fonte: adaptado de Colombo et al., 2010

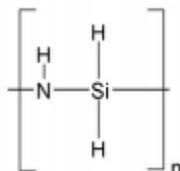
Em virtude do presente trabalho ter sido desenvolvido empregando polissilazanos, uma maior ênfase foi dada na revisão das propriedades e aplicações dos mesmos.

2.1.1 Polissilazanos

Os polissilazanos são utilizados no desenvolvimento de cerâmicas. A aplicação desse material em técnicas de processamento cerâmico depende das propriedades físicas e químicas do PDC selecionado, a principal está associada ao desenvolvimento de revestimentos para substratos metálicos vidros e grafite. Esses materiais possuem boa estabilidade térmica podendo ser utilizados em aplicações que requerem elevadas temperaturas, além de possuírem excelente resistência à corrosão,(COLOMBO et al., 2010; RIEDEL et al., 2006).

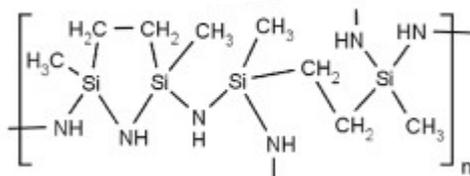
Günthner et al., (2009) estudaram o comportamento PHPS, representado na Figura 3, e sua adesão em substratos metálicos. O composto apresentou bons resultados em relação à proteção contra oxidação e excelente adesão entre o revestimento e o substrato, característica essa atribuída à reatividade dos polissilazanos com grupos hidroxilas presentes na superfície do metal.

Figura 3: Fórmula estrutural do PHPS



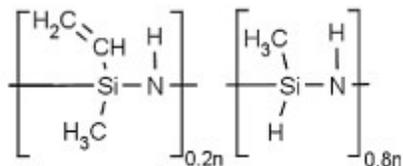
Kraus et al., (2009) utilizaram o precursor polimérico ABSE (polycarbossilazano), representado na Figura 4, e carga passiva de nitreto de boro cúbico como revestimento para aplicação em substrato metálico. Os autores concluíram que esse tipo de revestimento pode ser utilizado para melhorar a resistência térmica do substrato metálico atuando também como barreira contra oxidação.

Figura 4: Fórmula estrutural do ABSE



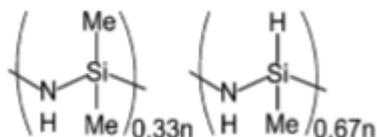
Gardelle et al., 2011 avaliaram a degradação térmica e a propriedade antichama dos revestimentos baseados em HTT1800. Na síntese, além do HTT1800 representado na Figura 5, os pesquisadores incluíram na formulação o retardante de chama tri-hidróxido de alumínio. O material formado apresentou bons resultados de adesão quando aplicados em substratos metálicos. Ao simular o comportamento antichama do composto, baseado no teste de Torch, foi observado que o mesmo manteve uma massa residual de 74% após uma hora de exposição ao fogo.

Figura 5: Fórmula estrutural do HTT1800



Com o intuito de obter fibras de alta performance com características químicas e térmicas diferenciadas após tratamento térmico, Flores et al.(2013)desenvolveram um novo método para modificar os oligossilazanos comercialmente disponíveis ML33 (Figura 6) e HTT1800 (Figura 5) em um polissilazanos através da seletividade das ligações cruzadas. A utilização de um inibidor no final da reação possibilitou o processamento desse material com propriedades térmicas e químicas que preencheram os requerimentos para a produção de fibras poliméricas homogêneas e mecanicamente estáveis. Esses polímeros têm uma temperatura definida de transição vítrea e um comportamento visco elástico que permite a fusão contínua das fibras mecanicamente estáveis.

Figura 6: Fórmula estrutural do ML33



2.1.2 Aplicação de polissilazanos como revestimento

Entre as diversas aplicações dos polissilazanos, a aplicação na área de revestimentos vem ganhando destaque devido ao grande interesse de desenvolver maneiras de proteger superfícies metálicas contra a oxidação, desgaste e corrosão (COLOMBO et al., 2010). Dessa forma, para aplicações como revestimento, os polissilazanos vem se destacando entre os polímeros pré-cerâmico devido suas propriedades em altas temperaturas e em condições quimicamente severas. (TORREY; BORDIA, 2008)

Portanto, como citado nos exemplos do item 2.1.1, vários estudos(GARDELLE et al., 2011; GÜNTNER et al., 2009, 2011;

KRAUS et al., 2009) sobre revestimentos a partir de polissilazanos foram desenvolvidos para os mais variados fins. Comprovando a alta aderência desses em substratos metálicos.

Os materiais podem ser depositados em substratos por meio de diferentes técnicas de deposição líquida, com o polímero fundido ou em solução, ou ainda, por meio de deposição à vapor. Um dos meios de aplicação mais difundidos é através da técnica de *dip-coating*, pois oferece o controle da espessura e homogeneidade, conforme observado por Günthner et al.(2009)e Kraus et. al. (2009), que utilizaram esta técnica e obtiveram revestimentos com espessuras entre 12 μm e 17 μm , uniformes e sem rachaduras.

O *dip-coating* consiste na deposição do revestimento por meio da imersão e retirada do substrato em meio líquido (DARHUBER et al., 2000). O processo de *dip-coating* é composto pelas etapas de imersão na solução, retirada do substrato (formação da camada), evaporação do solvente e cura (PUETZ; AEGERTER, 2004). Dessa forma, esse método é ideal para a preparação de finas camadas de recobrimento protetivo a partir de soluções químicas, nesse processo a velocidade de subida e a viscosidade da solução devem ser controladas, pois são fatores determinantes na formação e espessura da camada (GÜNTNER et al., 2009; KRAUS et al., 2009).

Não há registros na literatura envolvendo a aplicação em substratos metálicos de polissilazanos incorporados com nanopartículas de prata, o que nos motivou a realizar o presente trabalho.

2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (n)

Nanopartículas metálicas, partículas com tamanho entre 1-100nm, são particularmente interessantes em sistema nano escalar devido à facilidade com que elas podem ser sintetizadas e modificadas quimicamente, oferecendo vantagens em relação a efeitos óticos e eletrônicos. Além de possuírem elevada área superficial, são amplamente utilizadas em sistema catalítico devido a essa propriedade. (FELDHEIN; FOSS, 2002).

2.2.1 Nanopartículas de prata (nAg)

A prata é um metal de transição utilizada na produção de nanomateriais, principalmente devido sua capacidade antimicrobiana. As partículas de prata ficam tão finamente dispersas que pode circular pelas membranas celulares, causando a morte dos micro-organismos, sem ocasionar danos aos organismos superiores (ABOU EL-NOUR et

al., 2010; YEN; HSU; TSAI, 2009). Bakumov et al.(2007) citaram que ferro e zinco também já foram usados para suprimir o crescimento de bactérias em tanque de água, mas a prata se apresentou mais promissora para esse fim.

Entre outras propriedades que podem ser citadas para as nanopartículas de prata estão: condutividade, propriedades catalíticas e elevada área superficial. Essas propriedades têm possibilitado sua ampla utilização na indústria, principalmente na área de alimentos, biomédica, catálise e têxtil. (ABOU EL-NOUR et al., 2010; HAIDER; KANG, 2015; TOLAYMAT et al., 2010)

2.3 PRINCIPAIS APLICAÇÕES ENVOLVENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM MATRIZ DE POLÍMEROS PRÉ-CERÂMICOS.

Bakumov et al.(2007)relataram em seu estudo a síntese de um composto cerâmico na forma de Ag/Si(C)N utilizando um polissilazano comercialmente disponível (HTT1800) representado anteriormente na Figura 5e nanopartículas de prata. O material obtido foi pirolisado e apresentou atividade bactericida contra as bactérias Gram-negativo (*E. coli*) e Gram-positivo (*S. aureus*) podendo o mesmo ser aplicado na área biomédica e alimentícia.

Scott e colaboradores (2010) desenvolveram em seu estudo a incorporação de nanopartículas de ouro em uma matriz de polissiloxano conhecido como PDMS por apresentar dois grupos metílicos em sua estrutura. Em relação a esse material foram realizados testes a fim de determinar a capacidade de adsorção de solventes orgânicos para aplicações em tratamento de águas residuais. Além disso, os nanocompósitos também foram testados em relação a liberação controlada e direcionada de moléculas visando a aplicação na área de fármacos. Os resultados obtidos demonstraram que o material desenvolvido apresenta aplicações promissoras na área farmacêutica e no tratamento de águas.

Goyal et al. (2009)também utilizaram em seu estudo o polissiloxano PDMS, entretanto, incorporaram nanopartículas metálicas de Prata, Ouro e Platina durante a sua síntese. Os filmes contendo prata também apresentaram atividade antimicrobiana como relatado por Bakumov et al.(2007)sendo promissores para área biomédica, para materiais de implantes e cateter uretral. Por outro lado, o material sintetizado com nanopartículas de ouro e platina pode ser usado para imobilização enzimática, aplicações ópticas e atividades catalíticas.

2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DO MATERIAL

Uma particularidade dos polissilazanos é que esses materiais quando em contato com a umidade e oxigênio passam por reações de hidrólise e policondensação. Dessa forma, para obter um polímero com baixo grau de reticulação, uma vez que um elevado grau de reticulação forma polímeros termofixos e insolúveis, é necessário manter o meio reacional livre de umidade e oxigênio. Portanto, é necessário conduzir as reações em atmosfera de argônio (COAN, 2014)

Bakumov et al. (2007) descreveram a síntese de um polissilazano com nanopartículas de prata em duas etapas, primeiramente dissolveu-se acetato de prata em tolueno, aqueceu-se a solução até 111°C com refluxo por 2 horas, deixando a mesma resfriar a temperatura ambiente. As partículas floculadas foram separadas por centrifugação e o sobrenadante foi coletado. Na segunda etapa, uma alíquota correspondente a 30mg do sobrenadante de prata foi adicionada a uma solução de 1g de polissilazano em 2 ml de tolueno. Para a caracterização, o solvente foi removido por vácuo e o material pirrolisado.

A segunda técnica de síntese observada na literatura foi realizada pelo Goyal et al., (2009) pelo método da sonicação. Primeiramente o PDMS foi misturado com um agente de cura e posteriormente adicionou-se ao polímero o benzoato de prata. A solução foi sonicada por 15 minutos para se obter uma solução homogênea, houve mudança na coloração da solução de incolor para marrom.

2.5 ESTABILIDADE REACIONAL

Um ponto muito importante para reação envolvendo nanopartículas é a estabilidade físico-química dessas no meio reacional em função do tempo, uma vez que, partículas em escala nanométrica são termodinamicamente instáveis (ATKINS, 2012; SCHAFFAZICK et al., 2003). Por possuírem grande área superficial por volume, as nanopartículas apresentam alta tendência de agregarem-se a fim de minimizarem a energia total ou interfacial do sistema (ATKINS, 2012)

A aglomeração das partículas é causada pela força atrativa de van der Waals e/ou forças que tendem a minimizar a energia total de superfície do sistema. Portanto, para evitar a agregação das partículas, forças repulsivas devem sobrepor às atrativas (FELDHEIN; FOSS, 2002). O principal meio de proporcionar um sistema estável ocorre por

meio da estabilização estérica ou eletrostática, conforme apresentado na Figura 7.

- A estabilização estérica ocorre pela adsorção de um polímero não carregado ou surfactantes não iônicos sobre a superfície das nanopartículas, o que impede a agregação por meio de repulsão estérica (FELDHEIN; FOSS, 2002)
- A estabilização eletrostática ocorre pela adsorção de ânions que ficam adsorvida na superfície das nanopartículas, impedindo que à agregação ocorra. (FELDHEIN; FOSS, 2002).

Figura 7: A) Estabilidade eletrostática B) Estabilidade estérica



Fonte: adaptada de Bakumov et al. 2008

A medida da estabilidade de uma solução pode ser quantificada por meio do Potencial Zeta. Esse se refere à carga da dupla camada elétrica que recobre a partícula e, é amplamente difundida para análise da estabilidade de uma solução coloidal.

Por dupla camada elétrica entende-se a camada de íons formada nas vizinhanças de superfícies eletricamente carregadas. Esta é constituída de íons firmemente ligados a fase sólida dispersa e uma quantidade equivalente de íons de carga oposta (ou contra-íons) que, dispersos na fase fluída, neutralizam o excesso de cargas na superfície sólida (LIMA, 2008). Assim, a carga da superfície sólida determina a distribuição de íons ao seu redor, de modo que os contra-íons são atraídos para a superfície.

De acordo com a teoria DVLO (DERJAGUIN; LANDAU, 1941; VERWEY; OVERBEEK, 1948) partículas com Potencial Zeta maior que 30mV e menor que -30 mV são normalmente consideradas estáveis na ausência de estabilizadores estéricos, pois quanto maior o

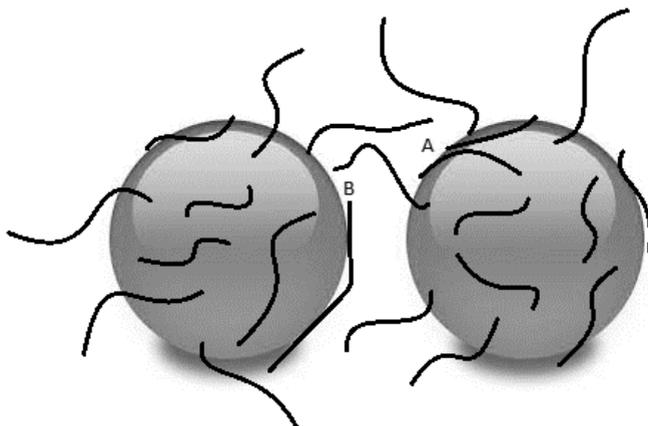
valor das cargas em módulo, maior a repulsão eletrostática e, portanto, a probabilidade de floculação.

2.5.1 Influência do Solvente

Por definição, solução coloidal se caracteriza por um aglomerado de átomos, íons ou moléculas com tamanho médio entre 1 a 1000nm, sendo as partículas visíveis somente em ultra-microscópios. A análise do solvente mais adequado ao meio reacional foi estudada com o objetivo de formar nanopartículas estáveis e dispersas no meio, evitando a formação de aglomerados. Um ponto importante é que todas as reações com polissilazanos devem ser conduzidas com solventes orgânicos secos, uma vez que, esses componentes se decompõem na presença de água ou umidade.

Segundo Bakumov et al. (2008) há dois fatores principais relacionados a instabilidade das nanopartículas na solução coloidal, as forças de depleção (atrativa ou repulsiva) e as pontes poliméricas. Na Figura 8 é apresentado esquematicamente o conceito de pontes poliméricas, as quais se formam entre as nanopartículas de prata e as caudas ativas dos polissilazanos adsorvidos na superfície da partícula, promovendo a aglomeração entre dois compostos.

Figura 8: Pontes poliméricas entre nAg



Fonte: adaptada de Bakumov et al. 2008

Conforme Swenson et al., (2013) partículas bem estabilizadas são obtidas quando as distâncias do final de duas cadeias poliméricas correspondem ou excedem a distância entre as partículas, assim,

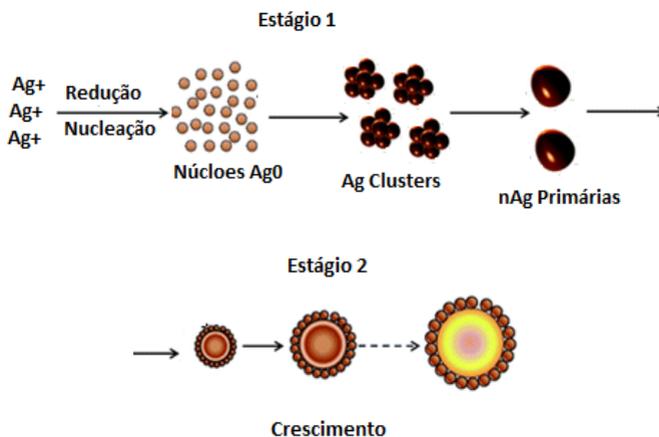
suspensões diluídas tendem a proporcionar um meio mais estável. Dessa forma, fica evidente a necessidade de um meio que mantenha as nanopartículas suficientemente dispersas. Bem como, um estudo que analise a concentração de polímero e nitrato de prata, a fim de evitar uma quantidade em excesso desses reagentes, induzindo a formação de aglomerados.

Outra característica importante do solvente é a propriedade da constante dielétrica que está diretamente relacionado a estabilização eletrostática das partículas. Partículas em solução coloidal são geralmente carregadas e, devido ao princípio da neutralização de cargas, os contra íons do meio são atraídos para a superfície da partícula. Parte desses íons são adsorvidos na superfície e o resto dos íons são distribuídos com uma nuvem ao redor da partícula. O potencial dentro da camada de difusão é dado pela equação de Poisson-Boltzmann, que está relacionado com a constante dielétrica do meio. Quanto maior o valor da constante dielétrica, maior o momento dipolar do solvente, estando esse mais carregado eletricamente e, conseqüentemente, maior será a estabilização eletrostática. (ATTARD, 1996; LYKLEMA, 2005)

Dessa forma, as propriedades dos solventes estão relacionadas à estabilidade das nanopartículas. Conforme estudo de Khan et al. (2011) constante dielétrica, pontes de hidrogênio, ponto de ebulição e a polaridade, são extremamente importantes no meio e estão relacionados entre si. Conforme ocorre o aumento desses valores, a probabilidade da adsorção de nucleófilos na superfície das nanopartículas diminui e, conseqüentemente, ocorre o aumento do pico de absorvância da solução, a qual indica uma maior concentração de nanopartículas.

Khan et al., (2011) compara os solventes na ordem decrescente de constante dielétrica, DMSO>DMF>Acetonitrila>Metanol>Etanol>1,4 dioxano. Conforme o estudo desse autor o dioxano apresenta o valor mais baixo de absorvância seguido dos álcoois, pois agem como nucleófilos na superfície da partícula durante a etapa de formação dos núcleos de Ag^0 (estágio 1 da síntese na Figura 9) impedindo o crescimento desses e a formação das nanopartículas, resultando na diminuição visível da absorvância. Dessa forma, quanto menor a constante dielétrica, mais adsorvido encontram-se as moléculas de solvente nas partículas e menor é a concentração das nanopartículas de prata no meio.

Figura 9: Etapas da formação das nanopartículas de prata



Fonte: adaptada de Agnihotri et al.(2014)

He et al., (2002), também estudou as propriedades dielétricas e o ponto de ebulição do solvente no efeito da cristalinidade das nanopartículas de prata. Solventes com pontos de ebulição altos são vantajosos para maior cristalinidade das nanopartículas, bem como, diferentes solventes interferem tanto na morfologia quanto no tamanho das nanopartículas.

Além disso, na literatura está disponível um estudo realizado por Pastoriza-Santos; Liz-Marzán, (1999), que aborda a síntese de nanopartículas de prata utilizando o solvente DMF como agente redutor. Dessa forma, é possível concluir que, as propriedades dos solventes interferem no meio reacional e na forma da condução da reação, proporcionando estabilidade e, no caso do DMF, promovendo inclusive redução e formação de nanopartículas de prata.

2.5.2 Influência razão $\text{AgNO}_3/\text{ML33}$

Segundo Bakumov et al. (2008) um dos motivos da instabilidade das nanopartículas de prata em meios reacionais contendo polissilazanos é causada por pontes formadas pelos grupos funcionais dos polímeros, conforme Figura 8. A formação dessas pontes está atrelada a concentração inicial do polímero e do reagente precursor metálico, os quais são responsáveis pela concentração de nanopartículas na solução e a estabilidade estérica conferido a elas.

Concentração do Precursor Metálico

A medida da absorvância está diretamente atrelada a concentração de nanopartículas na solução. Quando a concentração inicial de nanopartículas é alta e não há agentes suficiente para estabilizar a reação, pode ser observado um decaimento na taxa de absorvância devido à uma rápida agregação do meio.

O início rápido da coagulação pode ser explicado assumindo que uma nanopartícula de prata pode girar livremente e carregar várias moléculas de polissilazano e que mesmo pequenas quantidades de polímeros adsorvidos, podem levar a uma interação e, conseqüentemente, a formação de pontes. Em outras palavras, presume-se que o tempo de colisão seja suficientemente longo, que o meio esteja saturado de nanopartículas e que essas estejam próximas o suficiente para que durante a colisão seja possível a formação de pontes.

Além disso, para que ocorra a precipitação, a área de superfície livre de pelo menos uma das partículas em colisão deve estar disponível e pelo menos uma molécula de polímero na outra partícula deve estar presente, levando em consideração que as cadeias de polímero ao redor da superfície livre não impeçam a interação entre as nanopartículas. Dessa forma, sendo a concentração inicial de nanopartículas baixa o suficiente para recobrir toda a superfície com o polímero presente no meio, a taxa de decaimento da absorvância será lenta e pode ser atribuída à saturação superficial e a estabilização estérica. (BAKUMOV et al.,2008)

Concentração de Polímero

Segundo Bakumov et al. (2008), para ocorrer as pontes entre as partículas, a superfície deve somente ser parcialmente recoberta com as moléculas de polímeros e ter caudas de polímeros ativos. As caudas ativas neste sentido se estendem para a solução além da dupla camada eletrostática da partícula e possuem ao mesmo tempo uma forte afinidade com as superfícies das partículas vizinhas.

A adsorção de polímeros de forma homogênea na superfície da prata reduz a disponibilidade de lugares para a ancoragem das caudas de polímeros. Conforme pode ser observado na Figura 9, a região A se encontra coberta com o polímero impedindo a ancoragem da cauda de polímero ativo, entretanto na região B a superfície não está totalmente coberta, o que permite a ancoragem e aglomeração das partículas. Dessa forma, a concentração inicial do polímero deve ser suficiente para recobrir todas as superfícies das nanopartículas, entretanto, não pode esse reagente se encontrar em excesso, para que assim, não haja

polímero disponível para formação de caudas ativas e, consequentemente, formação de pontes. (BAKUMOV et al., 2008)

2.5.3 Influência da temperatura

Conforme mencionado anteriormente, um dos fatores responsáveis pela aglomeração das nanopartículas está atrelado a colisão das mesmas. Dessa forma, quanto maior a temperatura do meio, maior a agitação das nanopartículas e, consequentemente, suas colisões.

Pastoriza-Santos; Liz-Marzán, (1999) estudaram a redução do Ag^+ por DMF e a influência da temperatura no processo, conforme apresentado, a reação pode ocorrer a temperatura ambiente, porém de forma tão lenta, que pode levar mais de duas semanas para completa redução da prata. O aumento da temperatura, além de acelerar a formação das nanopartículas, apresentou influência no tamanho das mesmas, para a Razão Molar $[\text{Ag}]/[\text{APS}]$ $R=1,2$ a 20°C o tamanho da partícula foi de $7\pm 1,5\text{nm}$, 60°C a partícula apresentou tamanho de $12\pm 3\text{nm}$ e para 100°C o valor subiu para $16,8 \pm 0,4\text{nm}$.

Foi observado por Bakumov et al. (2008), o mesmo efeito relatado por Pastoriza-Santos; Liz-Marzán, (1999), onde com o aumento da temperatura, houve o aumento taxa de adsorção do polímero e consequente o tempo de incubação inicial tornou-se mais curto. Além disso, o crescimento ocorreu mais rápido, o que é refletido por inclinações maiores das curvas de crescimento.

Esse efeito está relacionado com a difusão do polímero pelo solvente, como a viscosidade é menos sensível aos aumentos de temperatura do que a mobilidade da cadeia de polímero, a uma certa temperatura, a adsorção e propagação da solução diluída prevalecerão a colisão e, o bloqueio da superfície ocorrerá instantaneamente, evitando a criação de pontes. (BAKUMOV et al., 2008)

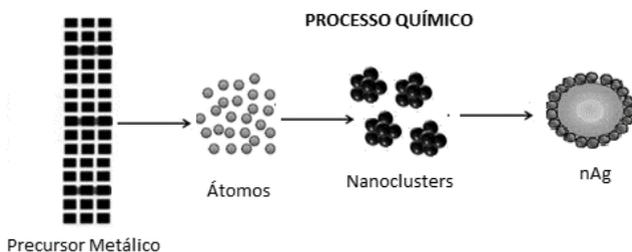
Portanto, quanto menor a temperatura, menor a energia do meio e, por consequência, menor a partícula devido a fase de crescimento e agregação dos íons ocorrer de forma mais lenta e controlada. Ao aumentar a temperatura do meio, ocorre o aumento da agitação das partículas, aumentando a chance de colisão e a aglomeração das mesmas, porém, aumenta também a difusão do polímero no solvente e, por vezes, esse consegue bloquear a superfície mais rápido que efeito da colisão. Porém, em temperaturas muito elevadas a difusão é menor que a o efeito da colisão e a aglomeração ocorre mais rápido, pois as superfícies não estão bloqueadas de forma homogênea, permitindo a criação de pontes poliméricas. (BAKUMOV et al., 2008)

Assim, é necessário estudar as condições de temperatura para o meio reacional estipulado a fim de entender até que ponto a difusão do polímero no solvente se sobrepõem aos efeitos de colisão e propicia a melhor condição de estabilidade para a reação.

2.6 NUCLEAÇÃO

A formação de nanopartículas nesse trabalho segue a metodologia de processos químicos. Esses são baseados na redução dos íons metálicos ou na decomposição de precursores para a formação de átomos, seguida da agregação desses átomos de forma controlada (SANTOS et. al, 2012), conforme Figura 10.

Figura 10: Processo químico de formação de nanopartículas.



Fonte: adaptada de Santos et al., 2012

O mecanismo de formação da solução coloidal é obtido por meio da solução de íons de prata, consistindo o processo em duas etapas: nucleação e crescimento (WATZKY; FINKE, 1997), conforme apresentado na Figura 9. O entendimento do mecanismo de formação permite que se obtenha um controle maior do tamanho, forma e composição das nanopartículas pela simples variação das condições de reação. (SANTOS et. al, 2012)

Um dos mecanismos mais conhecidos para formação de nanoclusters foi explicado por Watzky e Finke (WATZKY; FINKE, 1997). Segundo o estudo, primeiramente ocorre a nucleação em um processo lento e contínuo, posteriormente, ocorre uma fase de crescimento autocatalítico na superfície da partícula com a formação dos nanoclusters e, então, um crescimento seguido com uma diminuição da velocidade. De forma geral, na primeira etapa ocorre a formação do nanocluster a partir de um precursor metálico:

Precursor metálico → Nanoclusters (etapa lenta)

Na segunda etapa ocorre o crescimento autocatalítico na superfície, a qual pode ser definida como cinética de autocatálise. Ou seja, o precursor metálico reage com o nanocluster formado na primeira etapa e o produto formado começa a se comportar como reagente, assim, a reação autocatalítica ocorre de forma cada vez mais rápida conforme a reação prossegue, gerando uma curva cinética de formato sigmoidal conforme Figura 11 (BESSION; FINNEY; FINKE, 2005).

Precursor metálico + Nanoclusters → 2 Nanoclusters (etapa rápida)

Conforme ocorre a etapa rápida, o precursor metálico disponível é consumido, cessando a etapa de nucleação e iniciando-se, então, a etapa de crescimento. A etapa de crescimento consiste na aglomeração entre dois nanoclusters.

A formação de nanopartículas consiste, segundo mecanismo de Watzky; Finke, (1997) das seguintes etapas:

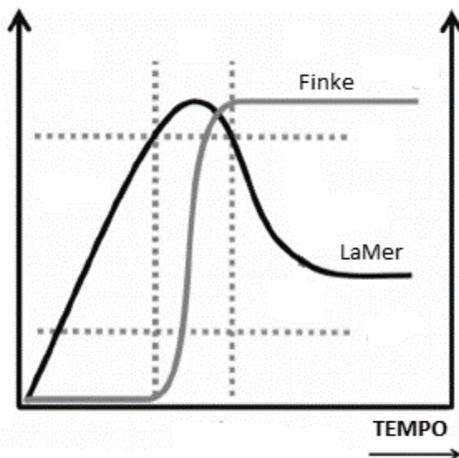
- Período de Indução, nucleação (etapa lenta)
- Rápido aumento linear no número de nanoclusters (etapa rápida)
- Diminuição na velocidade → Crescimento.

Outro mecanismo encontrado na literatura é o de Lamer; Dinegar, (1950) eles estabeleceram que, em soluções homogêneas e supersaturadas, a formação de nanopartículas consistia das seguintes etapas:

- Nucleação rápida em solução supersaturada
- Crescimento lento em difusão controlada.

Na Figura 11 é apresentado um gráfico dos modelos de Finke e LaMer. A separação temporal da nucleação e do crescimento do núcleo é fundamental para obtenção de partículas monodispersas.

Figura 11: Exemplificação dos modelos de nucleação de LaMer e Finke



Fonte: adaptada de Baronov et al., 2015

Por vezes, o modelo de nucleação não segue nem o proposto por LaMer, nem por Finke. Em alguns casos a etapa de crescimento pode começar ao mesmo tempo em que a etapa de nucleação ainda ocorre, isso promove diferentes tempos de crescimento, levando a um aumento da polidispersidade em relação ao tamanho das partículas. (VISWANATHA; SARMA, 2007)

2.7 TAMANHO E DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS

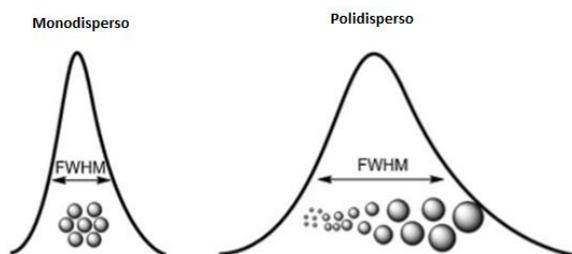
Muitos são os fatores que afetam a morfologia e o tamanho da nanopartícula. Como por exemplo, o solvente (HE et al, 2002), a temperatura de síntese (PASTORIZA-SANTOS; LIZ-MARZÁN, 1999), bem como, a condução da nucleação conforme comentado no item 2.6.

Para identificar o tamanho da nanopartícula formada, além de realizar a caracterização por TEM – Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão, é possível, através da análise UV-Vis, associar o intervalo do comprimento de onda (nm) com o tamanho da partícula (MULFINGER et al., 2007). Stampecoskie et al., (2011) também comenta em seu estudo que o valor médio do tamanho de partícula é associado ao comprimento de onda que apresentou a maior absorbância,

conforme autores a posição do pico em torno de 432nm indica nanopartículas em torno de 69nm, pico máximo de absorvância em 414 está relacionado com 33nm e em 409nm podem ser encontradas partículas menores que 20nm.

Oliveira et al, (2017) relacionam a largura a meia altura (FWHM) calculada a partir dos dados gerados pelo espectrofotômetro UV-Vis com a dispersão das partículas, conforme Figura 12. Podendo essa análise ser utilizada como comparativo entre condições em termos de polidispersidade do sistema. Quanto maior o valor da largura a meia altura, maior a polidispersão das nanopartículas.

Figura 12: Relação da largura à meia altura com a dispersão das nanopartículas



Fonte: adaptada de Oliveira et al., 2017

2.8 APLICAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

2.8.1 Atividade biocida

A atividade biocida da prata vem se destacando, pois entre os metais é a que possui menor toxicidade entre as células animais (NETO; RIBEIRO; ZUCOLOTTI, 2008) e que apresenta a maior toxicidade contra micro-organismos. As nanopartículas de prata apresentam atividade antimicrobiana para diversos tipos de bactérias, tais como *Escherichia coli* (gram-negativa), *Staphylococcus aureus* (gram-positiva) e *Pseudomonas aeruginosa* (gram-negativa não fermentativa) (PATIL et al., 2011).

Mecanismo

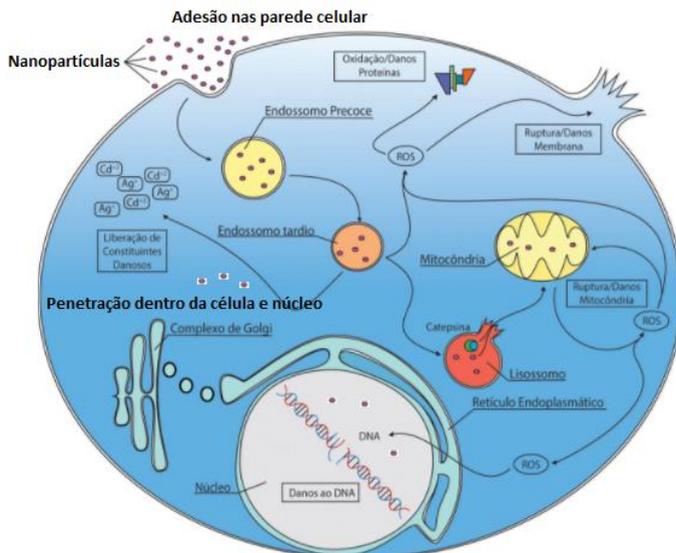
As nanopartículas liberam íons de prata Ag^+ , os quais apresentam a tendência de se complexar com substâncias contendo enxofre ou fósforo (MORONES et al., 2005). Proteínas que contêm enxofre ou o próprio DNA, que é um dos elementos celulares que

apresentam fósforo, são os sítios ativos preferenciais para formar ligações com a Prata, ocasionando danos na célula e no DNA e impedindo que ocorra a replicação do mesmo (FENG et al., 2000).

Outro modo de ocorrer a morte celular é através da ligação das nanopartículas sob a superfície da membrana ou sua adsorção à parede celular carregada negativamente, interferindo na permeabilidade da mesma e na respiração celular (MATSUMURA et al., 2003; MORONES et al., 2005), bem como, causando a desativação de enzimas celulares (PERCIVAL; BOWLER; RUSSELL, 2005).

Segundo o mecanismo proposto por Sondi; Salopek-Sondi, (2004) as nanopartículas de prata formam poros irregulares na membrana celular, aumentando a permeabilidade e ocasionando a liberação de moléculas de lipopolissacarídeo e proteínas da membrana. A migração das nanopartículas para o interior da célula também pode ocorrer, trazendo danos devido à interação com compostos contendo enxofre e fósforo (MORONES et al., 2005). Desta forma, a replicação do DNA é inativada, pois possui fósforos presentes em sua composição, podendo levar à morte celular (FENG et al., 2000). Algumas das interações da prata com a célula podem ser observadas na Figura 13.

Figura 13: Representação da interação entre nanopartículas de prata e as células de bactérias



Fonte: Adaptado de Radaic et al., 2016

Algumas características das nanopartículas, tais como o tamanho, forma, superfície química, cristalinidade e estabilidade interferem na atividade biocida e na toxicidade das células (MARAMBIO-JONES; HOEK, 2010; MORONES et al., 2005). Conforme estudo de Agnihotri et al, (2014), a eficácia das nanopartículas de prata aumentou com a redução do tamanho das partículas, o efeito foi mais significativo à medida que o tamanho da nanopartícula se aproximou da faixa de 10nm e as nAg de 5 nm demonstraram a atividade bactericida mais rápida em comparação com as nAg de 7nm e 10nm. Dessa forma, fica evidente que quanto menor o tamanho da nanopartícula, maior será sua área superficial que entrará em contato com os microrganismos, ocorrendo uma interação mais elevada e uma maior atividade biocida, pois as nanopartículas impregnam-se no interior das células mais facilmente (LU et al., 2013; PANÁČEK et al., 2006)

Bezerra, 2015 estudou uma nova rota de síntese de nanopartículas de prata em filmes de poliestireno. Conforme observado pelo autor, os filmes impediram o crescimento das bactérias *S. Aureus*, *E. coli*, *S. Typhimurium*. A quantidade de prata utilizada nos filmes foi suficiente para impedir o crescimento e estavam dentro dos valores permitidos pela ANVISA conforme estabelecido pela Resolução nº 17, de 17 de março de 2008. Deste modo, os nanocompósitos de poliestireno/nanopartículas de prata apresentaram um grande potencial para a aplicação na indústria de embalagens.

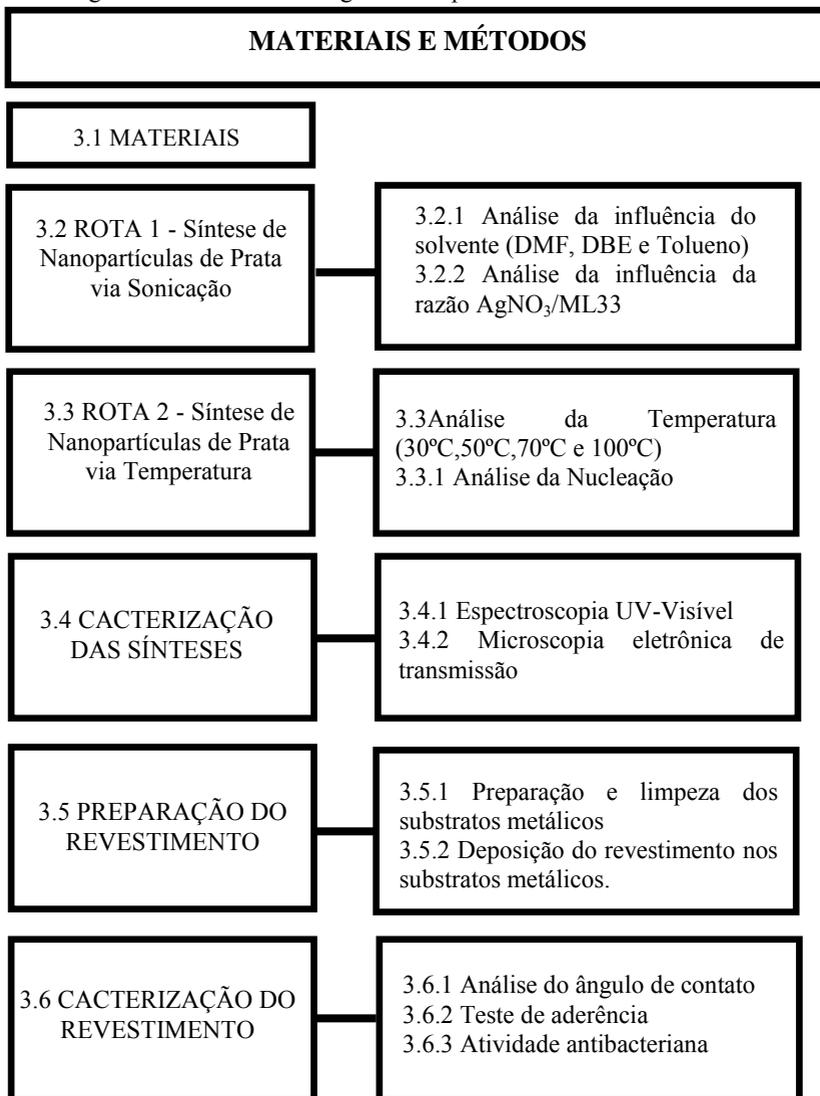
Baseado nos poucos relatos encontrados na literatura, buscou-se com esse trabalho estudar revestimentos para substratos metálicos com característica biocida, desenvolvendo um composto que permite unir a excelente propriedade de adesão à substratos metálicos do polímero ML33 com a propriedade biocida das nAg.

Atualmente, a principal abordagem para combater a incrustação de superfícies baseia-se em evitar que os micro-organismos se instalem na superfície, porém, em muitos casos para evitar o risco de infecção bacteriana, é altamente desejável que o revestimento possua ação biocida. Dessa forma, o investimento em estudos nessa área se faz necessária para o desenvolvimento de novos revestimentos para aplicações que necessitem impedir o crescimento de bactérias em superfícies, dispositivos, ou ainda, no meio que está em contato com o revestimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Estão descritos nesse capítulo os materiais e métodos utilizados para a síntese das nanopartículas de prata em matriz de polissilazano. No Diagrama de fluxo 1 pode ser observado a visão geral do capítulo.

Diagrama de fluxo 1: Visão geral do capítulo 3 – Materiais e métodos



3.1 MATERIAIS

No processo de síntese das nanopartículas de prata utilizou-se o nitrato de prata (AgNO_3 – pureza $\geq 99\%$) como agente precursor do metal e o oligossilazano ML33 comercialmente disponível como agente redutor (Clariant Produkte GmbH, empresa alemã). Como solventes utilizou-se Tolueno (pureza de 99,5 %), Dibutil éter (DBE) (pureza de 99,9%) e Dimetilformamida (DMF) (pureza de 99,9%), todos fornecidos pela empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda (empresa brasileira).

3.2 ROTA 1 - SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

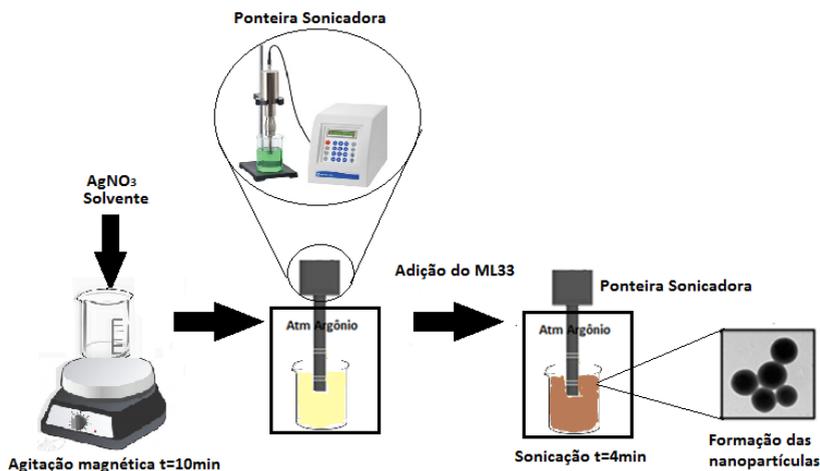
O método empregado para o desenvolvimento da síntese tem como base o relatado por Goyal et al., (2009) e está ilustrada na Figura 14. A partir de uma matriz de polissilazano, nanopartículas metálicas foram incorporadas à solução e o meio sonicado. Este primeiro método foi denominado de ROTA 1. Baseado em testes preliminares, a quantidade dos reagentes utilizadas consta na Tabela 1:

Tabela 1: Parâmetros utilizados na síntese via Rota 1

Parâmetros	
Polímero (g)	1,5
AgNO_3 (g)	0,01
Solvente (g)	16

A ROTA 1 consiste em duas etapas. Na primeira etapa o reagente precursor do metal (AgNO_3) é adicionado em um béquer de 50ml sob o solvente, previamente seco, para que ocorra a diluição do sal. Essa primeira etapa é submetida à agitação magnética por 10 minutos. Na segunda etapa, o béquer é alocado em banho de gelo para evitar o aumento da temperatura durante a sonicação pela ponteira sonicadora, que está posicionada em contato direto com o meio. Em seguida o silazano ML33 é adicionado, sob fluxo de argônio, por gotejamento e sonicado para completa homogeneização. A sonicação foi feita por 4min, com intervalo de 30s a cada 1 minuto. A ponteira ultrassônica utilizada foi do modelo 500 Sonic Dismembrator (Fisher Scientific, EUA). Todas as condições testadas seguiram o mesmo padrão de tempo.

Figura 14: Método de síntese para incorporação de nanopartículas metálicas em matriz de ML33



Fonte: Autor

3.2.1 Análise da influência do solvente

Os testes desenvolvidos com os solventes foram realizados com o objetivo de selecionar aquele que promovesse um meio propício para a reação a fim de produzir a maior quantidade de nanopartículas e estabilizar o sistema para evitar a precipitação da prata. Para tanto foram selecionados solventes orgânicos comumente utilizado para aplicação com polissilazanos como o solvente apolar Tolueno (BAKUMOV et al., 2008) e os solventes polares DMF (RIBEIRO, 2017) e DBE (KAVASAKI, et. al., 2013). Dessa forma, três solventes com diferentes características, conforme descrito na Tabela 2, foram selecionados a fim de analisar a influência dessas propriedades na estabilidade de reação.

Amostras das reações envolvendo os três diferentes solventes foram armazenadas a fim de se analisar a estabilidade após 24h e 168h. A atmosfera dentro dos frascos foi mantida inerte com argônio e os mesmos ficaram sob refrigeração a 4°C durante o período de estocagem.

Tabela 2: Propriedades dos solventes utilizados na reação

Solvente orgânicos	Momento Dipolar	Constante dielétrica	Polaridade	Ponto Ebulição
DMF	3,82D	36,7	Polar Aprótico	153 °C
DBE	1,18D	3,10	Polar Aprótico	141 °C
TOLUENO	0,36D	2,38	Apolar	111 °C

3.2.2 Análise da influenciada razão $\text{AgNO}_3/\text{ML33}$

Um planejamento experimental central composto com superfície de resposta foi realizado com o objetivo determinar a melhor razão de reagentes a ser empregada para maximizar a produção de nanopartículas. A variável resposta Absorbância Máxima, que está diretamente relacionada à concentração de nanopartículas formadas no meio, foi avaliada baseado em duas variáveis dependentes: massa do agente precursor metálico (AgNO_3 g) – X_1 e massa do agente redutor ML33 (g) – X_2 . A quantidade de solvente (16g), conforme já mencionado, foi o parâmetro que permaneceu fixo em todos os experimentos do planejamento experimental proposto.

O planejamento central composto, incluindo quatro pontos de cubo, dois pontos centrais e quatro pontos axiais está representado na Tabela 3. Foram realizados 10 ensaios e para cada ensaio houve repetição em triplicata. Os resultados obtidos no planejamento de experimentos foram verificados através da análise de variância (ANOVA) e metodologia de superfície de resposta utilizando o modo Experimental Design do Software Statistica 7.0.

Tabela 3: Condições estabelecidas do planejamento central composto

Variáveis independentes	Níveis de Variação				
	-1,41(-α)	-1	0	+1	+1,41(+α)
Massa de AgNO_3 (g)	0,005858	0,01	0,02	0,03	0,034142
Massa de ML33(g)	0,792893	1,0	1,5	2,0	2,207107

O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($n=2$) através da equação 1:

$$\alpha = (2^n)^{\frac{1}{4}} = 1,41$$

Equação 1

3.3 ROTA 2 – SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Uma vez estabelecida por meio do método da sonicação (ROTA 1) as melhores concentrações dos reagentes e tipo de solvente, o passo seguinte foi avaliar a influência da temperatura na formação das nanopartículas com base nos estudos de Scott; Gupta; Kulkarni, (2010). A nova rota de síntese foi proposta a fim de se obter uma atmosfera com total controle da umidade e temperatura de síntese. Neste conjunto de experimentos, denominado como ROTA 2, as reações foram conduzidas em um balão de 50ml com três bocas de fundo redondo acoplado com um condensador de refluxo e sistema de entrada de gases e reagentes. O controle de temperatura e agitação foi realizado com uma chapa de agitação magnética com controle de temperatura.

Esta mudança de configuração foi necessária para permitir o estudo em diferentes temperaturas, além de permitir um maior controle da atmosfera de síntese. Antes de iniciar os experimentos, foi realizado a aplicação de vácuo durante 15 minutos sob o sistema seguido pelo preenchimento com argônio. As duas rotas de síntese só se diferenciaram no modo de agitação e na temperatura que foi o parâmetro ajustado, demais parâmetros seguiram os mesmos procedimentos, inclusive na adição dos reagentes, ou seja, primeiramente o DMF foi adicionado e, logo em seguida, o AgNO_3 . O sistema foi deixado sob agitação por 10 minutos e posteriormente o ML33 foi adicionado ao meio reacional gota a gota sob contra fluxo de argônio. Os parâmetros utilizados nesse teste constam na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros utilizados na síntese via Rota 2

Parâmetros	
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	30, 50, 70, 100
Percursor metálico (g)	0,008
Solvente (g)	16
Polímero (g)	1,4

3.3.1 Nucleação

Uma vez estabelecida a melhor condição de temperatura, foi realizado um estudo de nucleação. Para tanto analisou-se a absorvância e a largura à meia altura (FWHM) no decorrer da reação em relação ao

tempo. Aliquotas de 1 ml foram retiradas durante 1 hora nos tempos de 1, 2, 5, 10, 12, 15, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 50 e 60 min. As alíquotas foram diluídas 10 vezes com o solvente DMF para leitura e análise por espectroscopia UV- Visível.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES

3.4.1 Espectroscopia UV-Visível

As medidas de absorvância permitiram determinar a concentração das nanopartículas, devido as suas características ópticas. A espectroscopia de UV-visível foi utilizada na análise da influência do tipo de solvente e no planejamento experimental. As amostras foram inicialmente diluídas 10 vezes para a realização da leitura e, aproximadamente 3 ml dessa amostra foram adicionados em uma cubeta de vidro. As varreduras foram executadas entre 300 a 650nm, com intervalo de 1 nm e velocidade de 400 nm/min, utilizando o software Hitachi Spectrophotometer UV Solutions. As análises de UV-visível foram realizadas no espectrofotômetro do Laboratório de Controle de Processos e Polimerização do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, modelo U1900, marca Hitachi.

3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi realizada com o intuito de analisar a morfologia das nanopartículas de prata e obter os diâmetros médios dessas. As amostras foram gotejadas sobre um grid de cobre, o qual foi deixado para secar em temperatura ambiente até a completa evaporação do solvente. As análises de TEM foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina, usando um microscópio modelo JEM-1011. A tensão utilizada na visualização das amostras foi de 100 kV.

Para determinação do diâmetro das nanopartículas, foi utilizado o software Size meter, versão 1.1, para tanto, realizou-se a calibração da imagem com a barra de referência do tamanho da imagem e mediu-se as partículas até a variação não ser mais significativa. Após a obtenção do diâmetro das nanopartículas de prata, foram calculados conforme equações 2-4, os seguintes dados:

$$D_{pn} = \frac{\sum n_i D_{pi}}{\sum n_i} \quad \text{Equação 2}$$

$$D_{pw} = \frac{\sum n_i D_{pi}^4}{\sum n_i D_{pi}^3} \quad \text{Equação 3}$$

$$PDI = \frac{D_{pw}}{D_{pn}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: n_i é o número de partículas; D_{pi} é o diâmetro de cada partícula; D_{pn} é o diâmetro médio; D_{pw} é o Diâmetro volumétrico e PDI o Índice de Polidispersão.

3.5 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

3.5.1 Preparação e limpeza dos substratos metálicos

A aplicação do material sintetizado como revestimento foi testada em substratos metálicos constituídos de aço inoxidável 304. As placas metálicas com espessura nominal de 1,5 mm, largura de 30 mm e comprimento de 60 mm foram adquiridos da empresa Metalporto Metalúrgica.

Uma parte fundamental para aplicação dos revestimentos em substratos metálicos é a limpeza prévia dos mesmos. Essa etapa é importante para eliminar as impurezas presentes e proporcionar um revestimento do filme de forma mais homogênea no substrato, melhorando a adesão e evitando a formação de bolhas. A limpeza foi realizada em banho ultrassônico (marca Unique, modelo USC 750) durante 15 minutos em temperatura ambiente utilizando acetona como solvente. Após este procedimento, os substratos metálicos foram colocados na estufa a 60 °C por 10 minutos para total evaporação do solvente. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

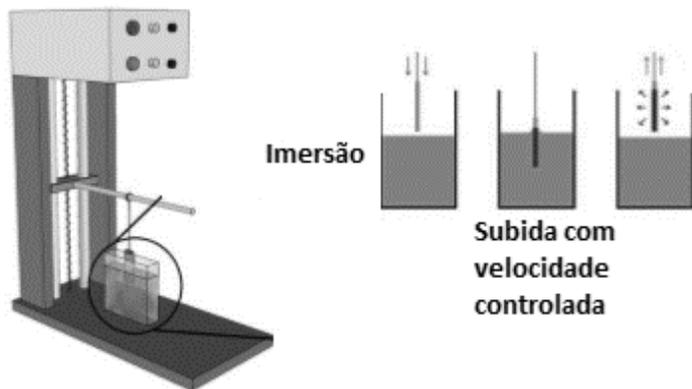
3.5.2 Deposição do revestimento nos substratos metálicos

O método selecionado para aplicação dos revestimentos nos substratos metálicos foi o *dip-coating*, realizado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

O processo consiste na imersão do substrato metálico por tempo determinado na solução contendo o material a ser depositado (Figura 15). Primeiramente, os substratos metálicos previamente limpos foram fixados no *dip-coater*, em seguida, os parâmetros de operação de tempo de imersão e velocidade foram ajustados via software. Uma vez que, a espessura do filme depositado é proporcional à velocidade de subida do equipamento e à viscosidade da solução (KRAUS et al., 2009; GÜNTNER et al., 2009), o controle desses parâmetros é fundamental para obter a espessura desejada e uniforme para todas as amostras.

O tempo de imersão na solução e a velocidade de subida foram fixados em 10 segundos e $11,55 \text{ cm min}^{-1}$, respectivamente, tais parâmetros foram baseados nos resultados obtidos por Coan, (2014). Após aplicação dos revestimentos, os substratos metálicos foram retirados da solução com a velocidade constante ($11,55 \text{ cm min}^{-1}$) e foram secos em estufa durante 24 horas à $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 15: Método Dip-Coating



Fonte: adaptada Coan, 2014

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

3.6.1 Análise do ângulo de contato

A medida do ângulo de contato foi realizada com o objetivo de analisar as modificações em relação a hidrofobicidade e hidrofiliidade causadas após a adição do composto nAg-ML33 na superfície dos substratos metálicos. No método, uma gota de água é depositada por

uma seringa, com volume padronizado sobre a superfície exposta. A água se espalha sobre a superfície até alcançar o equilíbrio. Após, é realizada a leitura do ângulo tangente entre o sólido e o líquido, o qual é conhecido como ângulo de contato, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16: Análise do ângulo de contato



Fonte: adaptada Coan, 2014

As medidas de ângulo de contato com água foram conduzidas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, por um goniômetro da marca Ramé-Hart Instrument Co., modelo Ramé-Hart 250, utilizando o método da gota séssil. Todas as medidas foram realizadas em duplicata com 10 leituras cada. Os ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente com volume da gota de 10 μL .

3.6.2 Teste de aderência

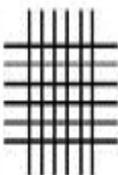
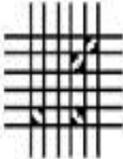
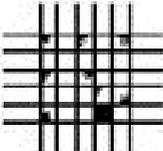
O teste de aderência foi realizado com o objetivo de determinar a aderência dos revestimentos às placas metálicas, foram realizados testes segundo a norma ASTM D 3359-97 “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test”. Baseado na norma, o método aplicado foi o denominado B, de corte em grade, o qual consiste em fazer cortes na placa formando quadrados de 1mm, colar uma fita filamentososa e arrancá-la após o tempo de 90 ± 30 segundos. A avaliação do resultado é feita conforme a Tabela 5 de classificação a aderência e, consiste na verificação da área ensaiada quanto ao destacamento após remoção da fita.

Neste trabalho foi utilizado um kit de aderência fornecido pela Omicron, modelo 185, série 1006. Os revestimentos foram analisados após o teste em um microscópio óptico da marca Leica, modelo DM 4000

M.

Tabela 5: Classificação do teste de aderência pela norma ASTM D 3359-97.

Classificação do Teste de Adesão

Classificação	Porcentagem da área removida	Superfície de corte transversal a partir da qual ocorreu descamação em seis cortes em paralelo e faixa de adesão em porcentagem	Avaliação
5B	0%		As beiradas dos cortes permanecem e nenhum dos quadrados do corte é arrancado
4B	Menos que 5%		Pequenos pedaços do revestimento são arrancados nas interseções (<5 % da área é afetada)
3B	5-15%		Pequenos pedaços do revestimento são arrancados nas beiradas dos cortes e nas interseções (5-15 % da superfície é afetada);

2B	15-35%		O revestimento é arrancado ao longo das beiradas e em partes dos quadrados (15-35 % da área é afetada)
1B	35-36%		O revestimento é arrancado ao longo das beiradas dos cortes em grandes proporções e quadrados inteiros são arrancados (35-65 % da superfície é afetada)
0B	Maior que 65%		Destacamento ainda maior do que da classificação 1 (>65 % do revestimento é arrancado).

Fonte: Adaptado de American Society for Testing and Materials(1997)

3.6.3 Atividade antibacteriana

A atividade biocida foi realizada em triplicata pelo método de contato direto. *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* foram as bactérias utilizadas para avaliar a atividade biocida. As cepas bacterianas foram inoculadas em meio Luria-Bertani (LB) a 37 ± 2 °C por 24 horas. Após este período, centrifugou-se 1,5 ml da cepa bacteriana por 2 minutos a 10.000 rpm e, em seguida, descartou-se o sobrenadante. As bactérias que ficaram no fundo do eppendorf foram ressuspensas em 1 ml de uma solução salina tamponada (PBS) 0,01 M. A concentração das bactérias foi determinada por medidas de absorvância no comprimento de onda de 580 nm.

Foram adicionados 50 µL da bactéria com concentração de 10^5 UFC/ml nas placas revestidas com as nanopartículas, as bactérias foram deixadas em contato por 4 e 6 horas. Durante este período, as amostras permaneceram estocadas em uma câmara com controle de umidade. Após o tempo de contato, diluições seriadas (10^4 até 10^1) na razão de 1:10 foram realizadas. Spots de 10 µL foram adicionados nos meios de cultura e incubados a 37 ± 2 °C para o crescimento das bactérias. A avaliação da atividade biocida foi realizada pela contagem de colônias após 24 horas. A análise da atividade biocida foi realizada no Laboratório de Tecnologias Integradas – Intelab do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos, bem como, uma discussão detalhada do trabalho desenvolvido. Para facilidade de apresentação, o capítulo foi dividido em seções. Na seção 4.1 serão apresentados os resultados das sínteses das nanopartículas via sonicação (ROTA 1), na seção 4.2, os resultados com controle de temperatura (ROTA 2) e, finalmente, na seção 4.3, os resultados da caracterização do revestimento e o seu desempenho na atividade antimicrobiana.

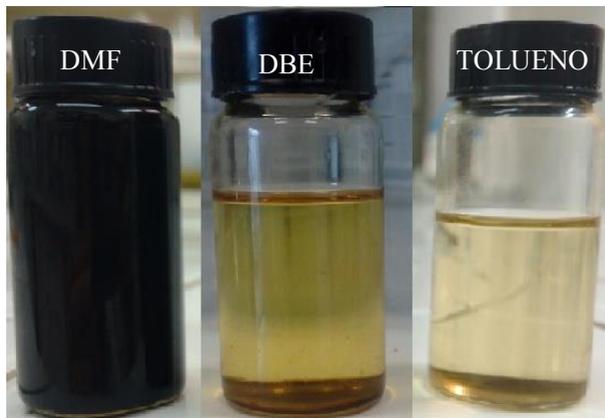
4.1 SÍNTESE VIA ROTA 1

O objetivo desse conjunto de experimentos foi avaliar a síntese de nanopartículas de prata a partir da redução do precursor metálico pelo oligômero ML33 por meio do método de sonicação. Dessa forma, a influência do solvente na estabilidade e formação das nanopartículas foi estudada, bem como, por meio do planejamento central composto foi determinado as quantidades de polímero e precursor que levaram a maior concentração de nanopartículas no meio. O material sintetizado foi caracterizado por Espectrofotômetro UV-Vis e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Cabe notar que esse conjunto de experimentos representam os primeiros esforços no estudo da síntese das nanopartículas na matriz de ML33.

4.1.1 Análise da influência do solvente

Na Figura 17 é apresentado uma fotografia das soluções logo após o fim da reação. Visualmente é possível perceber que a solução com o Solvente DMF apresentou uma coloração mais intensa que as demais soluções. Além disso, no fundo dos frascos do DBE e Tolueno é visível a formação de precipitado, indicando uma instabilidade e formação de fases no meio.

Figura 17: Síntese das nanopartículas de prata nos solventes DMF, DBE e Tolueno.



A técnica Espectrofotometria de UV-Vis foi realizada para caracterização óptica das amostras e, por meio do pico de absorbância em torno de 400 nm, foi possível determinar qual solvente proporcionou a maior absorbância, bem como, foi possível analisar a estabilidade da reação após um dia (24h) e sete dias (168h) de armazenagem. Devido à alta concentração na solução de DMF, foi necessário a diluição em 10 vezes da alíquota para realizar a leitura da absorbância da solução, as soluções de DBE e Tolueno foram lidas sem necessidade de diluição do sistema. Na Figura 18, 19 e 20 são apresentados os resultados da caracterização por UV-Vis para o Tolueno, DBE e DMF, respectivamente.

Figura 18: (A) Aspecto visual da amostra sintetizada com o solvente Tolueno nos tempos 0h e 24h, (B) Espectro UV-Vis da amostra sintetizada com Tolueno nos tempos 0h e 24h.

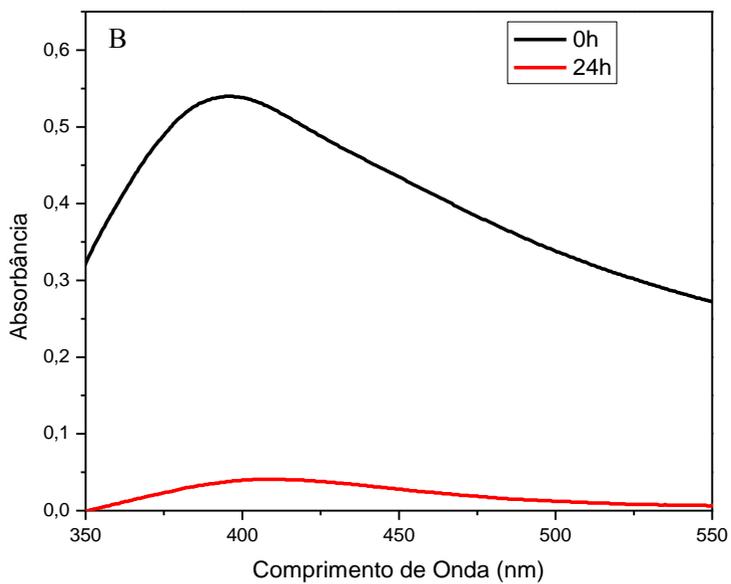
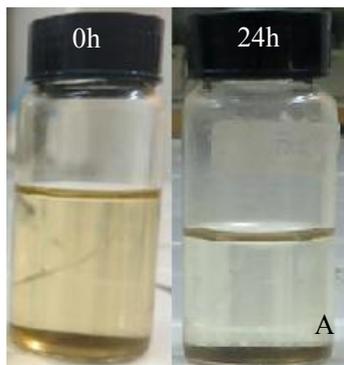


Figura 19: (A) Aspecto visual da amostra sintetizada com o solvente DBE nos tempos 0h, 24h e 168h, (B) Espectro UV-Vis da amostra sintetizada com DBE nos tempos 0h, 24h e 168h.

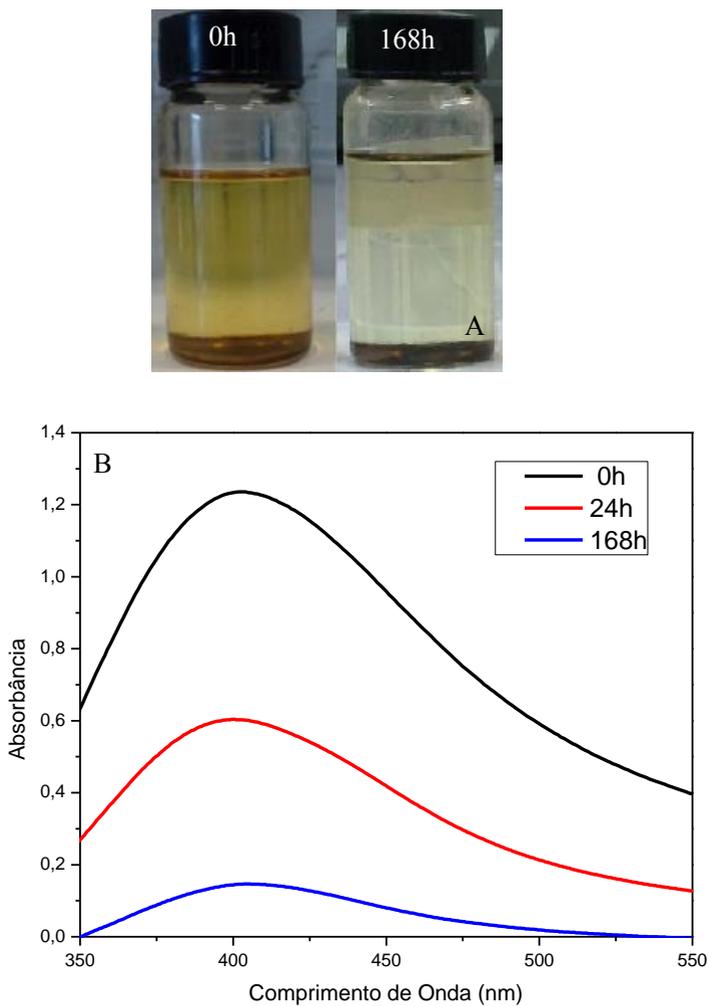
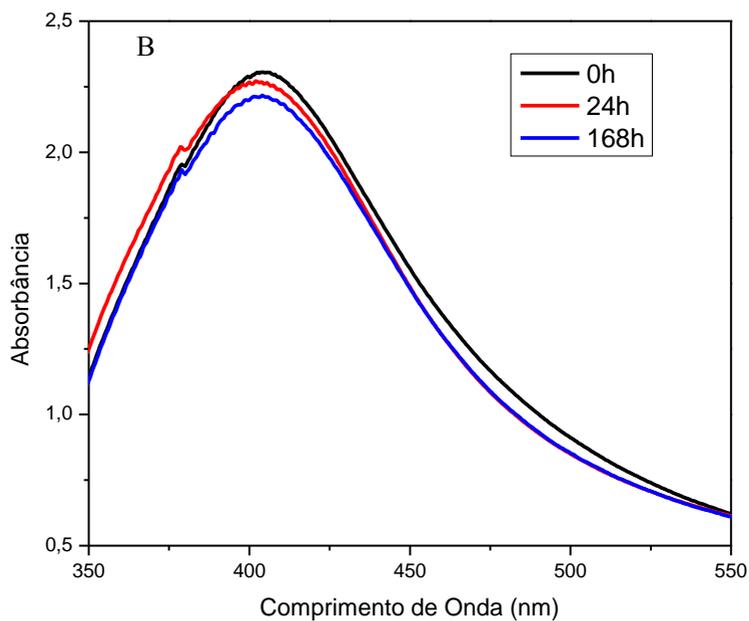
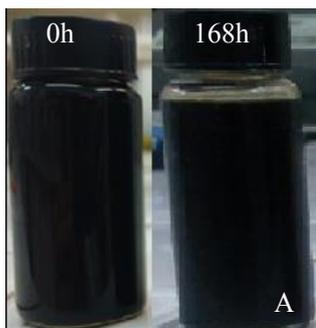


Figura 20: (A) Aspecto visual da amostra sintetizada com o solvente DMF nos tempos 0h, 24h e 168h, (B) Espectro UV-Vis da amostra sintetizada com DMF nos tempos 0h, 24h, 24h.



A amostra de DMF alcançou uma absorvância mais acentuada quando comparado com os outros solventes (mesmo estando 10X mais diluída que as outras amostras), sugerindo que o mesmo é capaz de produzir um meio mais propício para a formação de nanopartículas, além de ser o único solvente capaz de proporcionar uma estabilidade após 168h da síntese.

Conforme mencionado no estudo apresentado por Pastoriza-Santos; Liz-Marzán, (1999), além de solvente, o DMF também pode atuar como agente redutor do nitrato de prata, promovendo a síntese das nanopartículas. Dessa forma, como o solvente e o oligossilazano atuam no mecanismo de formação das nanopartículas, ocorre uma potencialização na formação dessas e um aumento da concentração devido a maior interação dos compostos. Todavia, Tolueno e DBE não possuem a capacidade de sintetizar nanopartículas de prata, portanto, após a adição do polímero, valores de absorvância menores foram observados, indicando uma concentração baixa de nanopartículas de prata.

O fato do DMF ser capaz de reduzir o precursor metálico é fundamental para produzir uma maior concentração de nanopartículas de prata que nos demais solventes testados. Baseado na teoria de Watzky e Finke, (1997), o precursor metálico é primeiramente reduzido pelo solvente DMF e inicia a formação de *nanoclusters* que posteriormente sofrem o efeito denominado de cinética de autocatálise, onde os nanoclusters formados interagem com o precursor metálico. Nesse momento o ML33 é adicionado e passa a agir também como um agente redutor do excesso do precursor metálico que se encontra na reação, produzindo uma quantidade maior de nanoclusters e a reação ocorre de forma acelerada.

Khan et al. (2011) em seus estudos comentam que o efeito das propriedades do solvente como constante dielétrica, pontes de hidrogênio, ponto de ebulição e polaridade afetam a adsorção de nucleófilos na superfície das nanopartículas de prata e, que tais propriedades governam a morfologia e a estabilidade da nanopartículas. Conforme estudo, quanto menor o valor da constante dielétrica e polaridade do solvente, mais adsorvidos esses se encontram na superfície durante a etapa de formação dos núcleos de Ag^0 , resultando na diminuição da absorvância. Os resultados deste trabalho estão, portanto, de acordo com Khan et al. (2011), pois quanto menor a polaridade do solvente (DMF>DBE>Tolueno), menor os valores máximos de absorvância.

Dessa forma, outro ponto que pode ser observado nesse experimento é a influência da polaridade do solvente na estabilidade da reação. Os solventes polares (DMF e DBE) conferiram uma maior estabilidade das nanopartículas, sendo que o DMF se apresentou estável mesmo após uma semana do fim da reação (168h). O DBE apresentou uma estabilidade menor que o DMF, provavelmente devido ao seu menor valor de polaridade. Mesmo assim, ambos resultados foram maiores que o solvente apolar Tolueno, o qual após um dia de armazenagem apresentou total precipitação das nanopartículas (Figura 18A), revelando a grande influência da polaridade do solvente na estabilidade das nanopartículas conforme estudo de Khan et al. (2011). Os resultados obtidos estão também de acordo com o estudo de Bakumov et al.(2008), no qual houve a agregação de nanopartículas de prata induzida por polissilazano na presença do solvente apolar Tolueno, produzindo uma coagulação irreversível. Dessa maneira, observa-se que dependendo do tipo de solvente utilizado, ele influencia diretamente na formação e na estabilidade das nanopartículas.

4.1.2 Avaliação da influência da razão $\text{AgNO}_3/\text{ML33}$

O planejamento central composto foi realizado com o objetivo de obter as melhores condições de síntese das nanopartículas e observar os principais efeitos das variáveis independentes pela variável resposta. Na Tabela 6 são apresentados os ensaios realizados para os diferentes valores de massa de AgNO_3 e de ML33 para as condições de síntese das nanopartículas testadas no planejamento composto central (CCD). Também estão apresentadas as variáveis codificadas e reais, assim como os resultados de absorvância obtidos e o desvio padrão.

Tabela 6: Resultado das absorvâncias geradas em cada ensaio do planejamento.

	Massa AgNO_3	Massa ML33	Absorvância $\pm \sigma$
Ensaio 1	0,01 (-1)	1,0 (-1)	2,27 \pm 0,140
Ensaio 2	0,01 (-1)	2,0 (+1)	2,14 \pm 0,022
Ensaio 3	0,03 (+1)	1,0 (-1)	1,20 \pm 0,017
Ensaio4	0,03 (+1)	2,0 (+1)	1,75 \pm 0,022
Ensaio5	0,005 (-1,414)	1,5 (0)	2,08 \pm 0,023
Ensaio 6	0,034 (1,414)	1,5 (0)	1,67 \pm 0,013
Ensaio7	0,02(0)	0,79 (-1,414)	1,57 \pm 0,014
Ensaio8	0,02(0)	2,21 (1,414)	1,73 \pm 0,064
Ensaio9	0,02 (0)	1,5 (0)	2,18 \pm 0,005
Ensaio10	0,02 (0)	1,5 (0)	2,16 \pm 0,027

Observa-se na Tabela 6 que fixando a massa de AgNO_3 (ensaio 3 e 4, 7 e 8) e variando a massa de ML33 do nível -1 para +1 ocorre um leve aumento no valor da absorbância, com exceção dos ensaios 1 e 2 que apresentam comportamento oposto. No entanto, quando foi fixado a massa do ML33 (ensaio 1 e 3, 2 e 4, 5 e 6) observa-se que o aumento da massa do AgNO_3 do nível -1 para +1 ocorre uma diminuição da absorbância. Esses resultados indicam que a massa de ML33 possui um efeito positivo no aumento de concentração de nanopartículas no meio, enquanto a massa de AgNO_3 possui efeito negativo. Os espectros gerados a partir da análise UV-Vis dos ensaios da Tabela 6, encontram-se no Apêndice A.

A partir dos resultados obtidos na análise de variância Tabela 7, é possível a validação do modelo devido o $F_{\text{calculado}}$ (9,17) ser maior que o F_{tabelado} (6,256), com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,90.

Tabela 7: Análise da variância ANOVA para a variável absorbância.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor $F_{\text{calculado}}$
Regressão	0,89	5	0,18	9,17
Resíduo	0,08	4	0,02	
Total	0,97	9		
F tab (5,4)	6,256			
R^2	0,90093			

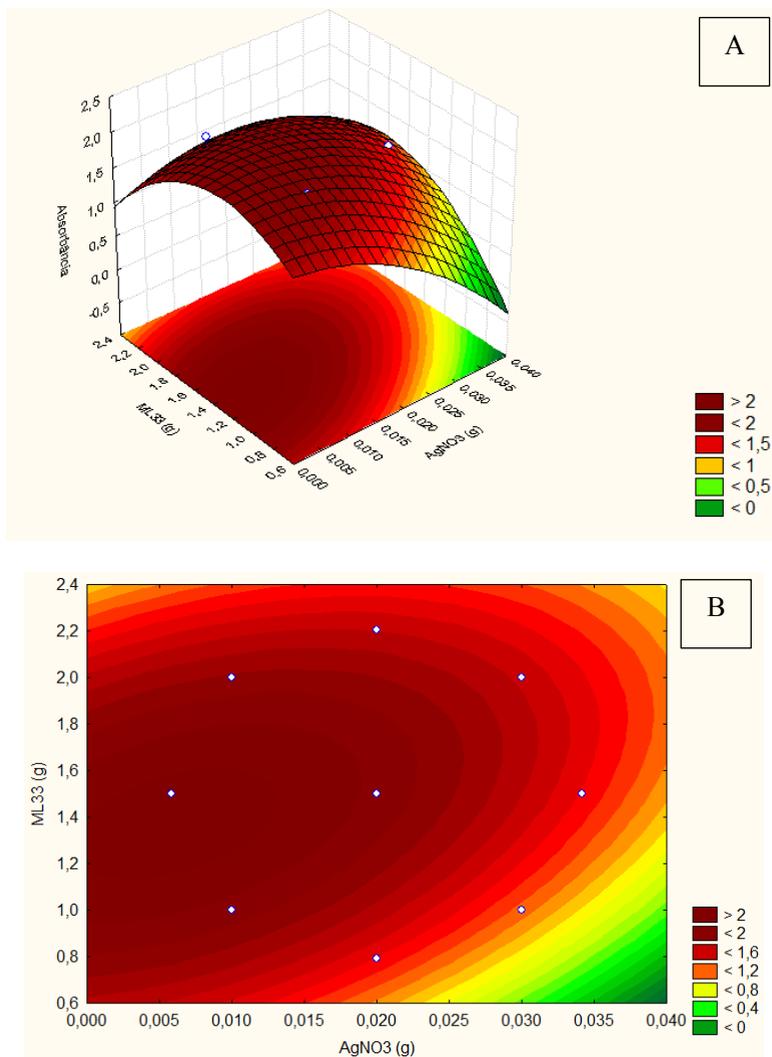
$F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$.

Os dados permitem a apresentação do modelo matemático (equação 5) e a construção da superfície de resposta e a curva de contorno (Figura 21).

$$y = 2,1720 - 0,251169X_1 - 0,115688X_1^2 + 0,068586X_2 - 0,235688X_2^2 + 0,138250X_1X_2 \quad \text{Equação 5}$$

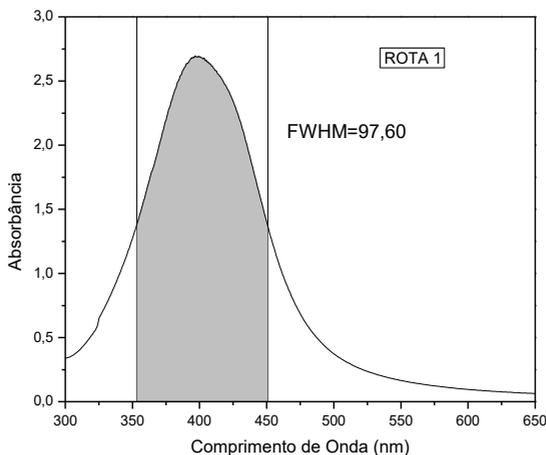
A máxima absorbância a partir do modelo matemático (equação 5) foi obtida nos níveis -1,211 para a massa de AgNO_3 e -0,209 para massa de ML33. O que corresponde a valores reais de 0,00789g de AgNO_3 e 1,395 g de ML33, os quais também pode ser visualizado pela superfície de resposta e curva de contorno (Figura 21).

Figura 21: Superfície de Resposta (A) e Curva de nível (B) referente aos valores de absorbância



Com base nos resultados obtidos, realizou-se um novo ensaio com o ponto ótimo, para confirmar as variáveis otimizadas. A caracterização dos resultados foi realizada por UV-visível e estão apresentados na figura 22. Essa condição foi utilizada nos ensaios da seção 4.2.

Figura 22: Espectro UV-vis da reação sintetizada via Rota 1 na melhor condição.



4.1.3 Caracterização da rota 1 pela análise TEM

Com o intuito de analisar as soluções de DBE e DMF por meio do Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM), um novo ensaio foi proposto utilizando esses dois solventes com a melhor razão $\text{AgNO}_3/\text{ML33}$ estabelecida. Em relação ao solvente Tolueno, devido à baixa concentração de nanopartículas de prata detectada e a dificuldade da realização do TEM, optou-se por não dar sequência as análises com esse Solvente.

Na figura 23 são apresentadas as imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM). Como é possível observar as nanopartículas de ambas as soluções apresentaram forma esférica, característico da região do comprimento de onda máximo de 400nm (espectros item 4.1.1), conforme evidenciado por Seyed-Razavi; Snook; Barnard, (2010) e representado na figura 24.

Figura 23: Imagem TEM da reação sintetizada com DMF (A) e sintetizada com DBE (B).

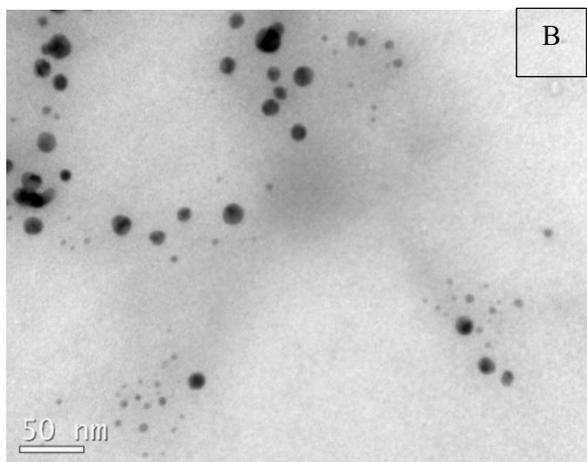
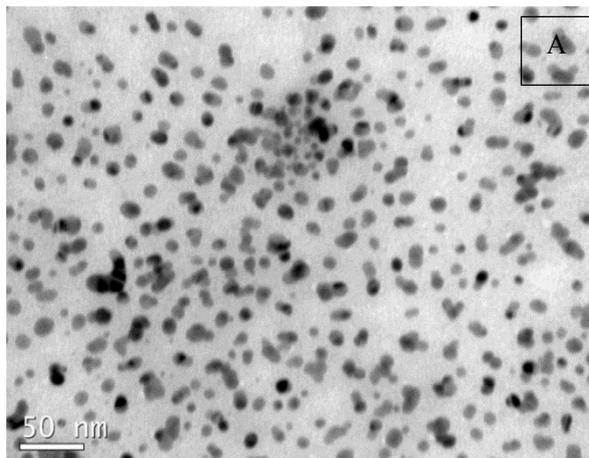
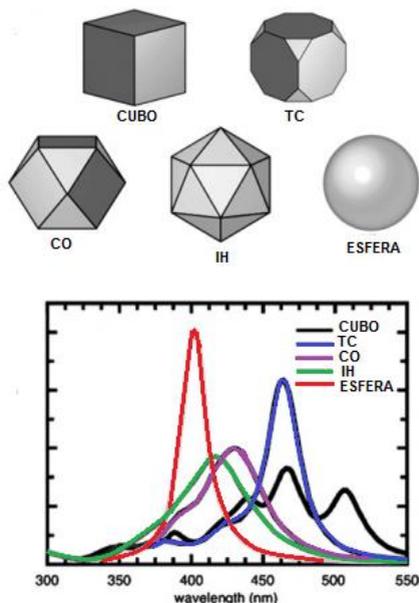


Figura 24: Formato das nanopartículas associado ao espectrofotômetro UV-vis. Cubo, Cubo Truncado (TC), Octaedro Cúbico (CO), Icosaedro IH, Esfera.



Fonte: Adaptada de Seyed-Razavi; Snook; Barnard, (2010)

Na Figura 25 estão os resultados referentes a distribuição do tamanho das nanopartículas e na Tabela 8 foram calculados o diâmetro médio (D_{pn}), o diâmetro volumétrico (D_{pw}) e o índice de polidispersão (PDI), conforme equações 2-4. A sonicação com o solvente DMF (7,98 nm) produziu nanopartículas esféricas com diâmetro médio menor que a reação sonicada com o solvente DBE (11,77nm). Bem como, o índice de polidispersão para o DMF (1,25) foi menor que para o DBE (1,33), indicando uma distribuição mais estreita e unimodal dos tamanhos das nanopartículas em DMF. Esses resultados comprovam que o DMF, entre os solventes estudados, apresenta-se como o melhor solvente para a síntese pretendida.

Figura 25: Distribuição do tamanho da nanopartícula reação com DMF (A) e reação com DBE.

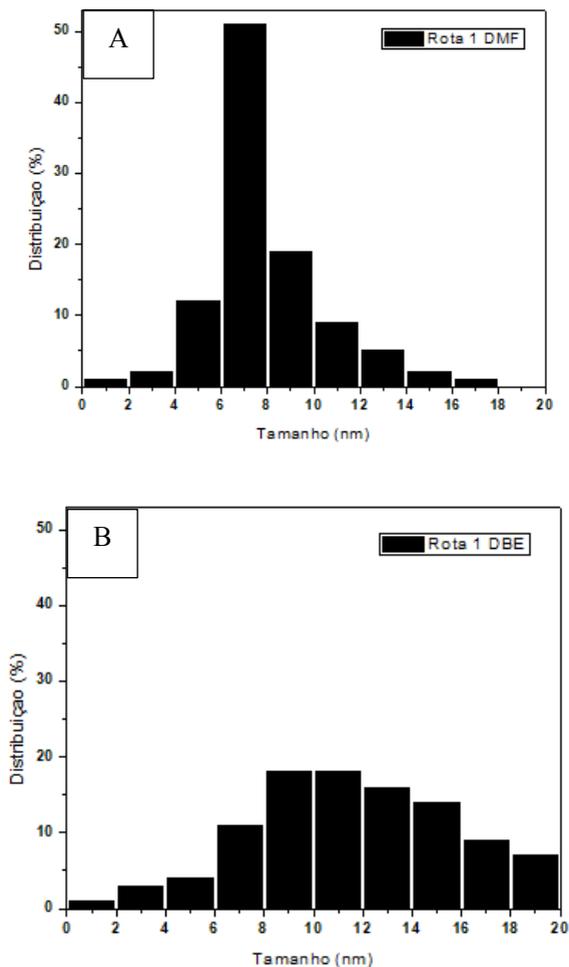


Tabela 8: Média dos tamanhos e valores de PDI.

	D_{pn}^*	σ	D_{pv}^*	PDI
Sonicação DMF	7,98	$\pm 2,8$	10,00	1,25
Sonicação DBE	11,77	$\pm 4,3$	15,66	1,33

*Relativo a contagem de pelo menos 200 partículas.

Outro ponto importante que pode ser observado a partir das figuras 23 está relacionado ao ML33 agir como agente redutor do precursor metálico. O solvente DBE não possui ação redutora, ao contrário do DMF, que é conhecido na literatura também como agente redutor da prata (PASTORIZA-SANTOS; LIZ-MARZÁN, 1999). Porém, tanto na reação envolvendo o DBE quanto a reação envolvendo o DMF ocorreu a formação de nanopartículas, fator esse atribuído a ação de agente redutor ML33. A ação do ML33 com o DMF somente potencializou a formação de nanopartículas e esse efeito foi estudado posteriormente no item 4.2.2 referente a nucleação.

4.2 SÍNTESE VIA ROTA 2

O objetivo desse conjunto de experimentos foi dar continuidade a análise e influência dos parâmetros na formação das nanopartículas. Nesse capítulo, uma nova rota de síntese foi proposta a fim de se obter uma atmosfera com total controle da umidade e da temperatura de síntese. Assim, foi possível estudar a influência da temperatura na formação das nanopartículas, bem como, avaliar a nucleação do meio, uma vez que, a síntese com temperatura controlada ocorre de forma mais lenta que o meio sonificado, permitindo que fosse retirado pontos ao longo da reação. O material sintetizado foi caracterizado por Espectrofotômetro UV-Vis e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

4.2.1 Influência da temperatura

Os resultados da análise UV-Vis estão apresentados na Figura 26 e resumidos na Tabela 9, todas as amostras foram inicialmente diluídas para que pudesse ser realizada a leitura. Vale ressaltar que para a reação realizada à 30°C foi observado que com poucos minutos de reação houve a formação de aglomerados e as partículas precipitaram. Com relação as outras reações, é possível observar que há um deslocamento do pico levando a um aumento no valor do comprimento de onda da absorbância máxima. De acordo com o proposto por Stamplescoskie et al. (2015), o aumento do valor do comprimento de onda com deslocamento do pico caracteriza um aumento no tamanho da nanopartícula, posteriormente comprovado pela análise de TEM. Portanto, quanto maior a temperatura, maior o tamanho da nanopartícula.

Tabela 9: Comparativo dos valores de FWHM, comprimento de onda e absorbância máxima entre sínteses realizadas em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	FWHM	Comprimento de Onda (nm)	Absorbância máxima
30	-	-	-
50	122,70	398	2,07
70	115,0	405	2,48
100	184,3	417	2,05

*Não houve formação de nanopartículas.

Pastoriza-Santos; Liz-Marzán, (1999) relatam com base em seus estudos que o aumento da temperatura promove a formação mais rápida de nanopartículas. Assim, considerando o mesmo intervalo de tempo, o aumento na concentração está diretamente relacionado ao aumento da temperatura. Estando de acordo com o resultado obtido nesse estudo ao comparar o gráfico A (50°C) com o gráfico B (70°C) da Figura 26.

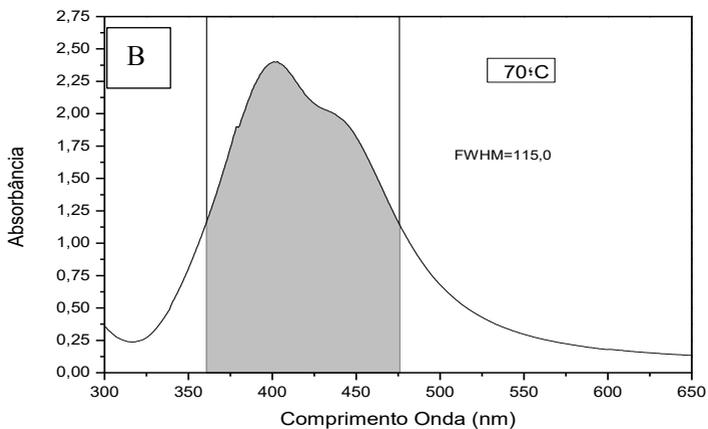
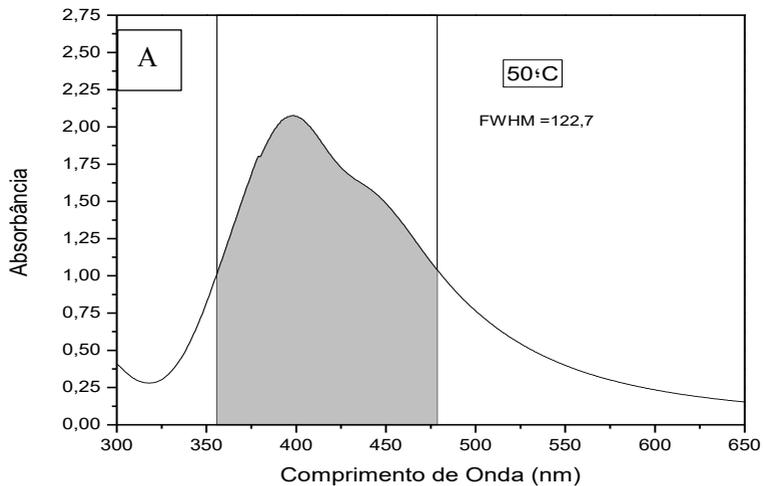
Além disso, pode ser observado na Figura 26 que há um espalhamento do pico de absorvância na região do comprimento de onda de 450nm conforme ocorre o aumento da temperatura. A região de 450nm é característica das nanopartículas formadas pela redução do DMF no sistema apresentado nesse trabalho, conforme evidenciado na Figura 29. Dessa forma, com o aumento de temperatura o DMF intensifica a formação de nanopartículas (PASTORIZA-SANTOS; LIZ-MARZÁN, 1999) e, conseqüentemente, ocorre o aumento do pico de absorvância na região de 450nm.

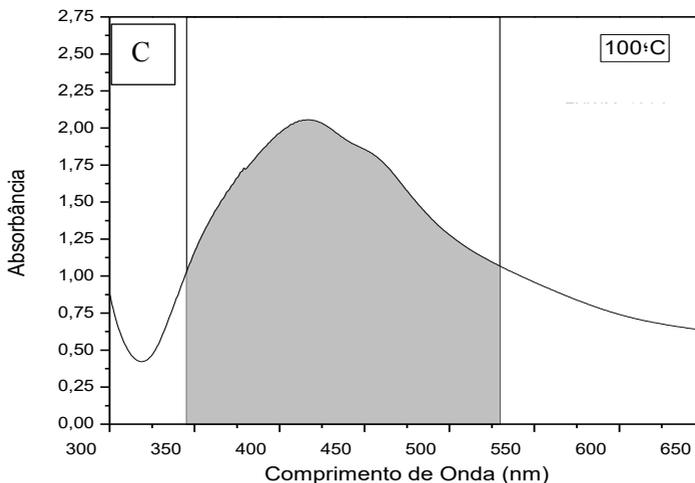
Pastoriza-Santos; Liz-Marzán, (1999) observaram que em 100°C o DMF intensifica o poder de redução e, conseqüentemente, acaba sintetizando mais partículas do precursor metálico. Como a metodologia aplicada na Rota 2 consiste em primeiro adicionar o DMF com o AgNO_3 e somente após a diluição do sal e início da redução do DMF adicionar o ML33. Acredita-se que o aumento da temperatura até 100°C beneficie a interação DMF/ AgNO_3 e que ao adicionar o ML33 na solução, tenha menos precursor metálico para ser sintetizado, diminuindo o pico de absorção característico do ML33 nessa temperatura (400nm).

O efeito do ML33 como agente redutor é muito mais intenso que o efeito do DMF. Assim, o aumento da temperatura beneficia o sistema como um todo para formação das nanopartículas. Porém em 100°C, o AgNO_3 passa a ser o agente limitante da reação e como a maior parte do sal foi reduzida pelo DMF o pico de absorvância diminui

(Figura 26C) em comparação com a reação conduzida a 70°C (Figura 26B), ocorrendo também o deslocamento do mesmo para a região de 450nm.

Figura 26: Gráficos UV-Vis das reações sintetizadas nas temperaturas: A)50°C, B)70°C, C)100°C





Baseado no resultado do UV-vis, acredita-se que seja necessário iniciar a reação com uma certa temperatura. Diferente da sonicação (ROTA 1) que permite uma homogeneização da solução de forma mais intensa, a ROTA 2 necessita uma temperatura inicial que promova a agitação molecular do meio e sua homogeneização, permitindo que o polímero chegue a nanopartícula para promover a estabilidade estérica, caso contrário, ocorre a precipitação.

Nas Figuras 27 e 28 são apresentados os resultados obtidos no Microscópio Eletrônico de Transmissão. Conforme é possível observar pela distribuição do tamanho das nanopartículas, a reação a 70° produziu em torno de 42% das nanopartículas com tamanho menor do que 10nm, enquanto a reação de 100°C produziu apenas 10% das nanopartículas com tamanho inferior a 10nm.

Figura 27: Imagem TEM da síntese a 70°C (A) e 100°C (B)

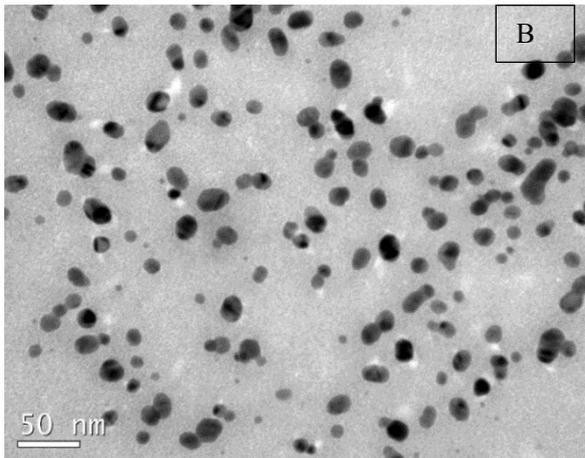
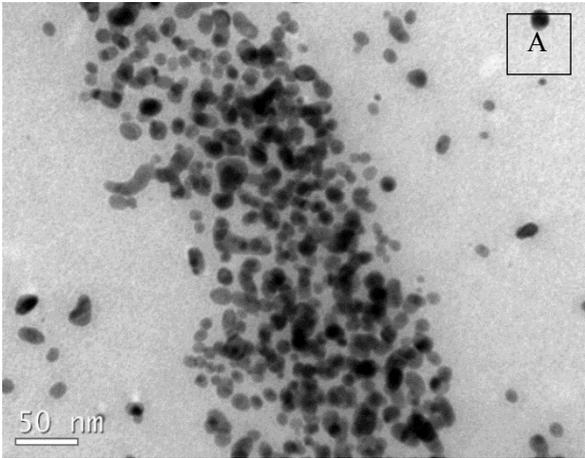
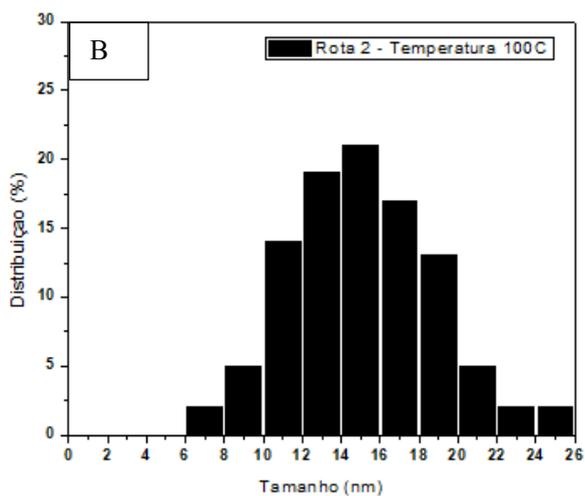
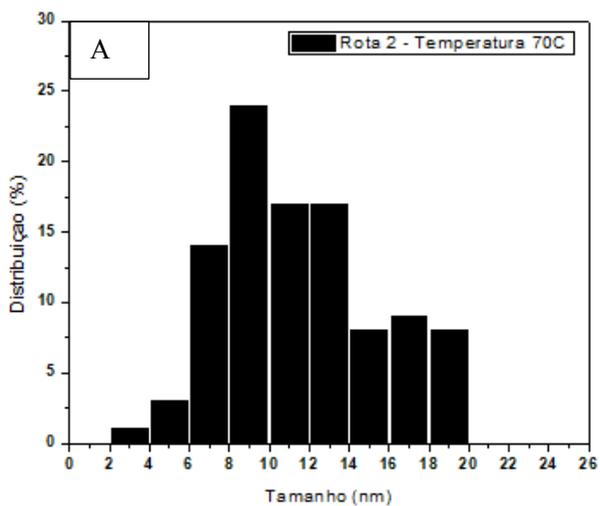


Figura 28: Distribuição do tamanho das nanopartículas da síntese a 70°C (A) e 100°C(B).



Na tabela 10 estão apresentados os calculados do diâmetro médio (D_{pn}), do diâmetro volumétrico (D_{pv}) e do índice de polidispersão (PDI) conforme equações 2-4.

Tabela 10: Média dos tamanhos de partículas e valores de PDI obtidos em duas temperaturas de síntese.

Temperatura	D_{pn} *	σ	D_{pv} *	PDI
70°C	11,65	$\pm 3,9$	15,22	1,30
100°C	15,35	$\pm 3,7$	20,65	1,35

*Relativo a contagem de pelo menos 200 partículas.

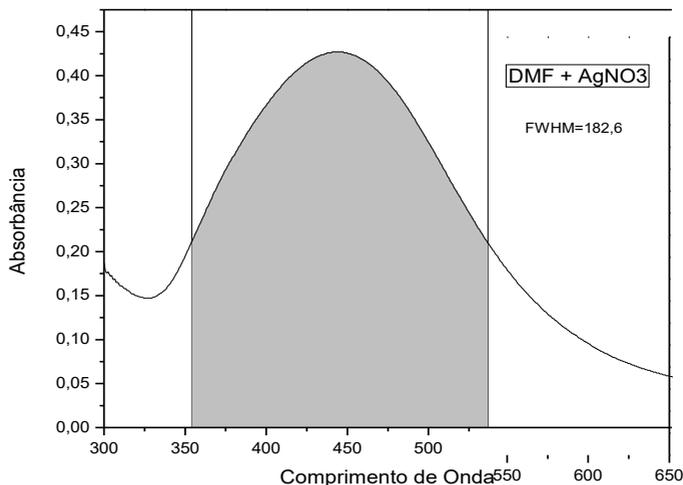
O resultado obtido está de acordo com Bakumov et al., (2008) e Pastoriza-Santos; Liz-Marzán, (1999), pois quanto menor a temperatura, menor o tamanho devido a fase de crescimento ocorrer de forma mais lenta e controlada. Por outro lado, considerando o mesmo intervalo de tempo, o efeito do aumento da temperatura, aumenta a concentração de nanopartículas no meio. Portanto, nesse trabalho a temperatura ideal encontrada foi de 70°C.

4.2.2 Nucleação das nanopartículas de prata

A fim de entender a nucleação das nanopartículas de prata no sistema, realizou-se um estudo cinético por espectroscopia de UV-Vis. A condição utilizada para o teste foi a condição otimizada de solvente, temperatura e massa dos reagentes conforme experimentos anteriores.

Conforme descrito na Rota 2, a primeira parte da reação inicia-se com a mistura do solvente DMF com o precursor metálico, os quais são deixados em contato por um tempo de aproximadamente 10 min sob agitação constante. O tempo de contato foi estipulado baseado no estudo de Pastoriza-Santos; Liz-Marzán, (1999), bem como, esse foi o tempo necessário para que fosse evidenciado alteração na coloração da reação para amarelo claro, indicando o início do processo de redução da prata, com a formação dos núcleos, nanoclusters e uma quantidade baixa de nanopartículas. A absorbância inicial prévia a adição do polímero ML33 está representada na Figura 29.

Figura 29: Gráfico UV-Vis da reação de DMF com AgNO_3



A interação do ML33 e do DMF na solução, leva a formação de uma maior concentração de nAg, pois auxilia no consumo do precursor. Além disso, como no meio já se encontram núcleos de prata e *nanoclusters*, ocorre uma reação autocatalítica e o consumo do precursor metálico de forma muito rápida. Em menos de 15 minutos a reação atinge o ponto máximo de absorbância. Vale lembrar que a leitura da absorbância após a adição do ML33 ocorre por meio da diluição de 10X da alíquota inicial.

Outro ponto importante é que a adição do polímero promove a estabilização estérica das nanopartículas, através da adsorção do mesmo na superfície da partícula, impedindo seu crescimento. (FELDHEIN, D. L.; FOSS, 2002)

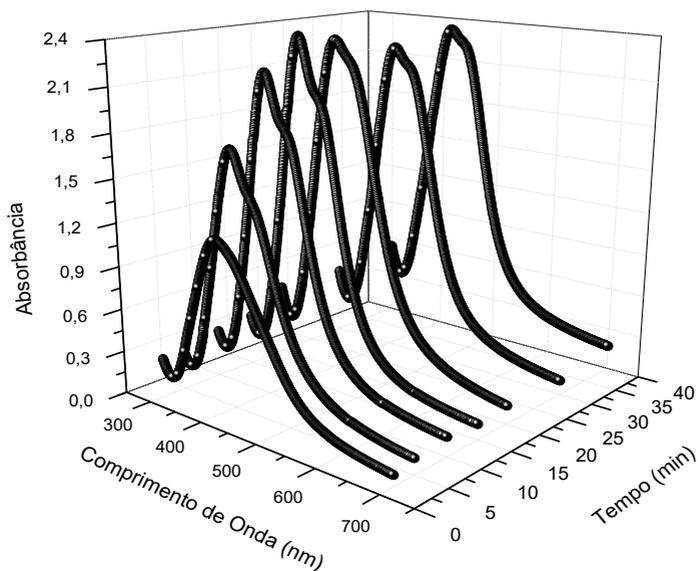
O rápido crescimento do valor da absorbância pode ser evidenciado na Figura 30 e na Tabela 11, na qual foi representado apenas alguns dos pontos relatados na metodologia. Os demais valores de absorbância estão presentes na Figura 31. O ponto situado no valor de 0 minutos na Figura 30 é anterior a adição do ML33 (sem diluição da alíquota – Figura 29) e os pontos seguintes (2,5,10,15,20,30min) são após a adição do ML33 (com diluição da alíquota em 10X). Como pode ser observado, ocorre um aumento rápido da absorbância tão logo é

adicionado o ML33, bem como uma diminuição nos valores de FWHM (182,6 para 147,37) e no valor do comprimento de onda na absorbância máxima (447 nm para 412 nm), indicando respectivamente, uma redução na polidispersidade da nanopartícula e no tamanho da mesma. Após 15 minutos de reação, a absorbância máxima é atingida e reação permanece estável.

Tabela 11: Valores de FWHM, absorbância máxima e comprimento de onda de alguns dos pontos obtidos durante o acompanhamento da nucleação.

Tempo (min)	FWHM	Absorbância máxima	Comprimento de Onda (nm)
0 (sem ML33)	182,60	0,43	447
2	147,37	1,21	412
5	145,83	1,74	412
10	128,32	2,20	409
15	117,28	2,35	408
20	123,21	2,24	409
30	121,61	2,32	409

Figura 30: Gráfico UV-Vis da nucleação das nanopartículas de prata.



Na literatura diferentes mecanismos de formação das nAg são propostos, como os de Finke e LaMer já abordados. Entretanto, a cinética de nucleação na síntese desse trabalho não seguiu nem o modelo de Finke (perfil sigmoidal), nem o modelo de LaMer, ambos apresentados anteriormente na Figura 11. O modelo de Finke propunha uma etapa de nucleação lenta, seguida de uma etapa de crescimento autocatalítico, e o modelo de LaMer propunha uma etapa de nucleação rápida, seguida de uma etapa de crescimento lenta, levando a uma maior monodispersidade das nAg. (LAMER; DINEGAR, 1950; WATZKY; FINKE, 1997)

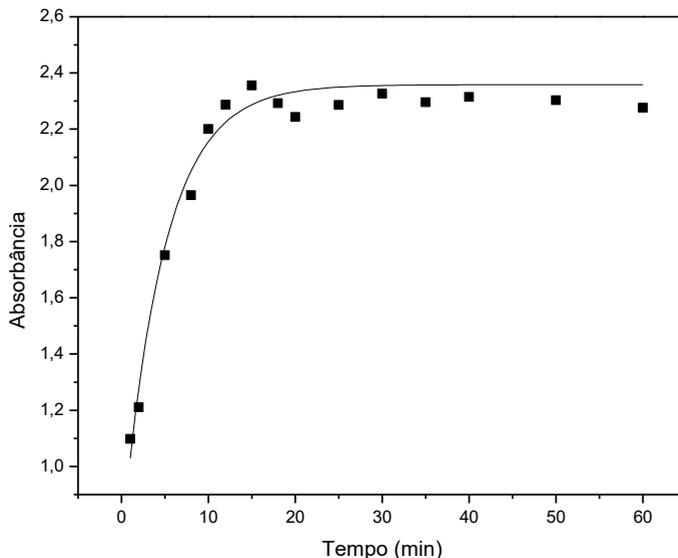
Signori (2010) observou em seu trabalho que os perfis cinéticos das reações com nanopartículas também não seguiram os modelos propostos por Finke e LaMer, as cinéticas no estudo em questão apresentaram perfil de primeira-ordem. Como pode ser observado na Figura 31, a cinética nesse trabalho apresentou um perfil de pseudo primeira-ordem, descrita na equação 6. Esse perfil indica que a formação das nanopartículas ocorre em uma única fase (SIGNORE, 2010). Skrdla et al. (2007) propôs que esse tipo de mecanismo na formação de nanopartículas pode ser atribuído a possibilidade de dispersão da barreira de energia de ativação do processo, não apresentando a etapa lenta de nucleação conforme mecanismo de Finke.

Dessa forma, a cinética da nucleação das nanopartículas foi ajustada à uma equação de primeira ordem. A partir dos valores de absorção em 409 nm pelo tempo (Figura 31), o modelo da reação foi obtido conforme equação 6, com R^2 de 0,97134.

$$A_t = A_0 - A_0 e^{-k_{obs}t} \quad \text{Equação 6}$$

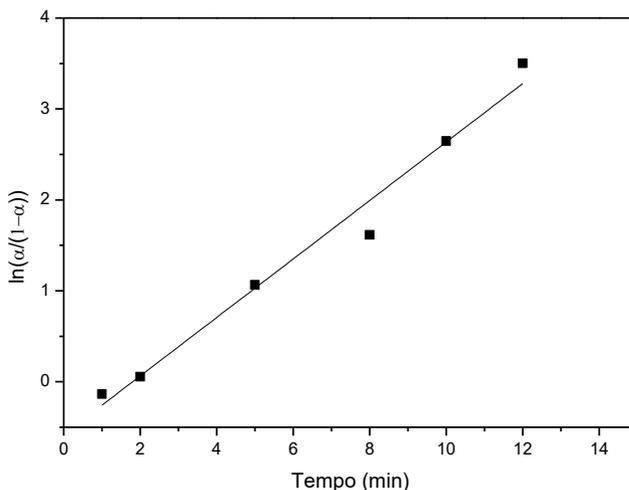
Onde: A_t é a absorção no tempo t ; A_0 é a absorção no final da reação; t é o tempo; k_{obs} é a constante cinética observada (CAI; CHEN; ZHOU, 2004).

Figura 31: Gráfico da absorvância em relação ao tempo.



Em reações de autocatálise, um gráfico de $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ em função do tempo (Figura 32) se comporta de forma linear (HUANG; MILLS; HAJEK, 1993). De acordo com os resultados obtidos, nas condições de síntese realizada, a nucleação das nanopartículas segue uma via de reação autocatalítica até o tempo de 15 minutos. Reações autocatalíticas envolvem a nucleação e o crescimento simultâneo das nanopartículas, bem como, devido a reação ser muito rápida e as duas etapas ocorrerem de forma simultânea, o tamanho das partículas variam muito, aumentando o índice de polidispersão e a largura a meia altura (FWHM) nesse tipo de reação (VISWANATHA; SARMA, 2007).

Figura 32: Gráfico de $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ em função do tempo; α é razão entre absorção no instante t com a absorção no final da reação. $R^2=0,95505$.



4.3 APLICAÇÃO DO MATERIAL COMO REVESTIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA.

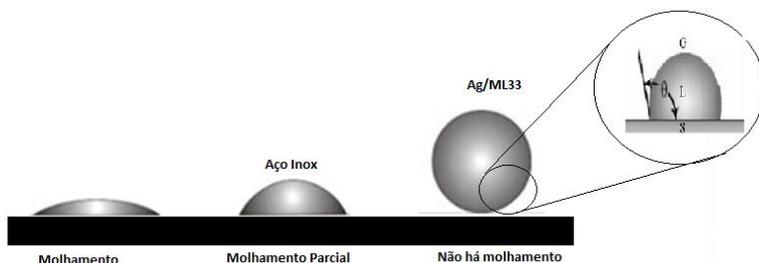
O objetivo desse último conjunto de experimentos foi aplicar a solução coloidal nos substratos metálicos para formação do revestimento e testar a adesão e sua atividade bactericida. Para tanto, utilizou-se para a aplicação pelo método do dip-coating a solução de 70°C, posteriormente, analisou-se o revestimento em relação ao ângulo de contato com a água, adesão e o efeito biocida pelo teste do contato direto com as bactérias.

4.3.1 Análise do ângulo de contato

A análise do ângulo de contato fornece informações referentes a hidrofiliidade e hidrofobicidade da superfícies analisada. As que apresentam ângulo de contato com a água menor que 90° são consideradas hidrofílicas e as que possuem ângulo maior que 90° são consideradas hidrofóbicas (JUNG; BHUSHAN, 2006; RIOS et al., 2007).

Os ângulos de contato com água de aço inoxidável puro e revestido com ML33/Ag podem ser visualizados esquematicamente na Figura 33, quanto maior o ângulo de contato mais esférica a gota fica na superfície metálica.

Figura 33: Imagem representativa do ângulo de contato (Gota Sésil)



Fonte: adaptada Coan, 2014

A análise foi realizada em duplicata, com substratos contendo somente o polímero ML33 e com substratos revestidos com o polímero incorporado com as nanopartículas. Os resultados obtidos estão na Tabela 12.

Tabela 12: Valores obtidos da análise do ângulo de contato.

	Aço Inox	ML33	ML33-nAg
Ângulo de contato	$67,82 \pm 0,02^\circ$	$100,42 \pm 0,01^\circ$	$98,01 \pm 0,02^\circ$

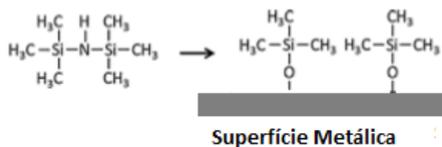
De acordo com a tabela 12 observa-se que o aço inox puro possui um ângulo de contato com a água de $67,82^\circ$, sendo considerado uma superfície hidrofílica. O ângulo de contato dos substratos metálicos varia de acordo com a composição do metal. Andrade et al. (2010) encontraram um valor semelhante (ângulo de contato de $70,77 \pm 7,95$) para esse tipo de metal.

O ângulo de contato com a água do polímero inorgânico ML33 obtido foi de $100,42^\circ$ evidenciando a característica hidrofóbica desse material. Esse resultado está de acordo com o resultado apresentado na literatura para os polissilazanos, como o HTT1800 puro utilizado em revestimentos que apresentou ângulo de contato de 100° (COAN, 2014). Segundo Hurst et al. (2012), a hidrofobicidade dos silanos é proveniente das reticulações formadas durante o processo de secagem

do revestimento que forma uma barreira que evita a penetração da água (HURST et al. 2012; KUNST et al. 2013).

Chen et al., (2009) estudaram a aplicação de uma monocamada do silazano HMDS para reduzir a molhabilidade da superfície. Segundo o estudo as ligações do HMDS com a superfície metálica ocorreram através das pontes de Si-O, conforme mostrado na Figura 34, expondo os grupos CH₃ para a superfície, os quais seriam os responsáveis pela característica da hidrofobicidade dos materiais.

Figura 34: Ligações do HMDS com a superfície por pontes Si-O



Fonte: adaptada Cheng et al, (2009)

No caso dos polissilazanos, são os grupos N-H e Si-H que reagem com os grupos polares do substrato, liberando NH₃(VU, 2008). Como observado, o valor do ângulo de contato do ML33 com nanopartículas de prata incorporadas diminui em relação ao revestimento puro. Dessa forma, acredita-se que a interação com a prata dos grupos N-H e Si-H possa diminuir a quantidade de CH₃ na superfície do revestimento, levando a uma diminuição no valor do ângulo de contato. Bem como, a prata apresenta característica hidrofílica, o que diminuiria o valor da hidrofobicidade do material.

Entretanto, o valor ainda se apresenta muito perto do encontrado para o ML33 puro. Esse resultado é interessante, pois a baixa molhabilidade do revestimento, evidenciada pelos ângulos de contato acima de 90°, é uma característica desejada para filmes protetores anticorrosivos. (YEH et al., 2006; JOTHI; PALANIVELU, 2013).

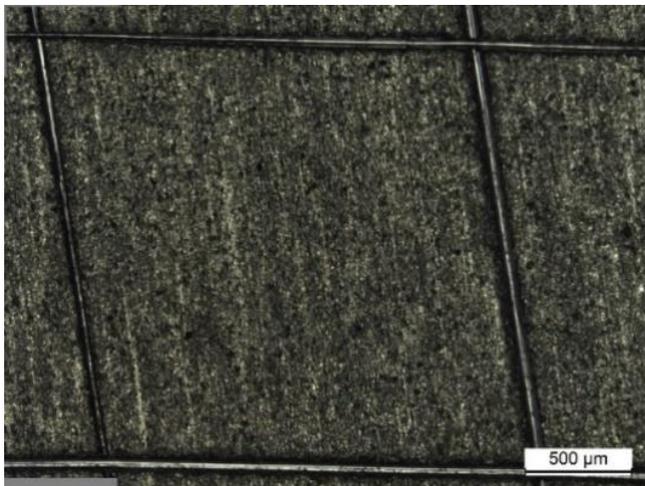
4.3.2 Teste de aderência

Os revestimentos após o teste de aderência podem ser observados na Figura 35 (aço inoxidável 304) sob aumento em microscópio óptico. Com base nas imagens obtidas, nota-se que não houve remoção de partes do revestimento após a remoção da fita adesiva conforme metodologia do teste. Desse modo, os revestimentos podem ser classificados como tipo 5 da classificação indicada na norma ASTM

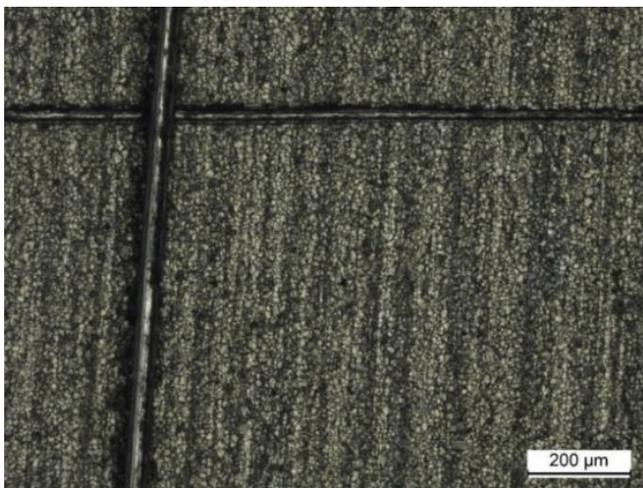
D 3359, para o qual as beiradas dos cortes permanecem e nenhum dos quadrados do corte é arrancado

Figura 35: Placas de aço inoxidável revestidas pelo material ML33_nAg

Aumento de 50x

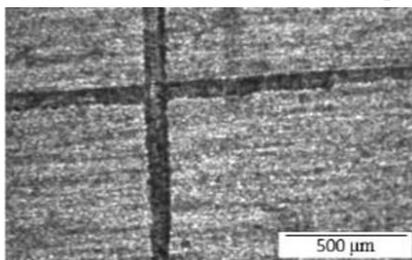


Aumento de 100x



Mallmann, (2016) também relatou em seus estudos a boa aderência do ML33 ao substrato metálico. O material utilizado pelo autor foi o aço inoxidável 304, o mesmo utilizado nesse trabalho, e tanto o revestimento do ML33 (Figura 36) quanto os demais revestimentos realizados com modificações no ML33 foram classificados com conceito 5 segundo a norma ASTM D 3359. Esse resultado comprova que o ML33 possui uma excelente adesão nas placas.

Figura 36: Placa de aço inoxidável revestida por ML33.



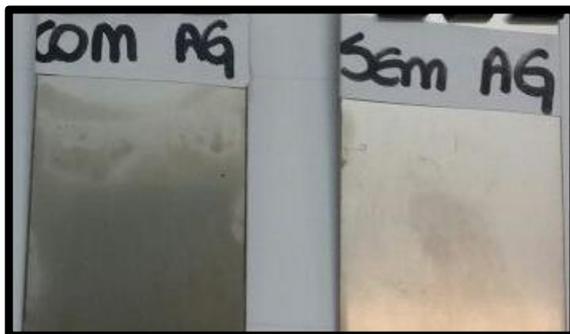
Fonte: Mallmann (2017)

Os resultados da boa adesão dos revestimentos nos substratos metálicos está relacionado com a presença de ligações covalentes $H_3C-O-Si$. Essas ligações, conforme já apresentado no item 4.3.1.1 são originadas pela interação entre as ligações $Si-H$ e $N-H$ com os grupos hidroxila do aço (VU, 2008; AMOUZOU et al., 2014).

Entre a Figura 36 do autor Mallmann referente ao ML33 puro e as imagens da Figura 35 ficou evidente uma alteração na coloração do revestimento. O composto ML33 puro apresentou um tom cinza grafite enquanto o revestimento do ML33 contendo nanopartículas de prata apresentou um tom dourado. Essa alteração na coloração pode ser atribuída as partículas de prata devido a sua cor característica tender ao amarelo nas dimensões nanométricas.

Em uma visão macroscópica também é possível notar a diferença entre o revestimento de ML33_nAg e o ML33 puro, conforme evidenciado na Figura 37. A placa contendo a prata apresenta um tom escuro puxando para o dourado, enquanto o revestimento sem a Prata mantém a coloração do aço inoxidável.

Figura 37: Placas de aço inox com revestimentos aplicados pelo método Dip-Coating.



4.1.1 Avaliação da atividade antibacteriana

Os revestimentos contendo o composto ML33_nAg apresentaram efeito atividade biocida sobre as bactérias avaliadas (*S. aureus* e *E. coli*) nas condições utilizadas. A análise foi realizada em triplicata e não foi constatado o crescimento de colônias nem da bactéria *E. Coli* nem da bactéria *S. aureus* nas placas que tiveram contato com as nanopartículas após 6 horas.

Nas Figuras 39 e 40 é possível observar o crescimento das culturas de *S. aureus* e *E. coli* após 4 horas de contato com os substratos metálicos revestidos com ML33 e os substratos metálicos revestidos com nanopartículas de prata incorporadas ao ML33. Como é possível observar, o crescimento de bactérias nas regiões que tiveram contato com os substratos metálicos contendo a prata foi extremamente baixo ao ser comparado com a os substratos revestidos apenas com ML33, os quais não impediram o crescimento das bactérias. Com 4 horas de contato com as regiões contendo as nanopartículas ocorreu inibição do crescimento para as duas bactérias avaliadas. As linhas em cada placa (1, 2, 3 e 4) da Figura 39e 40 são as diluições seriadas de respectivamente 10000, 1000, 100 e 10 referentes as concentrações.

Figura 38: Cultura *S. aureus* expostas por 4 horas aos substratos metálicos com revestimento de ML33 puro (A) e ML33_nAg (B).

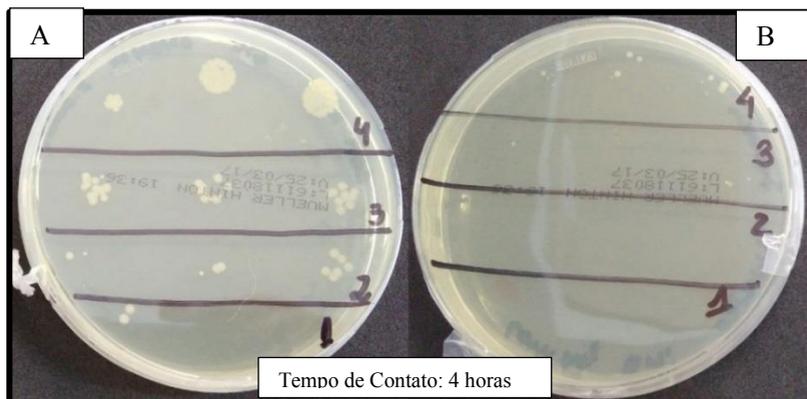
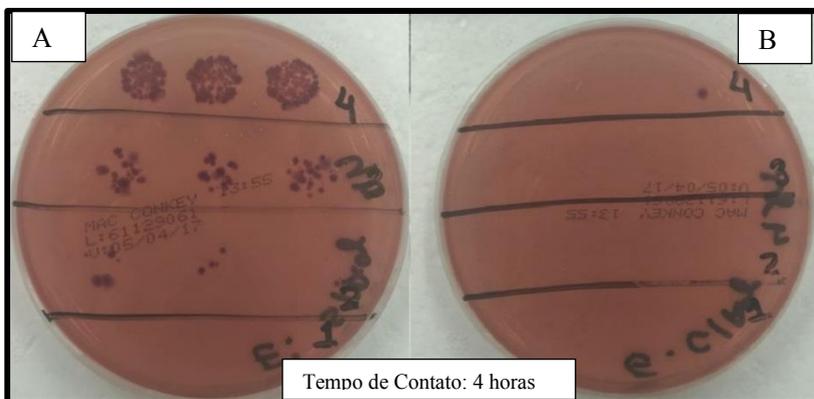


Figura 39: Cultura *E. coli* expostas por 4 horas aos substratos metálicos com revestimento de ML33 puro (A) e ML33_nAg (B)

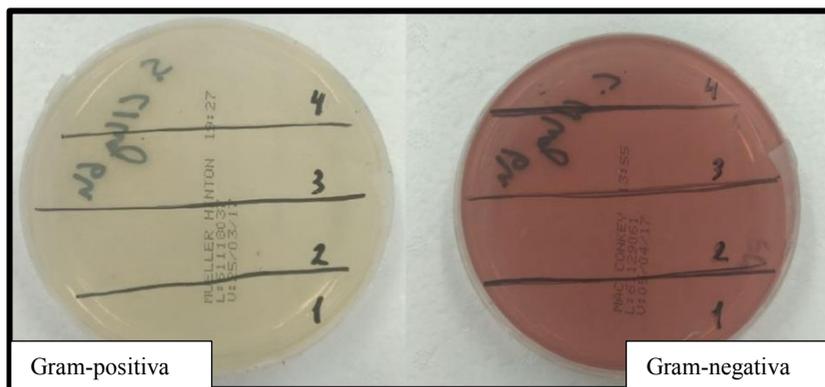


Na literatura, estudos sugerem que o efeito das nanopartículas de prata é mais intenso em bactérias gram-negativas (CHEN et al., 2011; FAYAZ et al., 2010; TAGLIETTI et al., 2012; TAMBOLI; LEE, 2013). No trabalho em questão, no tempo de contato de 4 horas, pode ser evidenciado que o crescimento das colônias de bactérias foi levemente maior na *S. aureus* (gram-positiva) do que na *E. coli* (gram-negativa), ou seja, a prata foi mais intensa nas bactérias gram-negativas. A diferença de sensibilidade das bactérias gram-positivas e gram-negativas é atribuída à

estrutura da parede celular. A parede celular de bactérias gram-negativas é composta de uma camada fina de peptídeoglicano (entre 2 e 3 nm) e de uma camada de lipopolissacarídeo. As bactérias gram-positivas não possuem membrana externa, porém, a parede celular possui uma estrutura mais rígida, dificultando a impregnação das nanopartículas de prata para dentro da célula (CHEN et al., 2011; TAMBOLI; LEE, 2013).

Após 6 horas de contato, não houve diferença no efeito das nanopartículas entre as bactérias gram-positivas e gram-negativas, como pode ser evidenciado na figura 41 a inibição foi total para as duas culturas. Esse fato está relacionado ao tamanho da nanopartícula produzida (8-10nm), pois quanto menor o tamanho, melhor o efeito antimicrobiano (GUZMAN; DILLE; GODET, 2012; MARTINEZ-CASTANON et al., 2008).

Figura 40: Ação antibacteriana dos substratos metálicos revestidos com ML33_Ag nas culturas de bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*E. coli*) com tempo de contato de 6h.



Martinez-Castanon e colaboradores (2008) em seus estudos empregaram nanopartículas de prata com diferentes tamanhos (7, 29 e 89nm) e perceberam que as culturas de bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*E. coli*) tiveram um perfil de comportamento muito parecido ao ser utilizada a nanopartícula de 7nm, indicando que a parede celular de bactérias gram-positivas não possui interferência quando se empregam nanopartículas com tamanhos entre 1-10 nm. Em relação às nanopartículas com 29 e 89 nm, foi observado a necessidade de maior quantidade de prata para inibir o crescimento de *S. aureus* (gram-positiva), devido ao fato da nanopartícula ter um efeito menos intenso nesse tipo de bactéria. MARTINEZ-CASTANON et al., 2008).

5. CONCLUSÃO

A rota de síntese de nanopartículas de prata via sonicação foi estudada em relação a influência do solvente e a determinação do parâmetro da massa de ML33 e AgNO_3 . Todos os solventes utilizados na Rota de Síntese 1 apresentaram formação de nanopartículas de pratas, comprovando a eficácia do ML33 como agente redutor do precursor metálico. A utilização do DMF apresentou a maior concentração dessas partículas no meio, devido o ML33 em conjunto com o DMF potencializarem a formação de nanopartículas. O DMF foi o solvente que proporcionou a maior estabilidade e a maior concentração de nanopartículas no meio, formando partículas inferiores a 10nm. O planejamento experimental mostrou a influência da massa dos reagentes (ML33 e AgNO_3) utilizadas na reação, promovendo a melhor condição para produzir a máxima concentração de nanopartículas no meio. Todos os Ensaios do planejamento foram caracterizados por UV-vis e a maior concentração de nanopartículas de prata foi obtida com 1,4g de ML33 e 0,007g AgNO_3 .

Após a determinação dos parâmetros via sonicação, uma nova rota de síntese foi proposta a fim de se estudar a influência da temperatura no meio reacional, uma vez que esse fator é muito importante para determinar o tamanho da partícula. Devido a temperatura interferir na viscosidade do meio e na agitação molecular, percebeu-se que o aumento dela é benéfico e contribui com o aumento da concentração de nanopartículas na solução até que o efeito da viscosidade sobreponha o da agitação, depois dessa temperatura, ocorre agregações e precipitação das nanopartículas. Além disso, com base nos resultados foi possível concluir que o aumento de temperatura está diretamente relacionado ao aumento do tamanho da partícula.

A reação conduzida com controle de temperatura seguiu uma cinética de primeira ordem, onde a formação ocorreu em uma única fase, além disso, percebeu-se com o estudo da nucleação que ocorre um rápido aumento da concentração de nanopartículas no meio após a adição do ML33 e que a mesma segue uma via de reação autocatalítica até o tempo de 15 minutos. Após todas as condições de síntese estabelecidas, a reação a 70°C foi escolhida para dar seguimento na aplicação do revestimento, uma vez que essa apresentou resultados muito parecidos com a síntese via sonicação, porém, as condições para controle da atmosfera inerte no meio reacional se apresentaram melhores.

O método do *dip-coating* foi eficaz para a aplicação dos revestimentos nos substratos metálicos. O ML33 apresentou uma ótima aderência no substrato metálico, sendo classificado como nível 5 segundo a norma ASTM D 3359-97. As placas revestidas com o composto ML33_nAg apresentaram ângulo de contato muito próximo da placa revestida somente com ML33, 98° e 100° respectivamente, indicando que após a síntese as propriedades do ML33 se mantiveram. O resultado acima de 90° caracteriza a ação hidrofóbica do revestimento, servindo como um excelente filme anticorrosivo nos substratos metálicos devido ao fato de evitar a molhabilidade da superfície. Além disso, o teste antibacteriana comprovou eficácia do revestimento em inibir o crescimento das bactérias *E. coli* e *S. aureus*, quatro horas de contato das bactérias com as placas contendo as nanopartículas de prata foi suficiente para inibir a formação das colônias.

Assim, o estudo comprova o potencial do revestimento desenvolvido para diversas aplicações, como por exemplo, em tanques de tratamento, além de evitar o crescimento dos micro-organismos o revestimento auxilia também na prevenção da corrosão dos mesmos. Dessa forma, ficou evidente que os revestimentos apresentam uma vasta área de aplicações em superfícies metálicas com a finalidade de evitar a incrustação de micro-organismos e manter as superfícies esterilizadas.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se o desenvolvimento de um estudo do mecanismo da reação para verificar de que forma o ML33 reduz a prata para formação das nanopartículas. Em relação aos revestimentos, sugere-se a medição de sua espessura e um estudo mais profundo em relação a concentração de nanopartículas na superfície metálica. Além disso, devido ao conhecido efeito catalítico das nanopartículas indica-se testes para avaliação do material desenvolvido na área catalítica na forma de revestimento ou, ainda, do material pirolisado.

REFERÊNCIAS

- ABOU EL-NOUR, K. M. M. et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 135–140, 2010.
- AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S.; MUKHERJI, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. **RSC Adv.**, v. 4, n. 8, p. 3974–3983, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3359: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, 1997.
- AMOUZOU, D. et al. Formation of Me-O-Si covalent bonds at the interface between polysilazane and stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 519–523, 2014.
- ATTARD, P. Electrolytes and the electric double layer. *Advances in Chemical Physics*, v.92, p.1-88, 1996.
- ATKINS, Peter William; JONES, Loretta. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BAKUMOV, V. et al. Polysilazane-derived antibacterial silver-ceramic nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 10, p. 3287–3292, 2007.
- BAKUMOV, V.; KROKE, E. Polysilazane-Induced Aggregation of Hydrophobic Silver Colloids. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10709–10716, 2008.
- BANERJEE, I.; PANGULE, R. C.; KANE, R. S. Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms. **Advanced Materials**, v. 23, n. 6, p. 690–718, 2011.
- BARONOV, A. et al. A simple model of burst nucleation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 32, p. 20846–20852, 2015.

BESSON, C.; FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. A mechanism for transition-metal nanoparticle self-assembly. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 22, p. 8179–8184, 2005.

BEZERRA, A. V. A. Síntese, Caracterização e Avaliação da Atividade Biocida de Nanopartículas de Prata em Filmes de Poliestireno. 2013. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2012. Dissertação Mestrado

CAI, M.; CHEN, J.; ZHOU, J. Reduction and morphology of silver nanoparticles via liquid–liquid method. *Applied Surface Science*, v. 226, n. 4, p. 422–426, mar. 2004.

CHEN, H. et al. Direct laser writing of microtunnels and reservoirs on nanocomposite materials. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2876–2879, 2006.

CHEN, M. et al. Antimicrobial activity and the mechanism of silver nanoparticle thermosensitive gel. **International journal of nanomedicine**, v. 6, p. 2873–2877, 2011.

CHEN, Y.K. et al. Fabrication of superhydrophobic silica-based surfaces with high transmittance by using tetraethoxysilane precursor and different polymeric species, **Appl. Surf. Sci.** v. 255 8634–8642, 2009.

COAN, T. Desenvolvimento de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos para aplicação como revestimento protetores. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2014. Tese Doutorado

COLOMBO, P. et al. Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 7, p. 1805–1837, 2010.

DARHUBER, A. A. et al. Selective dip-coating of chemically micropatterned surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 9, p. 5119, 2000.

DERJAGUIN, B. V., & LANDAU, L. D. (1941). *Acta Physicochim.* 14, 633.

DIRÉ, S. et al. Sol-gel synthesis of siloxane-oxide hybrid coatings [Si(CH₃)₂O·MO_x: M = Si, Ti, Zr, Al] with luminescent properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 239–244, 1992.

FAYAZ, A. M. et al. Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their synergistic effect with antibiotics: a study against gram-positive and gram-negative bacteria. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 6, n. 1, p. 103–109, 2010.

FELDHEIN, D. L.; FOSS, A. C. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications. New York, 2002. 348 p.

FENG, Q. L. et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, n. 4, p. 662-668, 2000.

FERNANDO, L.; RIBEIRO, B. Development of a novel PAN / silazane hybrid polymer for processing of carbon-based fibers with intrinsic oxidation resistance up to 800 ° C. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2017. Tese Doutorado

FLORES, O. et al. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 48, p. 15406, 2013.

GARDELLE, B. et al. Thermal degradation and fire performance of polysilazane-based coatings. **Thermochimica Acta**, v. 519, n. 1–2, p. 28–37, 2011.

GOYAL, A. et al. In situ synthesis of metal nanoparticle embedded free standing multifunctional PDMS films. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 13, p. 1116–1122, 2009.

GÜNTNER, M. et al. Particle-Filled PHPS silazane-based coatings on steel. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 6, n. 3, p. 373–380, 2009a.

GÜNTNER, M. et al. High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 15, p. 3003–3010, 2011.

GUZMAN, M.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 8, n. 1, p. 37–45, 2012.

HAIDER, A.; KANG, I. Preparation of Silver Nanoparticles and Their Industrial and Biomedical Applications: A Comprehensive Review. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 16, 2015.

HE, R. et al. Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 3783–3786, 2002.

HUANG, Z. Y.; MILLS, G.; HAJEK, B. Spontaneous formation of silver particles in basic 2-propanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 44, p. 11542–11550, 1993.

HURST, S. M.; FARSHCHIAN, B.; CHOI, J.; KIM, J.; PARK, S. A. Universally applicable method for fabricating superhydrophobic polymer surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 407, pp. 85-90, 2012.

JOTHI, K. J.; PALANIVELU, K. Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection. **Ceramics International**, v. 39, pp. 7619-7625, 2013.

JUNG, Y. C.; BHUSHAN, B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. **Nanotechnology**, v. 17, pp. 4970-4980, 2006.

KAN, C. et al. Synthesis of Silicone-Acrylate Copolymer Latexes and their Film Properties. v. 7, n. February 1996, p. 95–97, 1996.

KAVASAKI, ATSUKI; KIYOTOSHI, MASAHIRO; NAKAZAWA, KELSUKE; ARISUMI, OSAMU; HOSHI, JAKESHI; TACHIBANA, K. United StateS (12). **US Patent Application Publication**, v. 1, n. 12, p. 1–38, 2013.

KHAN, Z. et al. Effects of solvents on the stability and morphology of CTAB-stabilized silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 390, n. 1–3, p. 120–125, 2011.

KRAUS, T. et al. cBN particle filled SiCN precursor coatings. **Advances in Applied Ceramics**, v. 108, n. 8, p. 476–482, 2009.

KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C. T.; FILHO, C. I. S.; SARMENTO, V. H. V.; MENEZES, T. L.; MÜLLER, I. L. Influence of tetraethoxysilane addition in siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films applied on galvanized steel. **Journal of Electrochemical Science**, v. 8, pp. 11984-12004, 2013.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950.

LI, B. et al. Preparation of composite polyacrylate latex particles with *in situ* -formed methylsilsesquioxane cores. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 20, n. 12, p. 1190–1194, 2009.

LIMA, E. R. D. A. Cálculo de Propriedade físico-químicas de sistemas coloidais via equação de Poisson-Boltzmann. Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 2008. Tese Doutorado

LIN, M. et al. Silicone-polyacrylate composite latex particles. Particles formation and film properties. **Polymer**, v. 46, n. 4 SPEC. ISS., p. 1331–1337, 2005.

LU, Z. et al. Size-dependent antibacterial activities of silver nanoparticles against oral anaerobic pathogenic bacteria. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 24, n. 6, p. 1465–1471, 2013.

LYKLEMA, J. Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids. **Amsterdam Elsevier**, 2005, v.5, 844 p.

MALLMANN, M. D. Desenvolvimento de Revestimentos de Polímeros Híbridos Orgânico-Inorgânicos. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2016. Dissertação Mestrado

MAMMERI, F. Mechanical properties of hybrid cement-based composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 3787–3811, 2005.

MARAMBIO-JONES, C.; HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 5, p. 1531–1551, 2010.

MARTINEZ-CASTANON, G. A. et al. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. 8, p. 1343–1348, 2008.

MATSUMURA, Y. et al. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, n. 7, p. 4278–4281, 2003.

MELO, M. A.; SANTOS, L. S. S. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Quim. Nova**, v. 35, n. 2, p. 274–279, 2012.

MORONES, J. R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 2005.

MOTA, J. Monitorização de Biofouling em Conduitas de Água Seleccção de Materiais que Promovem a sua Formação Sistemas de Águas de Refrigeração Lisboa: Departamento de Engenharia Química, Técnico Lisboa, 2014. Dissertação Mestrado

MULFINGER, L. et al. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. **J. Chem. Educ.**, v. 84, n. 2, p. 322, 2007.

NETO, E. A. B.; RIBEIRO, C.; ZUCOLOTTI, V. Síntese de nanopartículas de prata para aplicação na sanitização de embalagens. **Comunicado Técnico Embrapa Instrumentação**, v. 99, p. 1–4, 2008.

OLIVEIRA, J. P. et al. A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modeling. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

OZDEMIR, S. S.; BUONOMENNA, M. G.; DRIOLI, E. Catalytic polymeric membranes: Preparation and application. **Applied Catalysis A: General**, v. 307, n. 2, p. 167–183, 2006.

PANÁČEK, A. et al. Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16248–16253, 2006.

PASTORIZA-SANTOS, I.; LIZ-MARZÁN, L. M. Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by *N*, *N* - Dimethylformamide. **Langmuir**, v. 15, n. 4, p. 948–951, 1999.

PATIL, R. S. et al. A novel one step synthesis of silver nanoparticles using room temperature ionic liquid and their biocidal activity. **Comptes Rendus Chimie**, v. 14, n. 12, p. 1122–1127, 2011.

PERCIVAL, S. L.; BOWLER, P. G.; RUSSELL, D. Bacterial resistance to silver in wound care. **Journal of Hospital Infection**, v. 60, n. 1, p. 1–7, 2005.

PUETZ, J.; AEGERTER, M. A. Dip Coating Technique. In: AEGERTER, M.; MENNIG, M. (Eds.) *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Springer US, 2004. p. 37–48

RADAIC, A. et al. Como estudar interações entre nanopartículas e sistemas biológicos. **Química Nova**, v. 39, n. 10, p. 1236–1244, 2016.

RIEDEL, R. et al. Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 1330, p. 425–444, 2006.

RIOS, P. F.; DODIUK, H.; KENIG, S.; MCCARTHY, S.; DOTAN, A. The effect of polymer surface on the wetting and adhesion of liquid systems. **Journal Adhesion Science Technology**, v. 21, pp. 227-241, 2007.

SANTOS, K. O. Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas. Florianópolis: Departamento de Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2012. Tese (Doutorado).

SCHAFFAZICK, S. R. et al. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 726–737, 2003.

SCOTT, A.; GUPTA, R.; KULKARNI, G. U. A simple water-based synthesis of Au nanoparticle/PDMS composites for water purification and targeted drug release. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 211, n. 15, p. 1640–1647, 2010.

SEYED-RAZAVI, A.; SNOOK, I. K.; BARNARD, A. S. Origin of nanomorphology: does a complete theory of nanoparticle evolution exist? **J. Mater. Chem.**, v. 20, n. 3, p. 416–421, 2010.

SIGNORI, A. M. Desenvolvimento de uma Nova Metodologia para Preparação de Nanopartículas de Prata Estabilizadas pela Polietilenoimina Funcionalizada e Aplicação em Catálise. Florianópolis: Departamento de Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 2010. Tese (Doutorado).

SKRDLA, P.J. e ROBERTSON, R.T. Use of Dispersive Kinetic Models To Describe the Rate of Metal Nanoparticle Self-Assembly. **Chemistry of Materials**, v.20, n.1, p. 3. 2007.

SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 177–182, 2004.

STAMPLECOSKIE, K. G. et al. Optimal Size of Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Growth Lakeland**, v. 115, n. 5, p. 1403–1409, 2011.

SWENSON, J; MONEY, B.K. Dynamics of Poly(ethylene oxide) around Its Melting Temperature. **Macromolecules** 49, 15, 5704-5713, 2013.

TAGLIETTI, A. et al. Antibacterial activity of glutathione-coated silver nanoparticles against Gram positive and Gram negative bacteria. *Langmuir* : the ACS journal of surfaces and colloids, v. 28, n. 21, p. 8140–8148, 2012.

TAMBOLI, D. P.; LEE, D. S. Mechanistic antimicrobial approach of extracellularly synthesized silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 878–884, 2013.

TOLAYMAT, T. M. et al. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 5, p. 999–1006, 2010.

TORREY, J. D.; BORDIA, R. K. Processing of polymer-derived ceramic composite coatings on steel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 1, p. 41–45, 2008.

VISWANATHA, R.; SARMA, D. D. *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*; Rao, C. N. R.; Müller, A.; Cheetham, A. K., eds., Wiley: Weinheim, 2007. Capítulo 4.

VERWEY, E. J. W. & OVERBEEK, J. TH. G. (1948). *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Amsterdam: Elsevier.

VU, C. Advanced coating materials based on polysilazane. Disponível em: <http://www.solgel.fr/exposes_2008/can_vu.pdf>. Acesso em: 1 dez. 2018.

WATZKY, M. A.; FINKE, R. G. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: Slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 43, p. 10382–10400, 1997.

YEN, H.-J.; HSU, S.-H.; TSAI, C.-L. Cytotoxicity and immunological response of gold and silver nanoparticles of different sizes. **Small**, v. 5, n. 13, p. 1553–1561, 2009.

YEH, J.; LIU, S.; LIN, C.; CHENG, C.; CHANG, Y. Anticorrosively enhanced PMMA-clay nanocomposite materials with quaternary alkylphosphonium salt as an intercalating agent. **Chemistry of Materials**, v. 14, pp. 154–161, 2002.

ZOPPI, R. A.; NUNES, S. P. Uso do Processo Sol-Gel na Obtenção de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos : Preparação , Caracterização e Aplicação em Eletrólitos de Estado Sólido. 1997.

ZOU, M. et al. Preparation and characterization of polysiloxane-polyacrylates composite lattices by two seeded emulsion polymerization and their film properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 3, p. 1406–1411, 2007.

APÊNDICE A – Espectros UV-Vis dos ensaios do Planejamento Central Composto.

