



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Desenvolvimento de aditivo têxtil com nanopartículas
de prata e sua aplicação industrial**

Raphael Antonio de Camargo Serafim

Professor Dr. César Vítório Franco

Orientador

Florianópolis, junho de 2010

Raphael Antonio de Camargo Serafim

Desenvolvimento de aditivo têxtil com nanopartículas de prata e sua aplicação industrial

Relatório da disciplina QMC 5512
aprovado pela banca examinadora
para a obtenção do Grau de
Bacharel em Química, no curso de
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina

Florianópolis, junho de 2010.

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

BANCA EXAMINADORA:

Orientador: Prof. Dr. César Vitório Franco

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Profª. Drª. Rosely Aparecida Peralta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA	9
2.2. NANOTECNOLOGIA APLICADA – PANORAMA DO SETOR	9
2.3. SISTEMAS COLOIDAIS, NANOPARTÍCULAS E NANOMATERIAIS.....	11
2.4. NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	18
2.5. NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM TÊXTIL	22
3. OBJETIVOS	24
3.1. OBJETIVOS GERAIS	24
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
4. METODOLOGIA: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	25
4.1. EQUIPAMENTOS	25
4.2. REAGENTES.....	25
4.3. NORMAS TÉCNICAS E MICRO-ORGANISMOS	26
4.4. MÉTODOS	26
4.4.1. PREPARAÇÃO DO INSUMO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA	26
4.4.2. IMPREGNAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA NOS TECIDOS DE ALGODÃO ..	27
4.4.3. ANÁLISE DA ÁGUA RESIDUAL DOS TECIDOS TRATADOS.....	28
4.4.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA	29
4.4.5. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS	30
4.4.6. MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA (MET)	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1. PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	32
5.2. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL DA DISPERSÃO COLOIDAL DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA	32
5.3. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	35
5.4. TÊXTIL COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA E ÁGUA RESIDUAL DA LAVAÇÃO.....	40
5.5. ANÁLISE DE EFICIÊNCIA ANTIMICROBIANA DO TECIDO BENEFICIADO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA	41
6. CONCLUSÕES	44
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

Índice de Figuras

Figura 1 Número de produtos de consumo com nanotecnologia.....	11
Figura 2 Diagrama de tamanho de partículas dispersas	11
Figura 3 Dispersão coloidal de ouro em vermelho e dispersão coloidal de prata em amarelo.....	12
Figura 4 Esquema ilustrativo de formação de nanopartículas de ouro	13
Figura 5 Ilustração esquemática de mecanismo sugerido para formação de nanopartículas de ouro	14
Figura 6 Esquema ilustrando a diferença entre os processos de fusão (A), no qual duas partículas juntam-se gerando outra maior; e de coalescência (B), no qual as duas partículas se encostam uma na outra	14
Figura 7 Ilustração da força dielétrica entre as partículas de ouro.....	15
Figura 8 À esquerda: micrografias de transmissão eletrônica de nanopartículas de ouro no formato esférico e bastões (a,b) e nanopartículas de prata na forma de prismas (c). À direita: imagens de dispersões coloidais de ouro e prata respectivamente relacionadas	16
Figura 9 Representação esquemática da interação entre a radiação eletromagnética e a nanoesfera metálica.....	16
Figura 10 Esquema do plasmon ressonante	17
Figura 11 Esquema ilustrando a redução de íons de prata por etileno glicol (I), a formação de aglomerados (clusters) de prata (II), a nucleação de sementes (III), e o crescimento das sementes em nanocubos, nanofios e nanoesferas.....	18
Figura 12 Ilustração do efeito do íon prata em células de microorganismos	19
Figura 13 Soluções de nanocristais dispersos em micelas reversas e obtidos em diferentes concentrações de hidrazina.....	19
Figura 14 Diagrama de preparação de nanopartículas de prata obtidas em soluções aquosas.....	21
Figura 15 Método I: À esquerda dispersão coloidal de prata nanoparticulada, à direita o seu respectivo espectro de absorção por UV-Vis.....	21
Figura 16 Método III À esquerda os espectros de UV-Vís da dispersão coloidal de nanopartículas de prata em diferentes concentrações.....	21
Figura 17 Método III À esquerda, dispersão coloidal de nanopartículas de prata e à direita espectros de UV-Vís	22

Figura 18 À esquerda espectro de UV-Vís da dispersão coloidal de nanopartículas de prata obtida com $\lambda_{max} = 420$ nm e à direita o seu respectivo histograma.....	22
Figura 19 Acabamento têxtil com antimicrobiano em tecidos.....	23
Figura 20 Eficácia antimicrobiana nos tecidos pela concentração de nanopartículas de prata	23
Figura 21 Ilustração da proposta de ancoramento das nanopartículas de prata às fibras de algodão pelo estabilizante químico.....	27
Figura 22 Fotos dos equipamentos: à esquerda o foulard e na direita o rama – Laboratório de Transferência de Massa da UFSC	28
Figura 23 Estrutura utilizada para simulação do processo de lavagem – Laboratório de Transferência de Massa da UFSC.....	28
Figura 24 Representação do grid.....	30
Figura 25 Esquema de funcionamento de um microscópio de transmissão	31
Figura 33 Tecidos felpudos de algodão tratados com o insumo contendo nanopartículas de prata e separados para testes e análises.....	40
Figura 35 Resultados microbiológicos reportados pela empresa Controlbio, referente à análise em tecido tratado com nanopartículas de prata	43

Índice de Tabelas

Tabela 1 Equipamentos.....	25
Tabela 2 Reagentes	25
Tabela 3 Leitura de cor em espectrofotômetro (Método Ganz).....	40
Tabela 4 Resultados da análise de AAS.....	41

RESUMO

Este trabalho consiste nos estudos da preparação, caracterização e aplicação de um insumo químico com nanopartículas de prata para beneficiamento têxtil que tem como finalidade proporcionar, além de maior vida útil aos tecidos, propriedades antimicrobianas.

As nanopartículas de prata em fase aquosa foram preparadas por redução química e estabilizadas por um agente polimérico bifuncional que tem como função adicional fixar-se as fibras de algodão.

A caracterização deste insumo nanoparticulado foi realizada por espectroscopia de UV-Vis e microscopia de transmissão eletrônica (MET).

A impregnação nas fibras de algodão foi realizada em equipamento *foulard*, ajustado para um grau de retenção de líquidos, relativamente à massa do tecido seco (*pick-up*) próximo de 100%. Após impregnação o tecido foi seco em equipamento *rama* e os corpos de prova (tecidos tratados) foram levados a testes de lavagem e análises de eficiência microbiológica.

A água residual proveniente da lavagem foi coletada e analisada por espectroscopia de absorção atômica (AAS) e mensurado a quantidade de prata liberada para o meio ambiente.

A eficácia do insumo químico com nanopartículas de prata referente à sua atividade bactericida nos tecidos tratados foi avaliada conforme as normas técnicas *ATCC 2149*, *AATCC Test Method 100-2004* e *JIZ Z 2801: 2000*.

Palavras-chave: nanotecnologia, nanopartículas de prata, tecido antimicrobiano.

1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje a utilização de materiais nano-estruturados está cada vez mais difundida, nas últimas décadas percebe-se um grande interesse das indústrias de transformação em insumos com propriedades bactericidas principalmente no setor têxtil [1].

A inerente propriedade e estrutura das fibras têxteis proporcionam um ambiente propício para o crescimento de micro-organismos nocivos agravados pela umidade e altas temperaturas. O surgimento de mofo, bolores e manchas decorrentes de ataques microbianos às fibras, geram “chamadas de campo” e má reputação dos produtos e da marca frente aos consumidores além de enfermidades na pele e surgimento de odores da transpiração, causados por uma bactéria que se prolifera no ambiente quente e úmido das roupas [2,3,4].

O controle de microorganismos nos têxteis se estende a diversas áreas como ambiente hospitalares, *fitness*, equipamentos militares, produtos de cama, mesa e banho e até mesmo roupas do dia a dia. E por muito tempo, vários aditivos químicos foram utilizados para tratamento antimicrobiano em tecidos, desde compostos muito simples como íons de halogênios até os mais complexos como detergentes especiais [3].

Existem dois métodos principais de incorporar agentes bactericidas nas fibras têxteis, o primeiro consiste na preparação de um compósito no qual o aditivo químico é misturado à composição do polímero e o outro é no beneficiamento final por imersão do tecido na solução contendo o aditivo, semelhante ao processo de tinturaria. Geralmente neste segundo método – mais barato e de maior interesse para a indústria – são utilizados vários tipos de agentes orgânicos como os sais quaternários de amônio e compostos aromáticos halogenados o que estão sendo drasticamente reduzidos devido ao aumento da resistência das bactérias, a limitada efetividade frente a vários tipos de microorganismos existentes e principalmente pela alta toxicidade e manuseio destes insumos [6,7].

A prata é um mineral extraído da natureza, possui uma ação anti-séptica conhecida há milênios, porém na forma de nanopartículas tem uma superfície de contato infinitamente maior e suas propriedades são enormemente

aumentadas [8]. A medicina tem demonstrado que a prata elimina mais de 650 organismos patogênicos [9], ou seja, um enorme espectro de atuação. Além disso, na forma de nanopartículas, é inócua à saúde e seu custo de obtenção se torna extremamente competitivo.

Desta forma, a prata tem sido proposta como agente antimicrobiano na indústria têxtil. No entanto a preocupação com a lixiviação deste metal no meio ambiente é uma preocupação pertinente. Infelizmente, existem informações imprecisas sobre a quantidade de prata que é liberada dos tecidos que a contém. Desta forma, um entendimento com relação à sua mobilidade nos materiais, biodisponibilidade e toxicidade no meio ambiente são importantes e necessárias [10,11].

O objetivo deste trabalho foi preparar um insumo químico com nanopartículas de prata que se ancore nas fibras de algodão, analisar a eficiência bactericida do tecido tratado e quantificar a prata em água residual por até 30 lavagens deste material beneficiado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanociência e Nanotecnologia

“Nanociência é o estudo dos fenômenos e da manipulação de materiais em escala atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades diferem significativamente daquelas em uma escala maior” [12].

“Nanotecnologia são os *designs*, as caracterizações, as produções e aplicações de estruturas, dispositivos e sistemas controlando forma e tamanho na escala nanométrica” [12].

A origem da nanociência e da nanotecnologia remonta a meados do século XX. Dentre os diversos cientistas e estudiosos ligados à nanotecnologia nos tempos modernos pode ser citado o físico norte-americano Richard Feynman, americano ganhador do prêmio Nobel de física, que já na década de 50 anunciava a importância do manuseio dos materiais em nível atômico ao sugerir que, em um futuro não muito distante, toda a enciclopédia britânica poderia ser armazenada na cabeça de um alfinete [13]. O termo “nanotecnologia” foi usado somente em 1974. O neologismo surgiu com um artigo do pesquisador japonês Norio Taniguchi, onde diz que a nanotecnologia: “*consiste principalmente no processo de separação, consolidação e deformação de materiais átomo por átomo ou molécula por molécula*” [14].

2.2. Nanotecnologia aplicada – panorama do setor

“O desenvolvimento da nanotecnologia está acontecendo perto de nós, a cada momento surgem produtos em todos os setores da economia, não se trata de uma onda, trata-se de sobrevivência coletiva.” (Dr. Fernando Galembeck, professor titular do Instituto de Química da Unicamp e membro da Academia Brasileira de Ciências).

O Brasil ocupa a 19ª posição em produção de nanotecnologia, uma produção que aparece no mapa mundial da área, porém ainda modesta. A nanotecnologia agrega valor aos produtos, sendo um desafio o desenvolvimento nacional de matérias primas para a produção de insumos e produtos de base [15].

Segundo o instituto de pesquisas internacional *Lux Research*, a nanotecnologia movimentará US\$ 3,1 trilhões em 2015, 15% do mercado Global. No ano passado, só nos Estados Unidos, os nanoproductos movimentaram US\$ 88 bilhões. Como ilustrado na figura 1, no ano de 2005 haviam cerca de 54 nanoproductos disponíveis, hoje são mais de 1000 produtos que se beneficiam dessas nanopartículas em todo o mundo [16].

A produção e distribuição de produtos nanotecnológicos é cada vez mais global. São mais de 500 empresas em mais de 20 países. Estes produtos estão disponíveis em *shoppings* ou pela *internet*. Graças ao *business-to-consumer (B2C) e-commerce*, produtos nanotecnológicos passam facilmente através de fronteiras internacionais, aumentando o controle, o comércio e as questões de supervisão. Existe um número crescente de produtos originários de nanotecnologia na costa do Pacífico, especialmente de países como China e Coréia do Sul e as nanopartículas mais freqüentemente encontradas em produtos comercialmente disponíveis são: prata, carbono, titânio, silício, zinco e ouro [16, 17, 18].

A crescente importância da nanotecnologia também pode ser vista a partir da proliferação das descobertas científicas na nanoescala e a explosão associada de depósitos de patentes. Entre 1985 e 2005 o número de patentes com nanotecnologia concedida pelo *Patent and Trademark Office E.U. (USPTO)* aumentou de 125 para 4.995 a uma taxa anual de crescimento de 20%. Em 2005, *USPTO* também teve reservas de 2.714 pedidos. Segundo a pesquisa suportada pelo *National Science Foundation E.U.*, só em 2006, o *USPTO* publicou 1156 patentes de nanotecnologia. Nesse mesmo ano, o Instituto Europeu de Patentes (*EPO*) publicou 679 [19].

Estima-se que o total global de financiamentos públicos e privados para a pesquisa e desenvolvimento relacionados à nanotecnologia ascendeu até 2007 o valor de US\$ 13,9 bilhões [21].

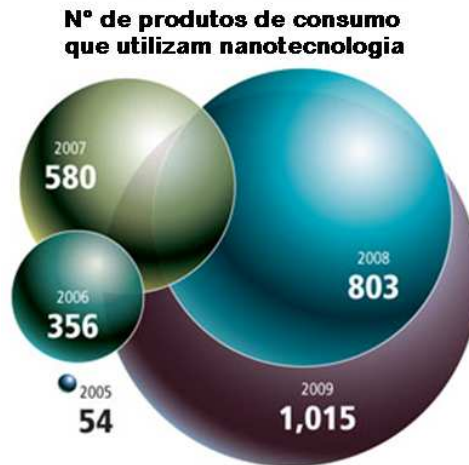


Figura 1 Número de produtos de consumo com nanotecnologia [41].

2.3. Sistemas Coloidais, Nanopartículas e Nanomateriais

Sistemas coloidais são misturas homogêneas com uma fase dispersa na outra. A fase dispersa deve ter dimensão coloidal: de 10 nm a 10 µm, ilustrado na figura 2.

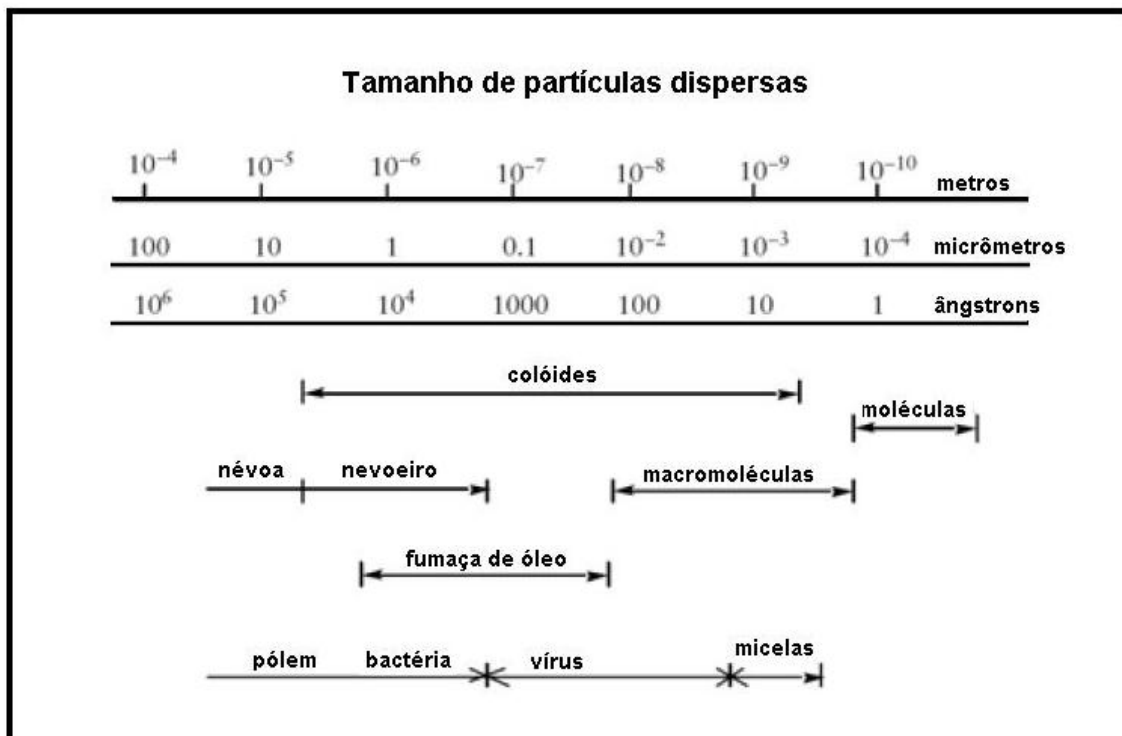


Figura 2 Diagrama de tamanho de partículas dispersas

Os sistemas coloidais têm partículas próximas ao comprimento de onda da luz visível. Por isso provocam o espalhamento de luz. Se o tamanho das

partículas é maior que o comprimento de onda, a luz não se separa e todos os comprimentos de onda são dispersos, como quando ao atravessar uma nuvem, esta se vê como branca, o mesmo ocorre quando atravessa os grãos de sal e de açúcar [47].

Em uma dispersão coloidal, ocorre o fenômeno do espalhamento múltiplo: *efeito Tyndall*, representado pelo feixe de luz na figura 3. As partículas que compõem os sistemas coloidais são muito pequenas para serem identificadas a olho nu, mas o seu tamanho é maior do que o do comprimento de onda da luz visível. Por isso, uma luz que atravesse um sistema coloidal será refratada pelas partículas [48].



Figura 3 Dispersão coloidal de ouro em vermelho e dispersão coloidal de prata em amarelo

Nanopartículas metálicas podem se apresentar na forma de dispersões coloidais (emulsão sólido em líquido) e possui tamanho entre 1 a 50 nm podendo estarem dispersas em solvente aquoso (hidrosóis) ou dispersas em solvente orgânico (organosóis) [22].

As nanopartículas metálicas podem ser preparadas por diversos métodos, sendo que sua estabilidade, tamanho e propriedades dependem do método de síntese. Alguns dos métodos estudados são: redução eletroquímica, deposição térmica, deposição vapor-metal, redução química, entre outros. No entanto, a técnica mais simples e versátil é a redução química, mais simples e versátil, como representado na figura 4.

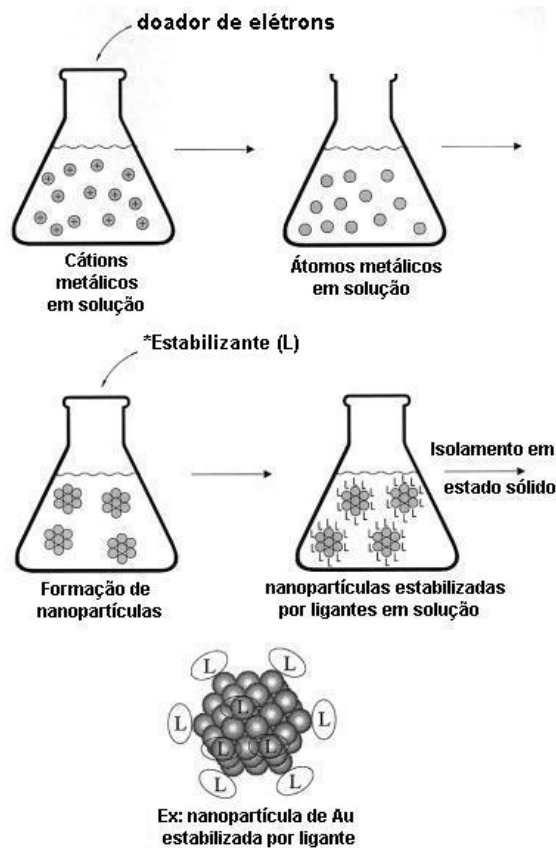


Figura 4 Esquema ilustrativo de formação de nanopartículas de ouro [25];

Sob o ponto de vista da físico-química de colóides, chama-se estabilizante as moléculas que desempenham a função de manter estáveis as partículas suspensas, na nanociência esta denominação muda para encapsulante e que é perfeitamente visível em micrografias eletrônicas. Na indústria têxtil é conhecido erroneamente como ligante, o que para os olhos de um químico inorgânico não faz muito sentido.

Michael Faraday, em meados do século XIX, estudou profundamente a formação de dispersões coloidais de ouro em água. Até hoje este é o procedimento mais conveniente para se obter nanopartículas de ouro. O método consiste na redução química do íon $[\text{AuCl}_4]^-$ pelo citrato de sódio [25], representado pela mecanismo da figura 5. Este procedimento também é muito conveniente e didático para exemplificar e explicar, por exemplo, a estabilidade dessas nanopartículas em solução, uma vez que todas as dispersões coloidais são termodinamicamente instáveis, devido ao aumento de sua área interfacial, a tendência é de aglutinarem e coalescerem em partículas maiores como ilustrado na figura 6 [24, 40].

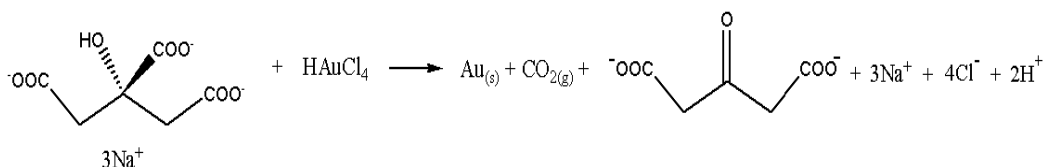


Figura 5 Ilustração esquemática de mecanismo sugerido para formação de nanopartículas de ouro

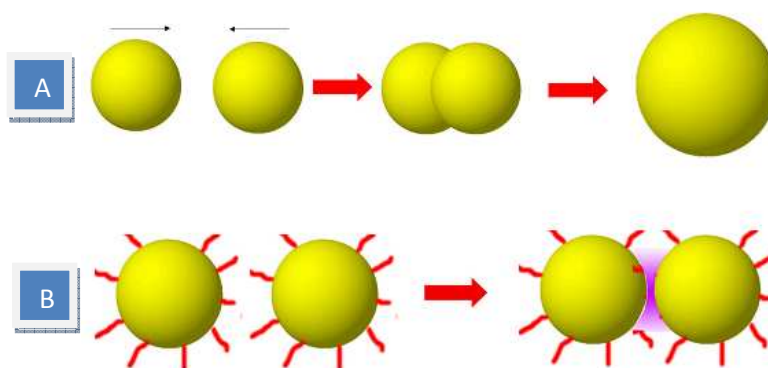


Figura 6 Esquema ilustrando a diferença entre os processos de fusão (A), no qual duas partículas juntam-se gerando outra maior; e de coalescência (B), no qual as duas partículas se encostam uma na outra [45].

As partículas formadas são envolvidas por uma dupla camada elétrica decorrente da adsorção dos íons citrato e cloreto e seus cátions correspondentes. A repulsão *coulômbica* entre as partículas resultantes impede a agregação e a coalescência. A figura 7 representa a situação entre duas partículas que possuem esta dupla camada elétrica. A energia de estabilização das nanopartículas representado na figura da direita é um somatório das energias eletrostáticas de repulsão e das energias de van der Waals de atração, representadas na figura da esquerda [25, 49].

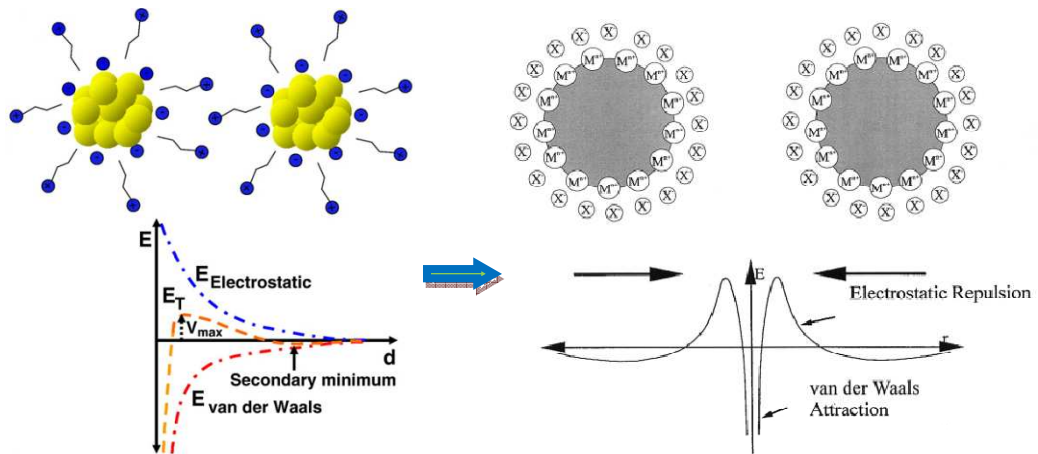


Figura 7 Ilustração da força dielétrica entre as partículas de ouro [25, 49].

A repulsão *coulômbica* entre as partículas decai proporcionalmente e exponencialmente com a distância entre as partículas e o valor mínimo de energia é alcançado para uma estabilidade. Assim, se o potencial elétrico resultante da dupla camada for alto o suficiente, a repulsão eletrostática impede a agregação [25], como ilustrado na figura 7.

Quando os íons metálicos são reduzidos, devido às suas dimensões nanométricas, os efeitos quânticos são pronunciados e se refletem macroscopicamente. Um dos efeitos é o surgimento de intensa cor nas emulsões formadas com dependência direta das propriedades dimensionais e geométricas das partículas, como mostrado na figura 8. Essa cor é devida ao efeito *plasmon* ressonante, um efeito de ressonância onde os elétrons das bandas eletrônicas do metal formam um plasma eletrônico que circunda a partícula e pode ser excitado por luz visível para executar oscilações *plasmon*, ilustrado nas figuras 9 e 10, segundo a teoria de Mie [23]. Em 1908, Mie propôs uma solução geral para o problema das partículas esféricas interagindo com um campo externo eletromagnético. Suas equações em combinação com o modelo de elétron livre de Drude pode ser usado para mostrar que pequenas partículas desenvolvem uma carga de polarização devido a uma superfície óptica aplicada [20].

A teoria permite calcular o espectro de excitação quando a partícula é menor que o comprimento de onda da luz e a função dielétrica do material é conhecido [23,24].

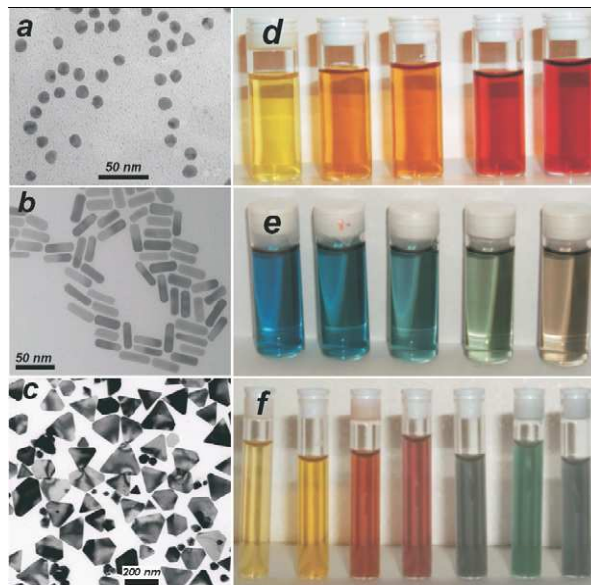


Figura 8 À esquerda: micrografias de transmissão eletrônica de nanopartículas de ouro no formato esférico e bastões (a,b) e nanopartículas de prata na forma de prismas (c). À direita: imagens de dispersões coloidais de ouro e prata respectivamente relacionadas [20]

Os elétrons livres compostos da nuvem de pequenas partículas podem ser imaginados como um oscilante movimento de frente e trás ou cima e baixo, com o campo elétrico aplicado. Isso cria um excesso temporário de carga superficial de um lado da partícula e uma reversão de carga no lado oposto, figuras 9 e 10. A energia ótica absorvida por esta oscilação atinge um máximo em um característico comprimento de onda do *plasmon* ressonante [20].

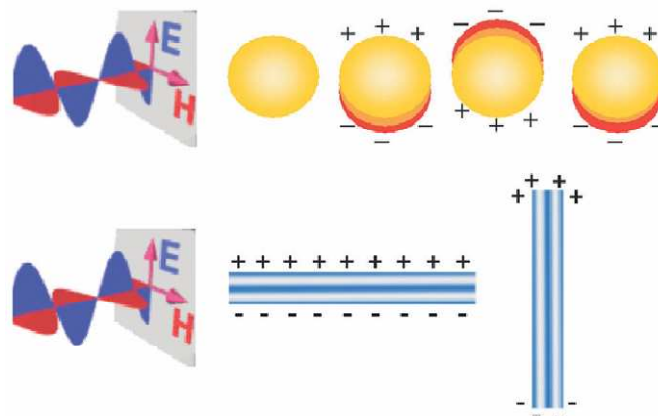


Figura 9 Acima: representação esquemática da interação entre a radiação eletromagnética e a nanoesfera metálica. Um dipolo induzido e oscilante é gerado pelo campo elétrico da luz. Abaixo: oscilações transversais e longitudinais dos elétrons nos nanobastões

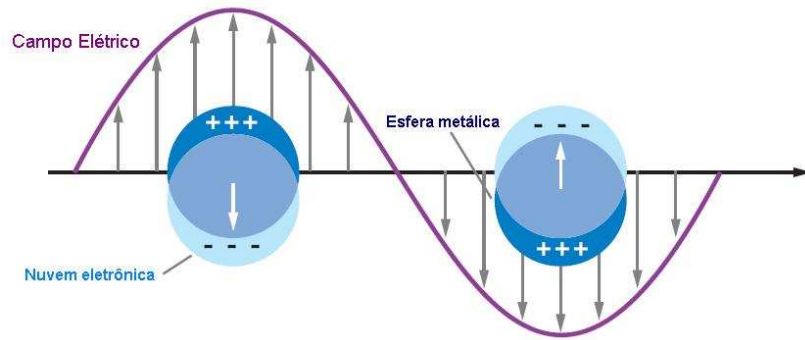


Figura 10 Esquema do plasmon ressonante [26].

De maneira direta, podemos apoiar a Nanociência e a Nanotecnologia sobre um grande alicerce: *o fato de que as propriedades dos materiais, da maneira pela qual as conhecemos, são fortemente dependentes do tamanho das partículas deste material.* Em outras palavras, todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas em outras), da forma pela qual as conhecemos, manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico. Quando as partículas deste material estão abaixo deste tamanho crítico, esta propriedade se torna diferenciada. Para um mesmo material, freqüentemente o tamanho crítico é diferente para cada uma das suas propriedades (por exemplo, o tamanho crítico para propriedades ópticas de um determinado nanomaterial pode ser 20 nm, enquanto que para as propriedades magnéticas pode ser 80 nm). Para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes materiais. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5 nm têm propriedades diferentes daquelas encontradas para o mesmo material mas na forma de bastão com 5 nm de comprimento” [27].

A alta razão superfície/volume e o fato de que os portadores de carga, em nanomateriais, ficam confinados nas dimensões reduzidas das partículas, são alguns dos fatores que contribuem para essa realidade. Assim, todas as classes de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros, compósitos) podem ter suas propriedades moduladas sem que se altere sua composição química e/ou estrutura tridimensional, mas única e tão somente pelo controle do tamanho e formato de suas partículas. Podemos então, definir

nanomateriais como sendo materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrico, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades [27].

Na figura 11, um esquema que ilustra a formação de aglomerados de nanopartículas de prata e sua nucleação em diferentes morfologias.

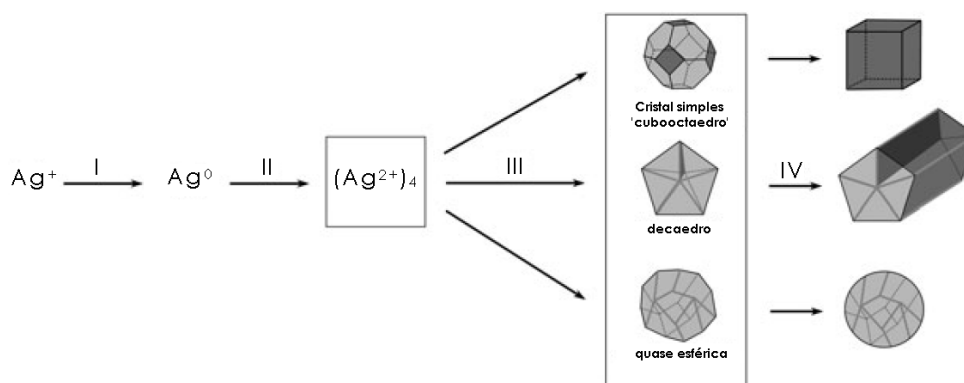


Figura 11 Esquema ilustrando a redução de íons de prata por etileno glicol (I), a formação de aglomerados (clusters) de prata (II), a nucleação de sementes (III), e o crescimento das sementes em nanocubos, nanofios e nanoesferas [42].

2.4. Nanopartículas de Prata

As partículas coloidais de prata devido ao aumento de sua relação área por volume possuem um efeito de superfície que revelam excelente condutividade elétrica, atividade catalítica, estabilidade química e atividade antibacteriana [28].

A prata possui uma ação antimicrobiana conhecida desde os primórdios da civilização. Sua utilização na forma de nanopartículas potencializa esta propriedade e permite sua utilização em uma gama enorme de aplicações. A medicina tem demonstrado que a prata *aniquila mais de 650 organismos patogênicos* e não cria resistência. Tais características, associadas a baixo custo de produção, tornam as nanopartículas de prata eficaz contra microorganismos nocivos [29].

Uma breve explicação do mecanismo antimicrobiano das nanopartículas de prata, também ilustrado na figura 11, sugere que as nanopartículas metálicas de prata liberam gradativamente prata iônica que pode levar a desnaturação das proteínas e a morte celular destes microorganismos nocivos por causa da sua reação ácido-base de Pearson com resíduos de aminoácidos

em proteínas, com forte apego aos grupos sulfidrilas, aminos, imidazol, fosfatos e grupos carboxilatos de membranas ou enzimas das proteínas [29].

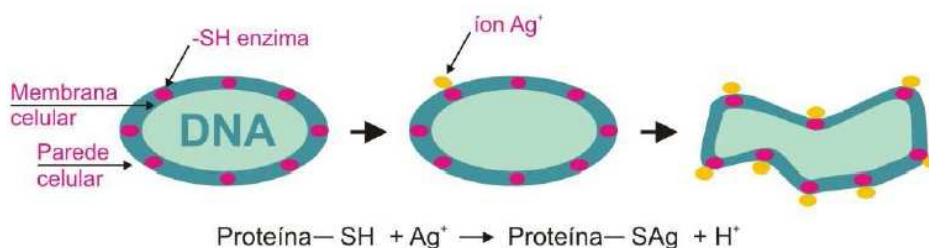


Figura 12 Ilustração do efeito do íon prata em células de microorganismos [40].

Shultz et al. estudaram as respostas espectrais individuais de nanopartículas de prata de diferentes formas e tamanhos. Descobriram então que as respostas espectrais eram distintas das diversas formas. As alterações morfológicas e espectrais de partículas individuais triangular foram observadas em função de tratamentos térmicos [31].

Pileni et al. obtiveram prata coloidal de colorações e tamanhos diferentes variando a concentração do agente redutor. Eles descobriram que a coloração da solução depende das condições iniciais de síntese, do vermelho para a mais baixa concentração de agente redutor a verde e cinzento para a mais alta concentração [32], conforme pode ser observado na figura 13.



Figura 13 Soluções de nanocristais dispersos em micelas reversas e obtidos em diferentes concentrações de hidrazina [Pileni, 2003]

Qian et al. prepararam nanopartículas de prata por redução química em diferentes solventes utilizando irradiação por micro-ondas. Foram investigadas as morfologias e as propriedades ópticas das nanopartículas. Eles reportaram, por exemplo, que nanopartículas de prata esféricas de aproximadamente 8 nm de diâmetro foram obtidas em solvente orgânico piridina, em etanol obtiveram

nanopartículas esféricas de 32 nm e nanoprismas foram observados em DMF [33].

Zielinska et al. estudaram a estabilidade do colóide de prata e os tamanhos das nanopartículas em fase aquosa por redução química variando em três métodos de obtenção, observado na figura 14, com diferentes agentes estabilizantes e redutores [28].

O resultado do método I pode ser visualizado na figura 15, onde a coloração amarela referente ao *plasmon* ressonante das nanopartículas de prata revela uma banda de absorção em torno de 400 nm, nota-se que a concentração de para neste método é de 250 ppm.

No método II, usou-se como agente redutor o ácido ascórbico e como estabilizante o PVP (polivinilpirrolidona) para três concentrações diferentes, 250 ppm, 500 ppm e 1000 ppm. O que se observa pela figura 16 é um espectro de plasmon ressonante com desvio para a região do infravermelho o que podemos sugerir a obtenção de nanopartículas com maior tamanho e uma emulsão de coloração esverdeada.

No método III, a utilização do estabilizante PVA (álcool polivinílico), para as mesmas concentrações utilizadas no método anterior, releva, pela figura 17, bandas de absorção de *plasmon* ressonante com deslocamento para a direita no espectro (região do infravermelho), relacionada às colorações verde e vermelha da emulsão. O que sugere morfologias diferentes de nanopartículas de prata.

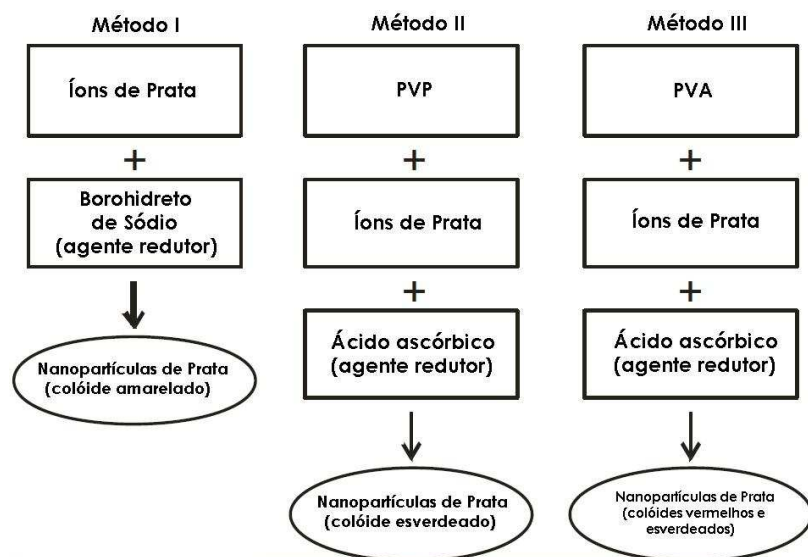


Figura 14 Diagrama de preparação de nanopartículas de prata obtidas em soluções aquosas [28].

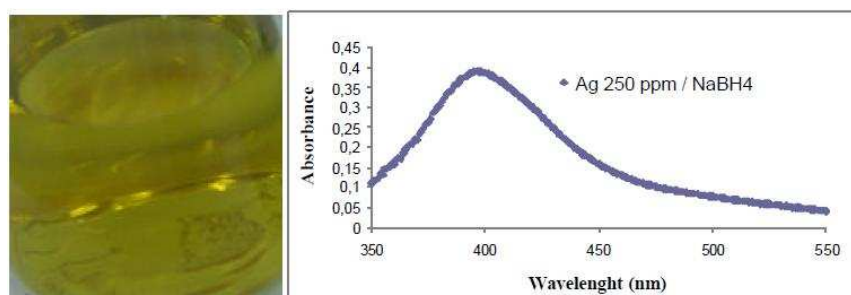


Figura 15 Método I: À esquerda dispersão coloidal de prata nanoparticulada, à direita o seu respectivo espectro de absorção por UV-Vis [28].

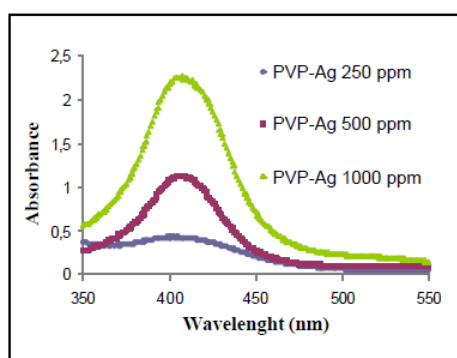


Figura 16 Método III À esquerda os espectros de UV-Vis da dispersão coloidal de nanopartículas de prata em diferentes concentrações [28].

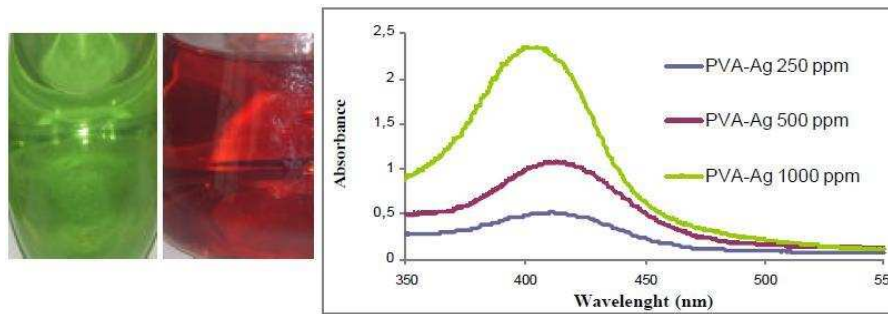


Figura 17 Método III À esquerda, dispersão coloidal de nanopartículas de prata e à direita espectros de UV-Vís [28].

2.5. Nanopartículas de Prata em Têxtil

M. H. El-Rafie et al. determinaram a eficiência e a durabilidade de tecidos de algodão tratados com nanopartículas de prata. Eles reportaram que 54 ppm de nanopartículas de prata é suficiente para induzir a atividade antibacteriana de tecido de algodão. A eficiência do revestimento antibacteriano sobre o tecido é expresso em % de redução bacteriana e equivale a 97% e 91% para os organismos gram-negativos, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, respectivamente. Eles publicaram que estes valores são reduzidos para 53% e 48,7% após 20 lavagens [34]. A figura 18 mostra os resultados espectrofotométricos da dispersão com nanopartículas de prata onde se observa a banda de *plasmon* ressonante e o histograma de distribuição das nanopartículas que revela uma população de partículas entre 3 – 10 nm.

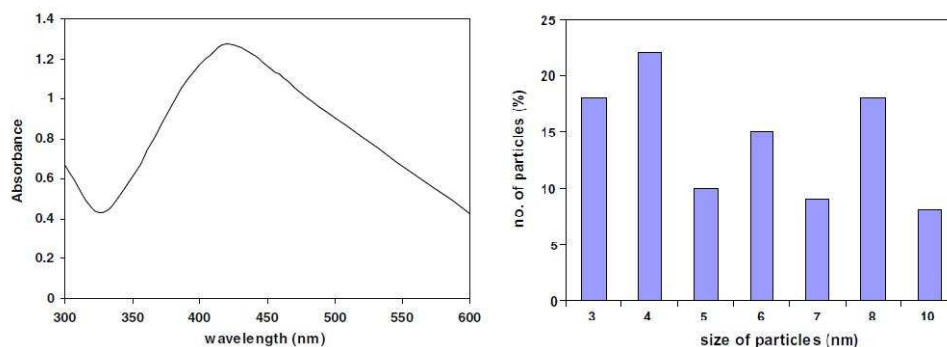


Figura 18 À esquerda espectro de UV-Vís da dispersão coloidal de nanopartículas de prata obtida com $\lambda_{max} = 420$ nm e à direita o seu respectivo histograma [34].

O tecido foi imerso na dispersão coloidal de nanopartículas de prata por 1 minuto e em seguida impregnado com um *pick-up* de 100% com equipamento semelhante ao *foulard* chamado *padder* à pressão constante, na seqüência o tecido impregnado foi seco a 70° C por 3 minutos e submetido à cura térmica por 2 minutos a 150° C. A representação esquemática deste tratamento é apresentado na figura 19.

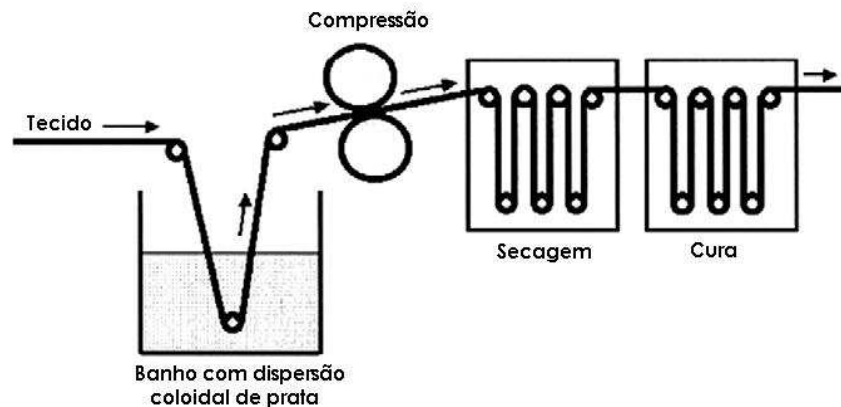


Figura 19 Acabamento têxtil com antimicrobiano em tecidos [34].

R. Dastjerdi et al. reportaram a eficiência antimicrobiana do tecido com nanopartículas de prata variando a concentração da dispersão coloidal e utilizando dois microorganismos *gram* – negativos, a *Klebsiella pneumoniae* e *Staphylococcus aureus* como ilustrado na figura 20.

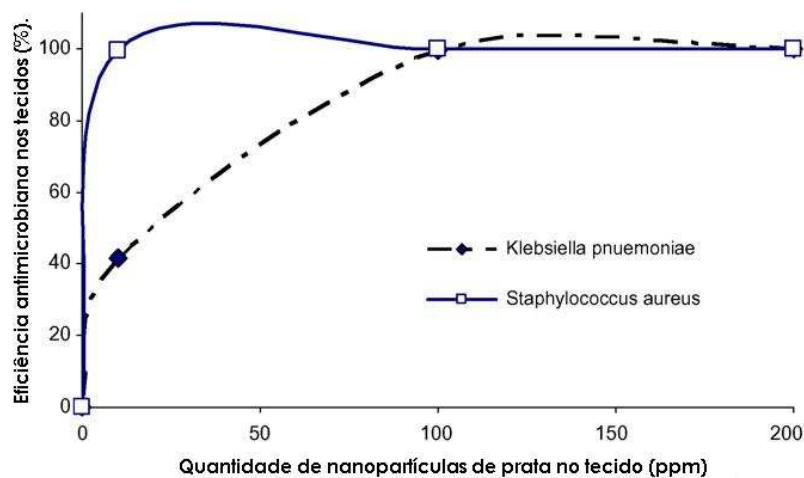


Figura 20 Eficácia antimicrobiana nos tecidos pela concentração de nanopartículas de prata [35].

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

- Preparar e caracterizar as dispersões coloidais de nanopartículas de prata em solvente aquoso;
- Impregnar as nanopartículas de prata em tecido de algodão;
- Analisar a eficiência antimicrobiana do tecido de algodão impregnado com nanopartículas de prata;
- Analisar a quantidade de prata na água residual de lavagem do tecido com prata;

3.2. Objetivos Específicos

- Preparar a dispersão de nanopartículas de prata, monitorar por espectroscopia de UV-Vís e caracterizar por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Compatibilizar as nanopartículas de prata com insumo químico comercial utilizado no acabamento têxtil e analisar sua estabilidade química por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Impregnar as nanopartículas de prata em tecido de algodão variando a sua concentração e analisar a influência deste antimicrobiano na coloração do tecido tratado;
- Analisar quantitativamente a eficiência antimicrobiana do tecido de algodão tratado com nanopartículas de prata em diferentes concentrações de acordo com a norma técnica *ATCC 2149*;
- Lavar os tecidos tratados, recolher a água residual e analisar por técnica de absorção atômica a quantidade de prata liberada na lavagem.

4. METODOLOGIA: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização dos experimentos caracterização dos produtos obtidos estão listados na tabela 1, seguida das suas respectivas especificações.

Tabela 1 Equipamentos

Equipamentos	Marca - Modelo
Balança analítica digital	SHIMADZU AY220
Agitador mecânico	Dist
Espectrofotômetro UV-Visível	Perkin Elmer Spectrometer Lambda 19
Microscópio eletrônico de transmissão	JEOL 2100
<i>Foulard</i>	Modelo <i>FVH, Mathis</i>
<i>Rama</i>	Modelo <i>LTE-S, Mathis</i>
Absorção por chama	<i>Varian SpectrAA50</i> – lâmpada catodo oco <i>Hitachi HSL – 4A</i>

4.2. Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados para a realização dos experimentos e caracterização dos produtos estão listados na tabela 2.

Tabela 2 Reagentes

Reagente	Procedência
Nitrato de prata	VETEC
Borohidreto de Sódio	VETEC
Ácido Tetracloroáurico	ALDRICH
Citrato de Sódio	VETEC
Ácido Nítrico	ALDRICH
Estabilizante químico - <i>alfa</i>	TNS - COTEMINAS

4.3. Normas técnicas e micro-organismos

As normas técnicas utilizadas foram:

- *ASTM E 2149-01 Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions*. O microorganismo utilizado para análise microbiológica foi a *Klebsiella pneumoniae*, American Type Culture Collection No. 4352.
- *AATCC Test Method 100-2004 Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment of*. O microorganismo utilizado foi *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). *AATCC Test Method 147-2004 Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method*. Os microorganismos utilizados foram *Staphylococcus aureus*, American Type Culture Collection No. 6538. *Klebsiella pneumoniae*, American Type Culture Collection No. 4352.
- *JIZ Z 2801: 2000 Antibacterial products – Test for antimicrobial activity and efficacy*.

4.4. Métodos

4.4.1. Preparação do insumo contendo nanopartículas de prata

A preparação de nanopartículas de prata foi baseada na metodologia utilizada por *Jana et al.* [36]. As nanopartículas esféricas de prata são sintetizadas através da redução de um sal de prata (AgNO_3) pelo borohidreto de sódio (NaBH_4) na presença de um agente estabilizante, o citrato de sódio.

A compatibilização das nanopartículas de prata com os insumos químicos utilizados no beneficiamento têxtil foi realizada misturando e homogeneizando os substratos de forma a se obter uma dispersão homogênea com as nanopartículas estabilizadas.

De maneira que as nanopartículas de prata permaneçam estáveis e haja compatibilização entre o tecido de algodão para que resistam a diversas lavagens, foi proposta a utilização de um encapsulante polimérico bifuncional que ancore as nanopartículas na superfície da fibra de algodão como ilustrado na figura 21. Este encapsulante é um produto comercial usado no beneficiamento têxtil e que contém em sua formulação amino silanos.

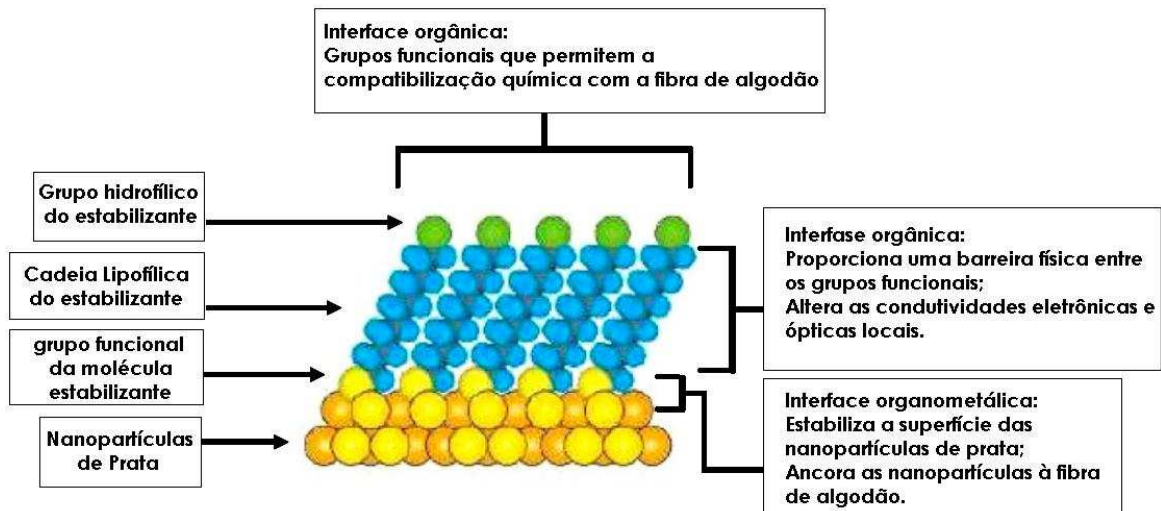


Figura 21 Ilustração da proposta de ancoramento das nanopartículas de prata às fibras de algodão pelo estabilizante químico [46].

4.4.2. Impregnação das nanopartículas de prata nos tecidos de algodão

A impregnação nas fibras de algodão foi realizada no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Esta atividade foi realizada sob a orientação do Professor Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, coordenador do LABMASSA.

O substrato têxtil utilizado nos experimentos foi um tecido felpudo pré-alvejado, 100% algodão, fornecido pela empresa Coteminas S.A. Em todos os experimentos foram utilizadas amostras nas dimensões de 10 cm x 10 cm e avaliadas em triplicata.

A impregnação do tecido de algodão foi realizada em equipamento *foulard*, modelo *FVH*, *Mathis*, ajustado para um grau de retenção de líquido, relativamente à massa de tecido seco (*pick-up*) próximo de 100%. Após impregnação o tecido foi seco no equipamento *rama*, modelo *LTE-S*, *Mathis*, na temperatura de 110°C, por um período de 10 min. Na figura 22 são apresentadas as fotos dos respectivos equipamentos.

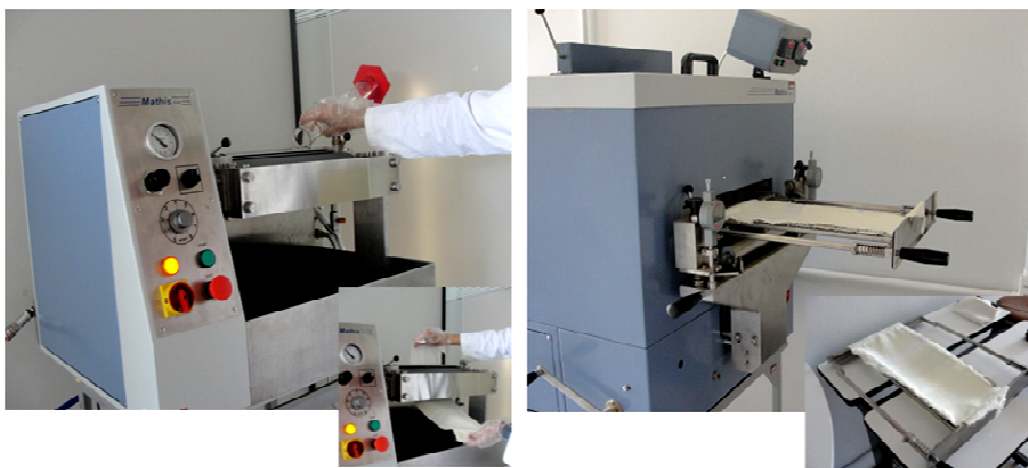


Figura 22 Fotos dos equipamentos: à esquerda o *foulard* e na direita o *rama* – Laboratório de Transferência de Massa da UFSC

O volume de insumo alimentado ao *foulard* foi de 300 ml, e a velocidade dos rolos ajustada para o nível 2 do equipamento (correspondendo a 2 m/min), pressão de 2 bar e uma única passagem, tendo como resultado um valor de *pick-up* médio de 81,7%.

4.4.3. Análise da água residual dos tecidos tratados

O processo de lavagem foi realizada por imersão sucessiva das amostras em água destilada, utilizando-se uma relação de banho de na *RB* 1:20 (1 Kg de tecido para 20 L de água). Foram colhidas amostras para ensaios na 1^a, 10^a, e 30^a lavagem, a estrutura utilizada no processo de lavagem é simples e está representada na figura 23.

Este teste foi realizado com o intuito de verificar a liberação do aditivo químico nanoparticulado durante o processo de lavagem. As amostras foram encaminhadas para análise de absorção atômica.

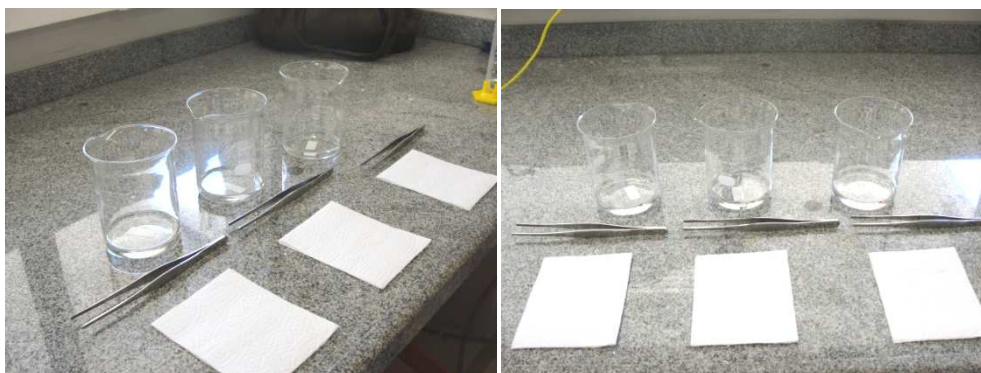


Figura 23 Estrutura utilizada para simulação do processo de lavagem – Laboratório de Transferência de Massa da UFSC

A água residual proveniente da lavagem dos tecidos tratados com o insumo foi levada para analisar a liberação do produto para o meio de lavação. Esta análise foi realizada por espectroscopia de absorção atômica pelo Laboratório de Automação em Química Analítica do Departamento de Química da UFSC.

4.4.4. Avaliação da atividade antibacteriana

As análises microbiológicas foram realizadas em quatro diferentes laboratórios com diferentes metodologias.

Algumas das análises microbiológicas foram realizadas no laboratório de Microbiologia e Fisiologia experimental da UNESC sob coordenação da Professora Dr. Tatiana Barichello. Utilizou-se a bactéria *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) a fim de se obter uma densidade bacteriana de aproximadamente 2×10^9 UFC/mL. Uma alíquota desta suspensão foi retirada com alça bacteriológica de 1 µl e inoculado em placa contendo meio de cultura, sendo realizado no total cinco estrias com 5 mm de distância entre estas. O tecido foi cortado com tesoura estéril e aderido sobre o centro das estrias. As placas foram incubadas a 37° por 24 horas. Após incubação, foi verificada a presença ou ausência do crescimento bacteriano em cima das estrias.

A metodologia utilizada foi de acordo com as normas técnicas AATCC *Test Method 100-2004* e JIZ Z 2801: 2000.

Algumas das análises foram realizadas num laboratório particular – Controlbio – com certificação da ANVISA para este tipo de análise. As amostras têxteis foram inoculadas com uma suspensão bacteriana. No tempo zero (tempo de contato), foi feita uma contagem de bactérias, com subcultivo realizado novamente após ter ficado 1 hora, sob agitação constante. Após o período de incubação padrão a contagem de recuperação de células viáveis, foi realizada.

Foram utilizados para os testes "*Tryptic Soy Agar*", distribuídos assepticamente em placas de petri de 90 mm de diâmetro, solução tampão e caldo nutriente.

A metodologia utilizada foi de acordo com a norma técnica internacional *ASTM E 2149-01*.

4.4.5. Caracterização por espectroscopia de UV-Vis

A formação das nanopartículas de prata também pode ser acompanhada por espectroscopia UV-Vis, acompanhando o efeito da absorção por *plasmon* ressonante descrito anteriormente no item 2.3.

A absorção de radiação visível geralmente resulta da excitação de elétrons de ligação, assim, os picos de absorção podem ser relacionados com os tipos de ligações dos compostos em estudo [37, 40]. No entanto quando se trata de dispersões coloidais, como no caso das nanopartículas, a lei de Lambert Beer não pode ser aplicada. Sendo também diferente a teoria que descreve o fenômeno, como visto no item 2.3., pois as bandas obtidas estão relacionadas com o efeito *plasmon* ressonante [38, 40].

4.4.6. Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET)

Para que uma amostra possa ser analisada por MET é necessário que ela possua alguns nanômetros de espessura, seja limpa, condutora ou estável sob a ação do feixe [39, 40]. O método de preparação de amostras de nanopartículas coloidais para MET é conduzido pelo depósito de uma gota da solução em um *grid*, um filme de carbono amorfo (com 3-5 nm de espessura) sustentado em uma grade de cobre com 3 mm de diâmetro, representado na figura 24. A amostra fica inteiramente pronta quando o solvente evapora completamente. Devido a rugosidade natural do filme de carbono e da diferença de contraste com a nanopartícula, o limite mínimo de detecção é 1 nm de diâmetro [39, 40].

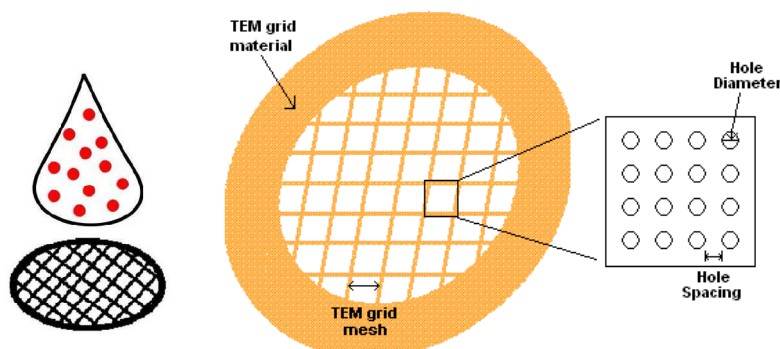


Figura 24 Representação do grid [40]

Todo o estudo de caracterização usando MET foi feito no LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, em um equipamento *JEOL 2100*.

O microscópio eletrônico de transmissão, é um importante instrumento na caracterização de materiais nanoestruturados por ter uma resolução subnanométrica. Essa técnica é muito utilizada na análise da morfologia, do arranjo atômico e de defeitos de materiais. No caso de nanopartículas, pode ser usado na determinação do tamanho médio e da forma das mesmas, enquanto imagens de alta resolução revelam detalhes a nível atômico [39, 40]. O feixe de elétrons de alta energia é gerado em um canhão eletrônico; um conjunto de lentes condensadoras (C_1 , C_2 e C_3), são responsáveis por transmitirem o feixe até a amostra; a etapa seguinte se constitui de uma lente objetiva, que recombina os feixes difratados e transmitidos para a formação da imagem; um conjunto de lentes intermediárias projeta a imagem em uma tela ou detector, representado no esquema da figura 25. A recombinação dos feixes difratados e transmitidos com diferentes intensidades resulta na diferença de contraste da imagem formada [39, 40].

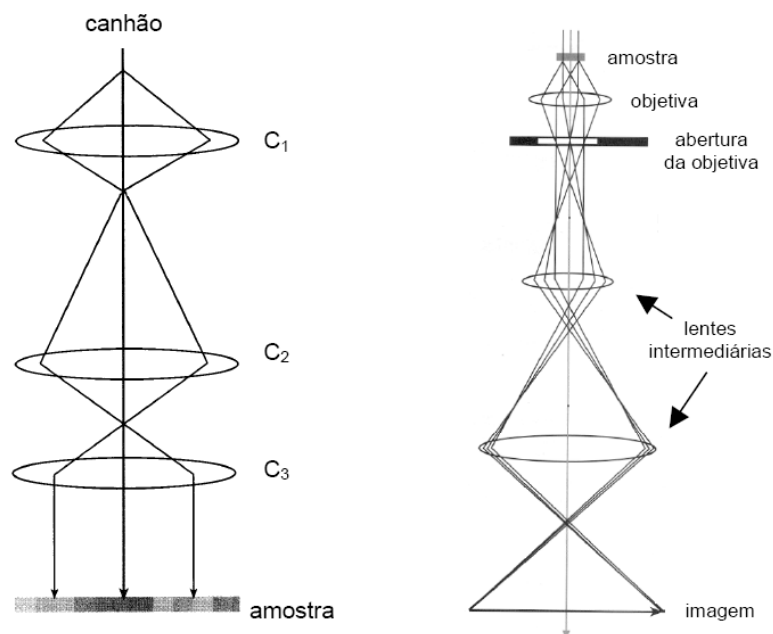


Figura 25 Esquema de funcionamento de um microscópio de transmissão [39, 40].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Preparação das nanopartículas de prata

Através da síntese descrita no item 4.4.1. a dispersão coloidal de nanopartículas de prata foi preparada e homogeneizada aos insumos de beneficiamento têxtil e as caracterizações foram feitas por espectroscopia UV-visível e por microscopia de transmissão eletrônica.

Enquanto a reação ocorre, alguns testes rápidos podem ser feitos para verificar se a Ag^+ esta sendo reduzida a Ag^0 , inclusive saber quando é tempo de parar a reação.

Foi coletado durante a síntese, alíquotas do meio reacional e soluções aquosas de Na_2S e $Na_2S_2O_3$ foram posteriormente adicionados ao meio. Quando havia íons Ag^+ presentes na solução, observava-se a forma de um precipitado preto indicando o final da reação de redução [44].

5.2. Análise de espectroscopia UV-visível da dispersão coloidal de nanopartículas de prata

Foi preparado uma dispersão aquosa de nanopartículas de prata com 1000 ppm. No entanto, foi necessária a diluição da mesma, para que o pico de absorção permanecesse dentro do limite de detecção do espectrofotômetro. A síntese de nanopartículas de prata fornece um espectro de absorção com bandas de *plasmon* ressonante na região de 400 nm, corroborando com os dados encontrados na literatura [36].

As figuras 26 e 27 a seguir, mostram a dispersão preparada, o espectro de absorção UV-vis das nanopartículas de prata aquosas diluídas e suas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

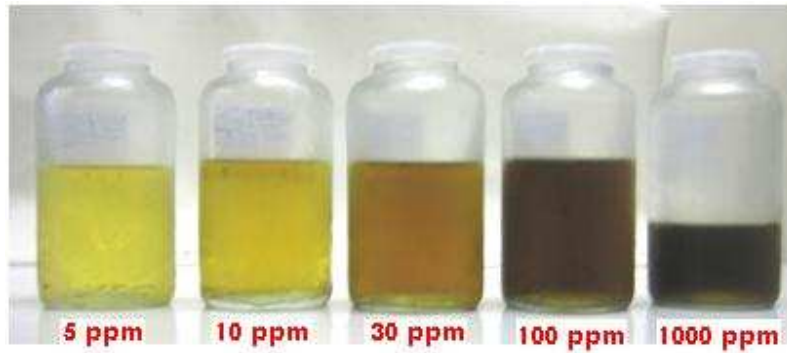


Figura 26 Da direita para a esquerda foto da dispersão coloidal de nanopartículas de prata preparadas, diluídas da solução original de 1000 ppm

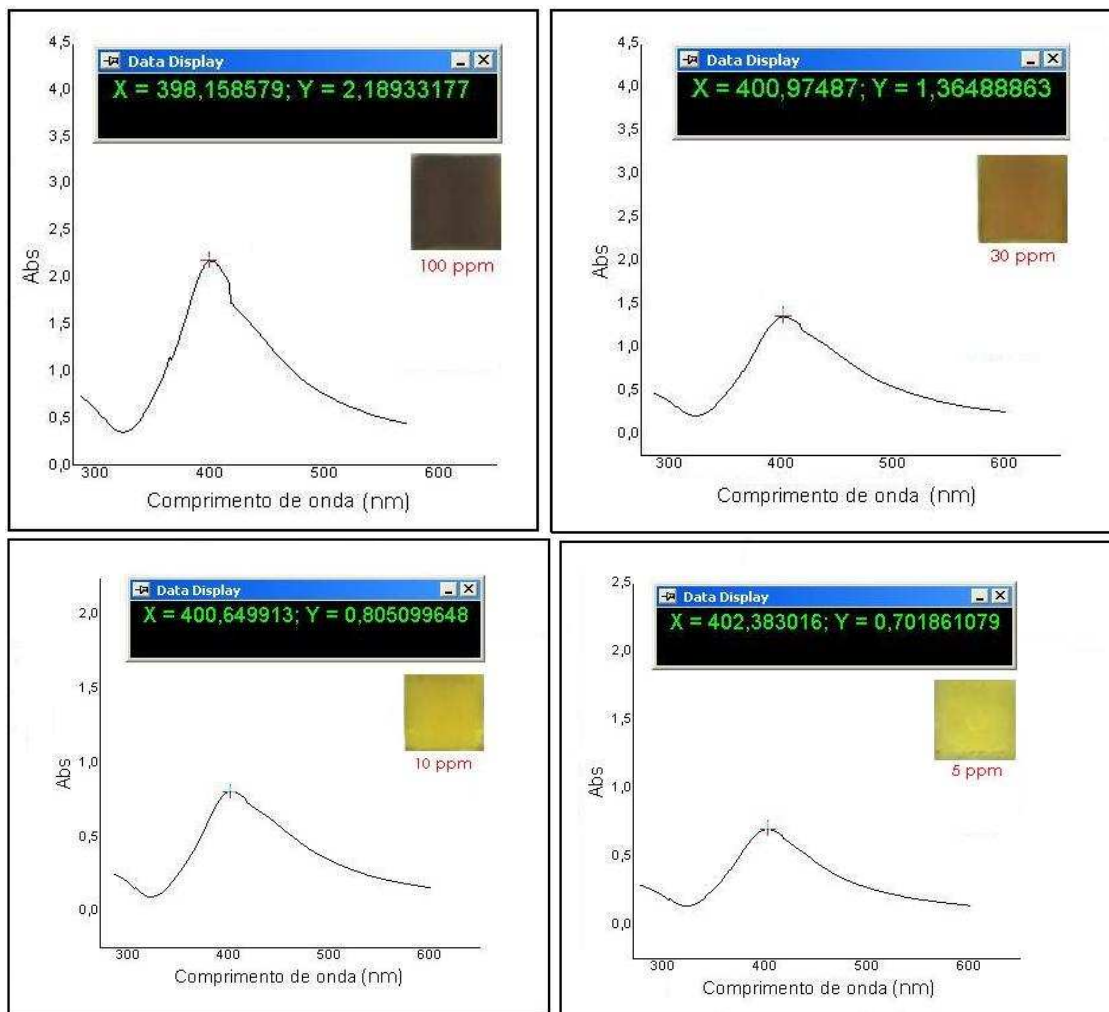


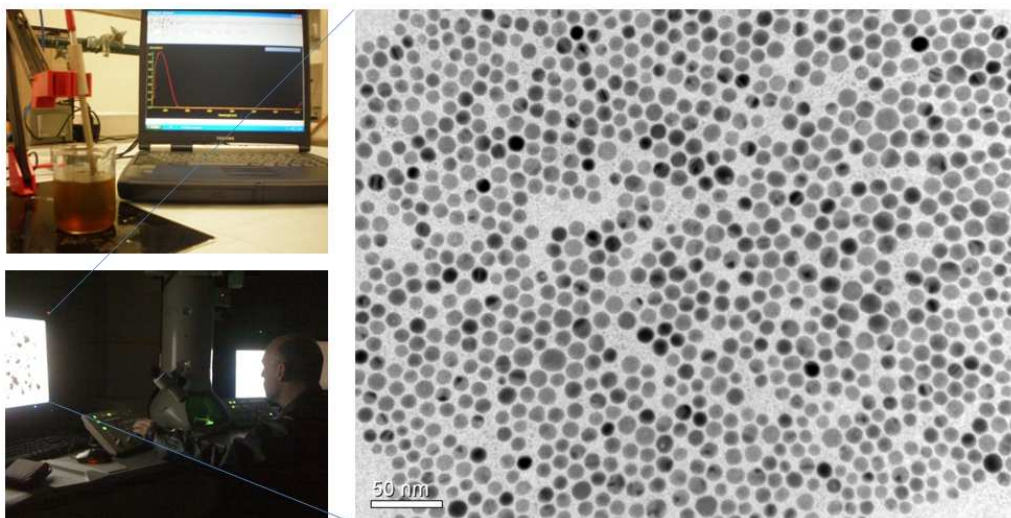
Figura 27 Espectros de UV-visível das nanopartículas de prata diluídas da solução original de 1000 ppm.

O espectro de absorção óptico das nanopartículas metálicas dominados por ressonância de superfície de *plasmon*, decorrentes de seus tamanhos, move-se para comprimentos de onda mais longos com o aumento do tamanho das partículas. A posição e a forma do *plasmon* ressonante são fortemente dependentes do meio dielétrico das nanopartículas e das espécies adsorvidas na superfície. De acordo com a teoria de Mie [23] apenas uma única banda de *plasmon* é esperada no espectro de absorção de nanopartículas esféricas enquanto partículas anisotrópicas podem dar origem a duas ou mais faixas de *plasmon* dependendo das formas diferentes das nanopartículas. O resultado prático da teoria de Mie é que para partículas de prata menor do que cerca de 40 nm de diâmetro, irá mostrar um forte pico acentuado que está localizado na faixa entre 380 a 420 nm. Este pico é o resultado de uma combinação de absorção e espalhamento de luz devido às interações com o campo de *plasmon* [21].

Percebe-se na figura 27, pelos espectros obtidos experimentalmente que as bandas de *plasmon* são ampliadas com uma cauda de absorção nos comprimentos de onda mais longos, o que pode ser devido à distribuição do tamanho das partículas [43].

Observa-se ainda que a abertura das bandas de *plasmon* reflete uma ampla distribuição de tamanhos de partículas compatível com as imagens de MET.

5.3. Análise de microscopia eletrônica das nanopartículas de prata



LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC

Figura 28 No canto superior esquerdo análise espectrofotométrica UV-Visível do insumo, realizada no LabSiN – UFSC; no canto inferior esquerdo análise de caracterização por microscopia eletrônica de nanopartículas de prata à 100 ppm em solvente orgânico xileno, re

A aparência morfológica da dispersão coloidal das nanopartículas de prata foi observada por MET, apresentando nas figuras 28, 29, 30, 31, 32 e 33, partículas relativamente esféricas com uma distribuição não homogênea de dimensões e formas em acordo com os espectros de UV-visível.

A técnica de obtenção de imagens por *bright-field* consiste em selecionar o feixe transmitido (seta em verde na figura acima) para obter as imagens, neste caso o contraste das partículas se dá de tal forma que objetos mais espessos ou mais densos aparecem mais escuros nas imagens (seta verde na figura 29).

Já na técnica de *dark-field*, selecionamos com uso da abertura da lente objetiva apenas um dos feixes difratados suprimindo todos os outros e fazendo com que novas imagens se revelem por diferentes escolhas do feixe difratado, observamos pelas duas imagens de *dark-field* acima relacionada com duas condições do feixe refratado (setas em azul e amarelo na figura 29).

Observa-se que a dispersão aquosa de nanopartículas de prata mantém sua estabilidade tanto na forma concentrada como nas formas diluídas, sugerindo assim uma redução substancial no custo de embalagem e

transporte, além de utilizar menos água no preparo do insumo contendo nanopartículas de prata.

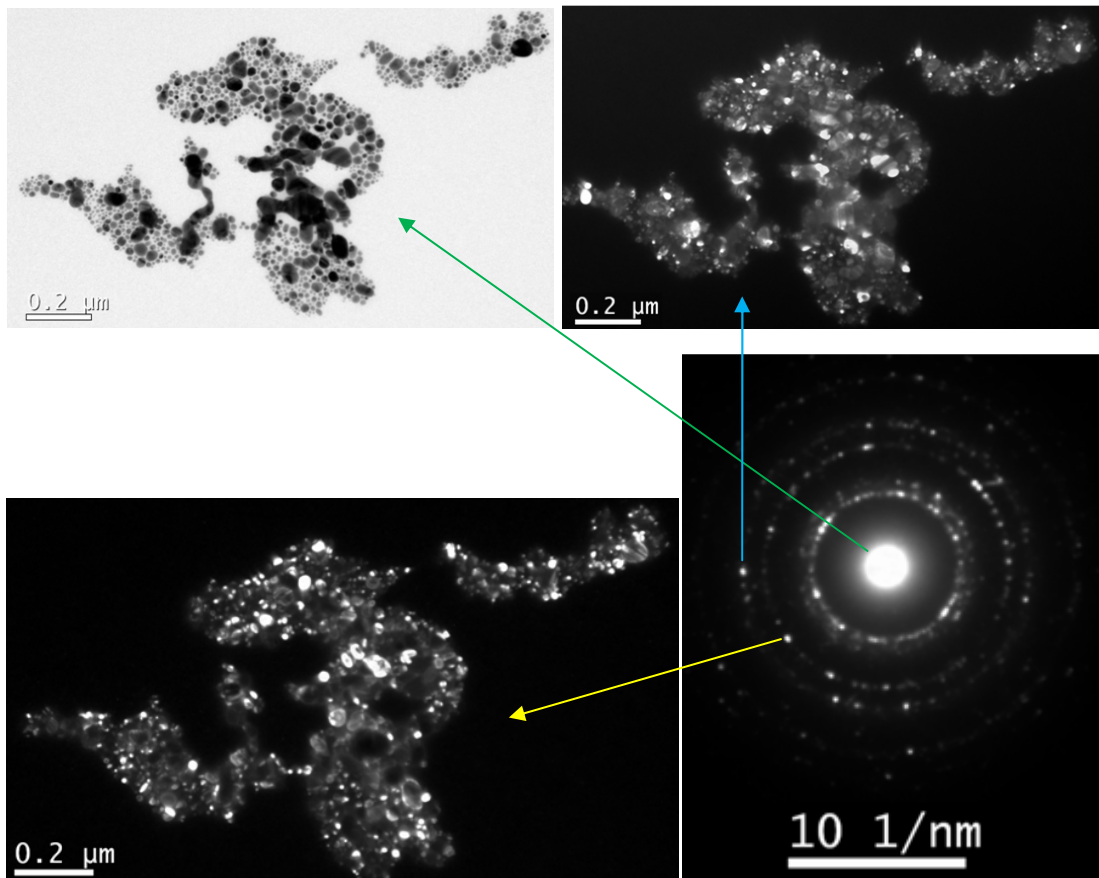


Figura 29 Micrografias de MET da dispersão a 1000 ppm utilizando as técnicas de bright-field, dark field e difratometria

As imagens de microscopia da figura 29 são referentes à dispersão coloidal de prata a 1000 ppm – solução original. Observa-se nanopartículas de formato esférico como um todo e uma má distribuição de tamanho. A difração de raios-x nos informa a policristalinidade das nanopartículas.

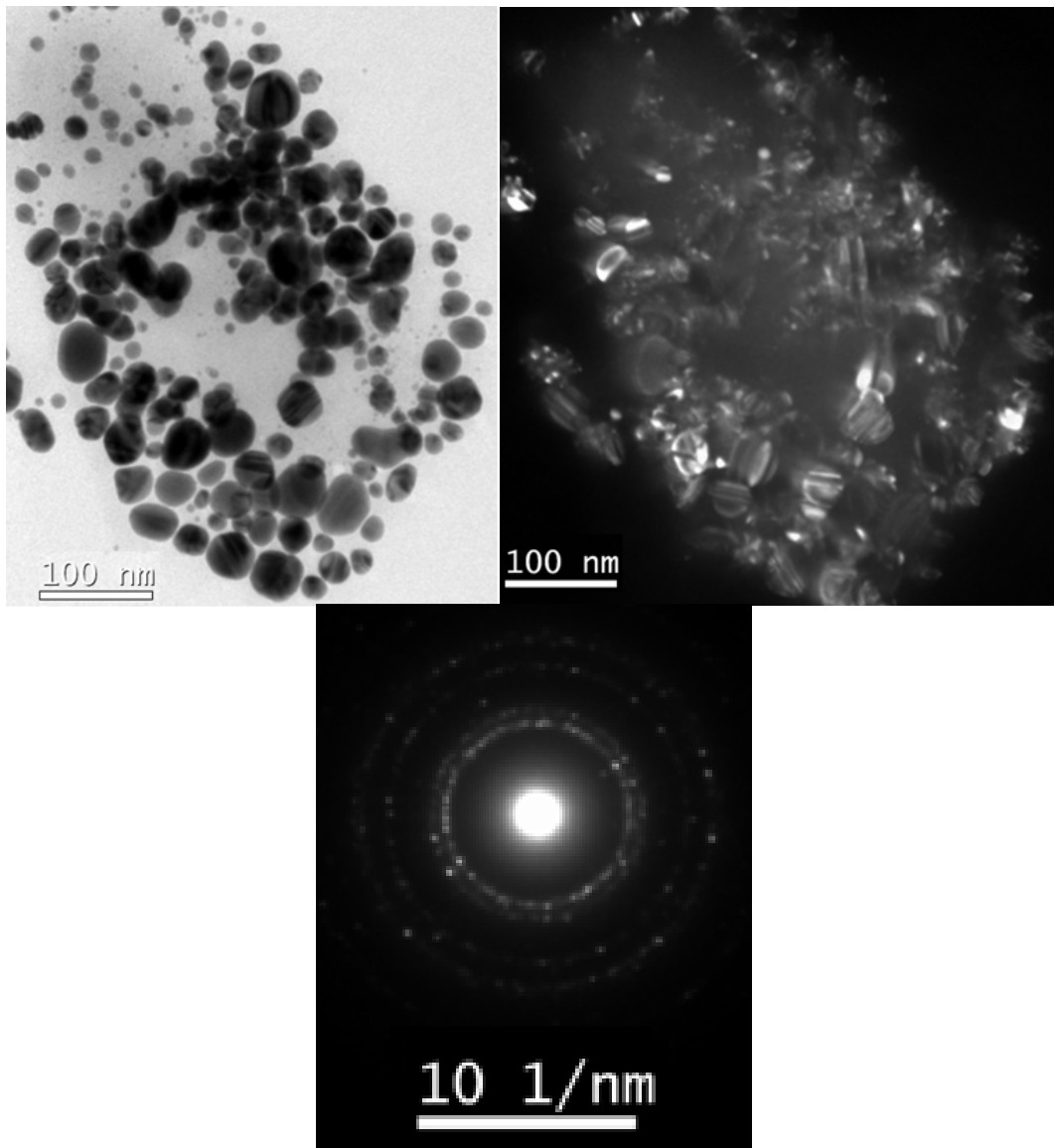


Figura 30 Micrografias de MET da dispersão a 100 ppm utilizando as técnicas de bright field, black field e difratometria.

A figura 30 revela imagens da dispersão coloidal de prata diluída da solução original (concentração de 1000 ppm) para 100 ppm e as imagens 31 e 32 são de dispersões diluídas para 1 ppm. Percebe-se que o tamanho médio das nanopartículas está em torno de 40 nm e que contém uma distribuição não homogênea corroborando com as análises de UV-visível. Percebe-se que o comportamento e estabilidade das nanopartículas é o mesmo para a solução concentrada de 1000 ppm.

As imagens cuja escala apresenta 200 nm a 100 nm foram obtidas em uma faixa de magnificação que varia de 100.000 a 300.000 vezes.

Nas imagens de *dark-field* apenas o feixe difratado é selecionado para se obter o melhor contraste da imagem das partículas e de acordo com a difratometria pode-se comprovar o caráter policristalino das partículas.

Análises mais detalhadas podem revelar tamanho médio de grão e/ou orientação preferenciais das nanopartículas. O tamanho médio das partículas e a policristalinidade podem ser estudadas medindo-se os raios dos anéis observados nas imagens de difratometria. As análises não foram feitas, pois são mais detalhadas e sugerem objetos de estudos futuros.

Podemos atribuir o espaçamento entre as nanopartículas ao tamanho médio do encapsulante ou estabilizante polimérico utilizado.

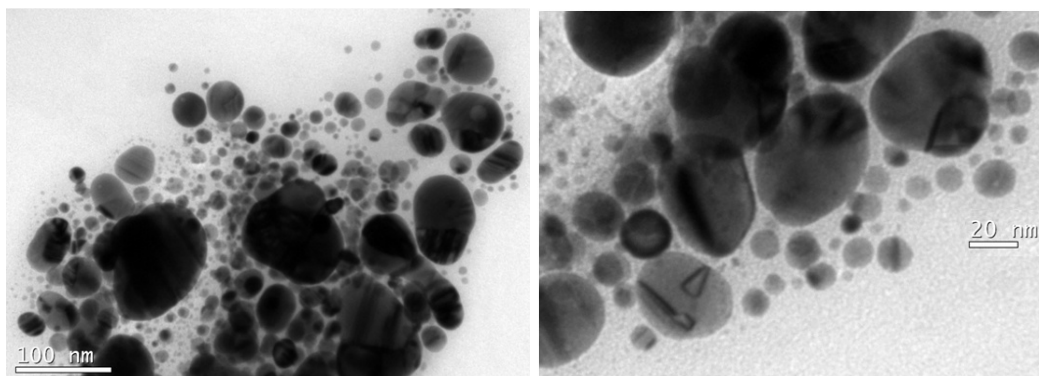


Figura 31 Micrografias de MET com diferentes magnificações, da dispersão a 1 ppm utilizando as técnicas de bright-field, dark-field e difratometria.

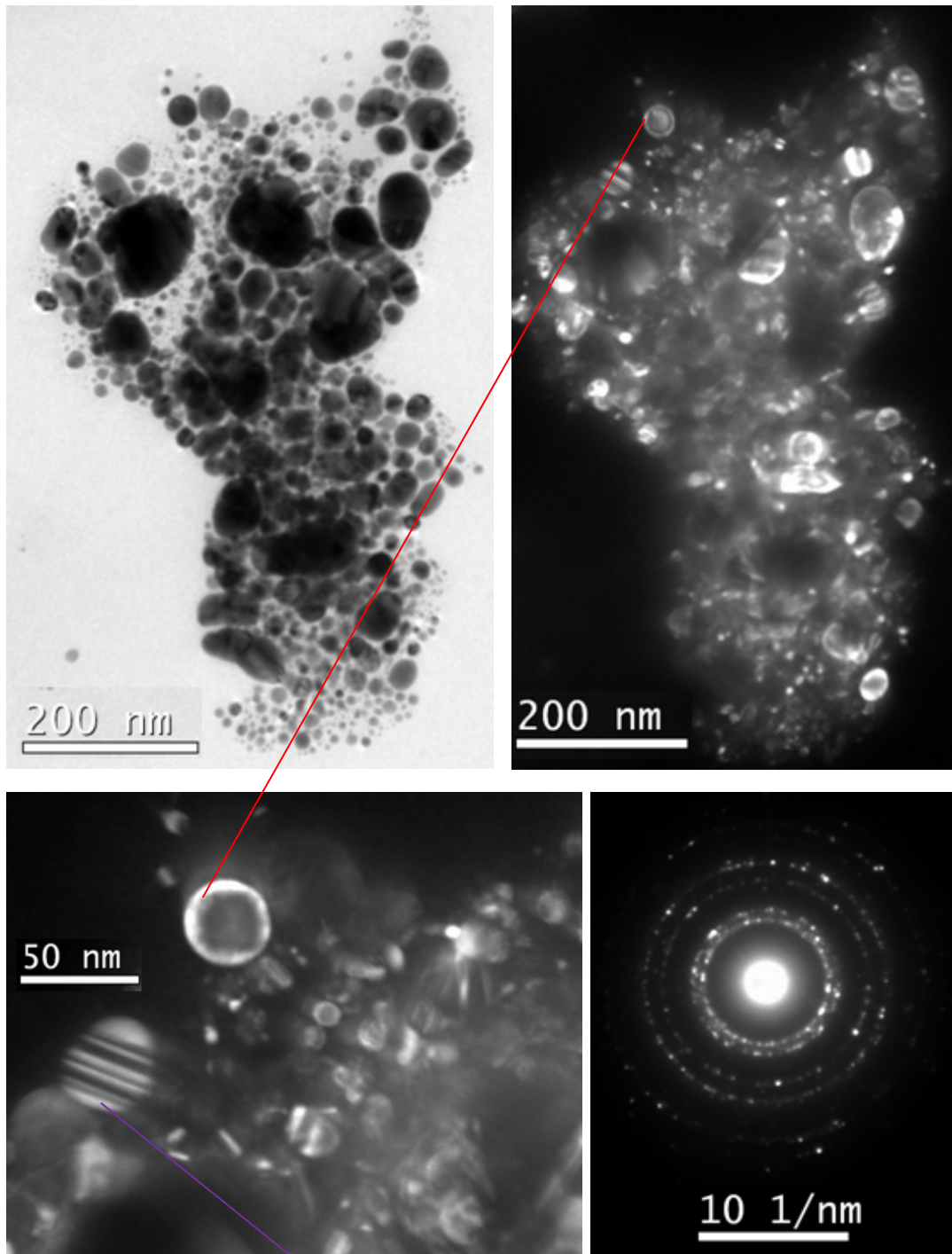


Figura 32 Micrografias de MET da dispersão a 1 ppm utilizando as técnicas de bright-field, dark-field e difratometria

Observam-se na figura 32, franjas de interferência do feixe eletrônico (setas roxa e vermelha) causadas pela cristalinidade do material, estas franjas quando observadas com maior resolução podem nos revelar informações sobre estrutura atômica e parâmetros de rede do material observado e também sugere objeto de investigações futuras.

5.4. Têxtil com nanopartículas de prata e água residual da lavagem

Foram observadas alterações na cor do tecido felpudo pré-alvejado após a aplicação do produto a base de nanopartículas de prata em virtude da concentração utilizada do mesmo. Visando avaliar a influência da concentração do insumo na alteração da cor das amostras foram realizados testes com aplicação do produto nas concentrações de 5, 10 e 30 ppm, figura 33.

Para a avaliação da relação entre a concentração da dispersão aplicada do produto na ação antimicrobiana sobre o substrato têxtil, foram realizadas análises microbiológicas nas amostras. Foram também realizados testes de grau de branco nas amostras beneficiadas, em diferentes condições de concentração da dispersão.

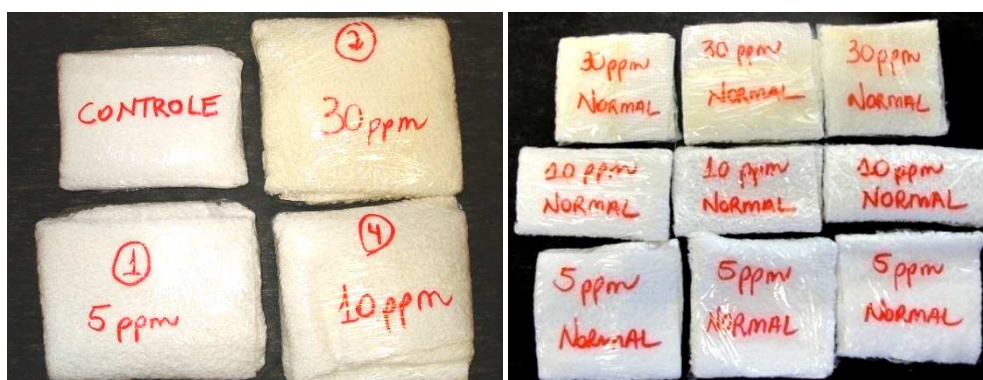


Figura 26 Tecidos felpudos de algodão tratados com o insumo contendo nanopartículas de prata e separados para testes e análises

Os resultados da análise de branco nas amostras de tecidos felpudo de algodão, em diferentes condições de concentração da dispersão de nanopartículas de prata, 5, 10 e 30 ppm, podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 Leitura de cor em espectrofotômetro (Método Ganz).

Amostra	Dados				Grau de Branco
	L*	a*	b*	C*	
Controle	94,15	-0,08	2,55	2,55	73,23
5 ppm	94,60	-0,36	3,73	3,75	68,92
10 ppm	93,91	-0,60	5,69	5,72	58,20
30 ppm	93,28	-1,03	10,84	10,89	32,75

Na tabela 3: L* é a luminosidade que indica a variação de branco ao preto; a* é a variação de cor do verde ao vermelho; b* é a variação de cor do amarelo ao azul e c* é a cromaticidade que indica a pureza da cor.

Os ensaios de avaliação de branco foram realizados no LANTEVE - Laboratório do SENAI -Blumenau – SC. Na realização dos ensaios da determinação da cor utilizou-se o equipamento espectrofotômetro *Minolta CM-3700D*, e o *Software Minolta Spectramatch v3.5D*.

A água residual proveniente da lavagem dos tecidos tratados com o insumo foi levada para análise da liberação do produto para o meio de lavagem. Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Automação em Química Analítica do Departamento de Química da UFSC.

- Limite de detecção da técnica é de 3,47 ppb;
- Limite de quantificação da técnica é de 11,6 ppb;

Tabela 4 Resultados da análise de AAS

[Ag] ppm	ABS	[Ag+] ppb encontrada
1	0,0113	0,0068
10	0,0261	0,0229
20	0,0236	0,0260
30	0,0213	0,0224

Considerando que todas as amostras analisadas após 30 lavagens possuem concentração de prata abaixo do limite de quantificação da técnica conforme apresentado na tabela 4, podemos atribuir uma boa eficiência ao encapsulante bifuncional na estabilização e no ancoramento das nanopartículas às fibras de algodão.

5.5. Análise de eficiência antimicrobiana do tecido beneficiado com nanopartículas de prata

Em um teste preliminar foi feita a impregnação do tecido com leite no aparelho de *foulard* – este é um teste utilizado pela indústria têxtil, rápido, barato e eficaz para comprovação do efeito bactericida pelo odor. Os tecidos impregnados foram mantidos em condições de calor e umidade. O tecido “controle” sem o insumo apresentou mau cheiro em horas; o tecido antes

tratado com 5 ppm de nanopartículas de prata apresentou mal cheiro depois de 1 dia; 10 ppm depois de 2 dias e 30 ppm, após três dias de calor e umidade.

Este teste comprova o efeito bactericida e bacteriostático desejável. O resultado pode ser relacionado com o teste de branco para se ter uma relação entre eficiência antimicrobiana e branco ótimo desejável.

A atividade bactericida dos tecidos foi avaliada complementarmente conforme a norma japonesa padrão da indústria têxtil: *JIS Z 2801 - Antimicrobial Surface Test Method*, concebida para medir quantitativamente a capacidade de uma superfície antimicrobiana aniquilar ou inibir o crescimento de microorganismos. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microbiologia e Fisiologia Patológica Experimental da UNESC e foi utilizado cepas da bactéria Gram positiva, *Staphylococcus aureus*. As amostras da figura 34 são respectivamente de 30 ppm e 5 ppm de nanopartículas de prata, onde ambas mostraram atividade bacteriostática porém na amostra 2 que contém 5 ppm de nanopartículas de prata houve o crescimento de bactérias, mas numa quantidade reduzida o que é conferida pela espessura da faixa na amostra.

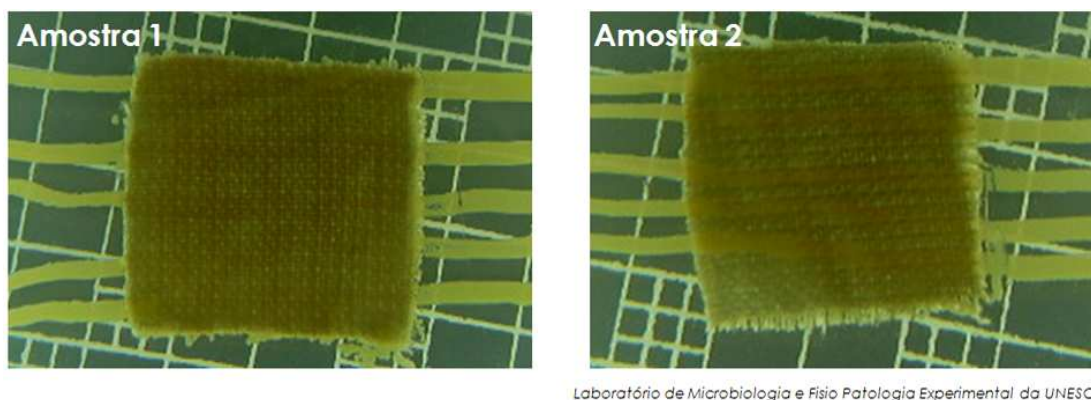


Figura 34 Amostra 1: Não cresceu por cima do tecido, atividade bacteriostática positiva; Amostra 2: Cresceu por cima do tecido, porém houve diminuição na largura da faixa, atividade bacteriostática positiva.

De acordo com a norma técnica *ATCC 2149* utilizando o microorganismo *Gram* negativo, *Klebsiella pneumoniae*. A eficácia antimicrobiana dos tecidos foi verificada pela redução do número de micro-organismos no material têxtil tratado. Esta análise foi feita pela empresa Controlbio CNPJ: 67.185.108/0001-77 e reportada na figura 35.

Material: Tecido		Ordem de serviço/ano: 01291/2010		
Data de entrada: 22/04/2010		Hora de entrada: 10:36		
Condições de coleta: Saco plástico		Condições de transporte: temperatura ambiente		

Amostra	N.º de bactérias no tempo zero <i>Klebsiella pneumoniae</i>	N.º de bactérias após 1 h. de contato <i>Klebsiella pneumoniae</i>	Redução logarítmica	% de Redução
Branco	1,7.10 ⁵	1,3.10 ⁵	0,12	23,52
Tecido c/ 1 ppm	1,7.10 ⁵	2,9.10 ⁴	0,77	82,94
Tecido c/ 30 ppm	1,7.10 ⁵	9,0.10	3,28	99,94
Tecido c/ 10 ppm	1,7.10 ⁵	1,7.10 ⁴	1,00	90,00
Tecido c/ 5 ppm	1,7.10 ⁵	2,5.10 ⁴	0,84	85,29

Responsável pelo laboratório Maria José Silveira CRBio 18.098-01	Assistente de microbiologia Camila Silveira CRBio 43127/01-D
--	--

Controlbio Ass. Técnica Microbiológica S/S Ltda.

Figura 27 Resultados microbiológicos reportados pela empresa Controlbio, referente à análise em tecido tratado com nanopartículas de prata

A análise indica uma redução do número de bactérias para a amostra padrão (branco). É provável que esta redução tenha ocorrido pela presença de resíduo de goma ou outro finalizador no tecido que contenha conservantes.

Observa-se a eficácia do tecido tratado com o antimicrobiano a base de nanopartículas de prata pela redução da bactéria *Klebsiella*, utilizada nesta análise, este microrganismo pode ser encontrado na água, solo e ar.

6. CONCLUSÕES

As nanopartículas de prata foram compatibilizadas com o insumo químico industrial para acabamento têxtil, no que foi realizado o monitoramento por espectroscopia de UV-visível e suas dimensões aproximadas foram caracterizadas por microscopia de transmissão eletrônica – MET.

Essas análises mostraram a estabilidade química do colóide em altas concentrações e mesmo após diversas diluições.

A eficiência antimicrobiana foi confirmada pelas análises microbiológicas por metodologias internacionais em diferentes laboratórios corroborando com as informações da literatura.

O insumo químico nanoparticulado obtido pela compatibilização da dispersão coloidal preparada com os insumos de beneficiamento têxtil mostrou boa estabilidade nos tecidos, visto que a impregnação mostrou-se eficiente mesmo após 30 lavagens, mantendo as nanopartículas ancoradas nas fibras de algodão.

Uma vez impregnadas as nanopartículas de prata em tecido de algodão, as mesmas não saem em água, mantendo a atividade antimicrobiana nos tecidos por mais tempo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KI H. Y., KIM J. H., KWON S. C., JEONG S. H., *Journal of Materials Science*, 42, (2007) , 8020–8024;
- [2] GAO, Y., & CRANSTON, R., *Recent advances in antimicrobial treatments of textiles*, *Textile Research Journal*, 78, (2008), 60–72;
- [3] GORENSEK, M., & RECELJ, P., *Nanosilver functionalized cotton fabric*. *Textile Research Journal*, 77, (2007), 138–141;
- [4] CZAJKA, R., *Development of medical textiles*, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, (2005), 13, 13–15;
- [5] LEE H. J., YEO S. Y., JEONG S. H., *Journal of Materials Science*, 38, (2003), 2199 – 2204;
- [6] HONG S. H., KIM R. and CHOI C. N., *Fiber Technology and Industry*, (Korea), 2, (1998), 286;
- [7] WASHINO W., in “*Functional Fibers: Trends in Technology and Product Development in Japan*”, (Toray Research Center, Japan, 1993);
- [8] YOON, K.; BYEON, J. H.; PARK, J.; HWANG, J. – *Susceptibility constants of Escherichia coli and Bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles*, *Science of the Total Environment*, v.373, 2007, 572–575;
- [9] FUNG, M. C; BOWEN, D. L. *Silver products for medical indications: risk-benefit assessment*, *Journal of Toxicology and Clinical Toxicology*, v.34, 1996, p.119-126;
- [10] GERANIO L., HEUBERGER M., and NOWACK B., *The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing*, *Environ. Sci. Technol.* (2009);
- [11] NOWACK, B.; BUCHELI, OCCURRENCE T. D., *Behavior and effects of nanoparticles in the environment*, *Environ. Pollut.*, 150, 2007, 5–22;

- [12] *The Royal Society and the Royal Academy of Engineering* (2004).
- [13] FEYNMAN, R. P. *There's plenty of room at the bottom*, *Journal of Microelectromechanical Systems*, v.1, n.1, 1992, p.60-64;
- [14] N.Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*, 1974;
- [15] Disponível em: <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detail.jsp?id=71159>, acessado em segunda-feira, 31 de maio de 2010;
- [16] *Nanotechnology Consumer Product Inventory*. Washington, DC, Disponível em: <http://www.nanotechproject.org/consumerproducts>;
- [17] Philip Curtin, "Safety Agency Lacks Risk Data, Report Says," *Washington Post*, August 17, 2009;
- [18] Lux Research and Scientific. *The EU-funded Observatory Nano*, disponível em: <http://www.observatory-nano.eu/project/>;
- [19] *Owing to delays driven by the difficulty of assessing developments in novel technologies, the time it takes for USPTO to reach a decision has increased from an average of 33 months in 1985 to 47 months in 2005 (Lux Research 2008)*;
- [20] STUART T. GENTRY, STEPHEN J. FREDERICKS and ROBERT KRCHNAVEK - *Controlled Particle Growth of Silver Sols through the Use of Hydroquinone as a Selective Reducing Agent - Langmuir* 2009, 25, 2613-2621;
- [21] BREGGIN L., FALKNER R., JASPERS N., PENDERGRASS J. and PRTER R., *Securing the Promise of Nanotechnologies*, Royal Institute of International Affairs, 2009, Registration No. 208223;
- [22] Santos O. K., Nanopartículas de prata estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas,

Qualificação de pós-doutorado em química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010;

[23] KLABUNDE, K. J. – *Nanoscale materials in chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001;

[24] SEGALA, K. – Fabricação de um introdutor de cateter e uma cânula de sucção cirúrgica com polímero anti-séptico impregnado por nanopartículas de prata, Qualify – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007;

[25] KENNETH J., KLABUNDE, *Nanoescale Materials in Chemistry*, Copyright: Jhon Wiley & Sons, Inc. (2001);

[26] LUIS M. LIZ-MARZÁN, *Nanometals: formation and color*, ISSN:1369 7021, Copyright: Elsevier Ltd 2004;

[27] ALDO J. G., ZARBIN, Química de (nano) materiais, Química Nova, Vol. 30, No. 6, 1469-1479, 2007;

[28] A. ZIELINSKA *et al.* / *Procedia Chemistry* 1 (2009) 1560– 1566;

[29] R. DASTJERDI *et al.* / *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 345 (2009) 202–210;

[30] R. VAIDYANATHAN *et al.* / *Biotechnology Advances* 27 (2009) 924–937;

[31] MOCK J. J., BARBIC M., SMITH D. R., SCHULTZ D. A. and S. Schultz, J. *Chem. Phys.* 116 (2002) 6755-6759;

[32] MAILLARD M., GIOGIO S., PILENI M.-P., *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2466-2470;

[33] HE R., QIAN X., YIN J., ZH Z., *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3783–3786;

[34] M.H. EL-RAFIE *et al.* / *Carbohydrate Polymers* 80 (2010) 779–782;

- [35] R. DASTJERDI *et al.* / *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 345 (2009) 202–210;
- [36] JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. – *Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. Chem. Commun.*, 617–618, 2001;
- [37] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. – *Princípios de análise instrumental*, 5.ed. Porto Alegre: *Bookman*, 2002;
- [38] CREIGHTON, J. A.; EADONT, D. G. – *Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v.87(24), 3881-3891, 1991;
- [39] LEITE, M. S. – *Diferenças Estruturais em Nanopartículas de Ag e Au Coloidais*, Dissertação de Mestrado – Unicamp – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003;
- [40] SONAI, G. G. - *Preparação e caracterização de nanopartículas de Prata em meio aquoso e orgânico, com impregnação em borrachas de silicone contendo $\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4$ para fim antimicrobiano*, Trabalho de conclusão de curso – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008;
- [41] *Business.in.com - Are Nanoparticles a Health Hazard?* – Disponível em: <http://business.in.com/article/briefing/are-nanoparticles-a-health-hazard/14132/1>, Acesso em 16/06/2010;
- [42] Benjamin Wiley, Yugang Sun, Brian Mayers, and Younan Xia - *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver - Chem. Eur. J.* 2005, 11, 454 – 463;
- [43] MULVANEY P., *Surface Plasmon spectroscopy of nanosized metal particles, Langmuir* 12 (1996) 788 – 800;

[44] AYMONIER, C.; SCHLOTTERBECK, U.; ANTONIETTI, L.; ZACHARIAS, P.; THOMANN, R.; TILLER, J. C.; MECKING - *S. Chem. Commun.* 2002, 8, 3018-3019;

[45] BONIFÁCIO, Leonardo da Silva. Processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: uma abordagem química. 2006, 116 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo;

[46] S. NATH *et al.* / *Journal of Colloid and Interface Science* 341 (2010) 333–352;

[47] Pais, A. "Einstein on Planck: 1905. The Rayleigh-Einstein-Jeans Law." §19b in *Subtle is the Lord: The Science and the Life of Albert Einstein*. New York: Oxford University Press, pp. 372-375, 1982;

[48] Efeito Tyndall. In Infopédia, Porto: Porto Editora, 2003-2010. (Consult. 2010-07-07). Disponível: [http://www.infopedia.pt/\\$efeito-tyndall](http://www.infopedia.pt/$efeito-tyndall);

[49] PRADEEP T., ANSHUP / *Thin Solid Films* 517 (2009) 6441–6478;