

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE  
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM PARTÍCULAS DE  
CELULOSE MICROCRISTALINA PARA USO NA DESINFECÇÃO DE ÁGUA

ANA CRISTINA EXTERKOETTER

JOINVILLE

2018

ANA CRISTINA EXTERKOETTER

INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM PARTÍCULAS DE  
CELULOSE MICROCRISTALINA PARA USO NA DESINFECÇÃO DE ÁGUA

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de  
Mestrado em Engenharia de Processos da  
Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE –  
como requisito parcial para obtenção do título de  
mestre em Engenharia de processos.

Orientador: Prof. Dr. André Lourenço Nogueira  
Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andréa Lima dos Santos  
Schneider

JOINVILLE

2018

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

E96i Exterkoetter, Ana Cristina  
Incorporação de nanopartículas de prata em partículas de celulose microcristalina para uso na desinfecção de água / Ana Cristina Exterkoetter; orientador Dr. André Lourenço Nogueira; coorientador Dr. Andréa Lima dos Santos Schneider. – Joinville: UNIVILLE, 2018.

69 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Água - Purificação – Desinfecção. 2. Nanopartículas. 3. Materiais nanoestruturados. I. Nogueira, André Lourenço (orient.). II. Schneider, Andrea Lima dos Santos. II. Título.

CDD 620.5

Elaborada por Christiane de Viveiros Cardozo – CRB-14/778

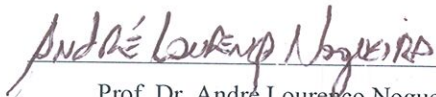
## Termo de Aprovação

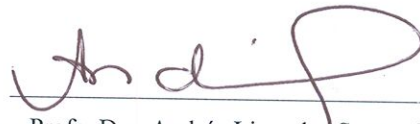
### “Incorporação de Nanopartículas de Prata em Partículas de Celulose Microcristalina para uso na Desinfecção de Água”

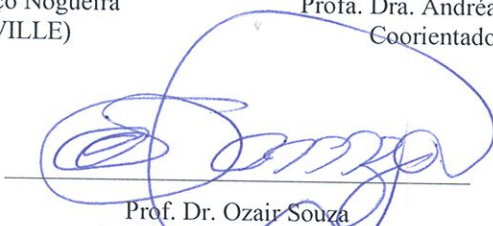
por

Ana Cristina Exterkoetter

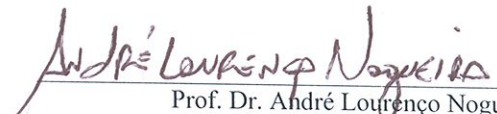
Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.


  
Prof. Dr. André Lourenço Nogueira  
Orientador (UNIVILLE)


  
Profa. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider  
Coorientadora (UNIVILLE)

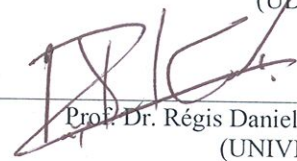
  
Prof. Dr. Ozair Souza  
Coordenador do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

#### Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. André Lourenço Nogueira  
Orientador (UNIVILLE)

  
Profa. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider  
Coorientadora (UNIVILLE)

  
Prof. Dr. Luciano André Deitos Koslowski  
(UDESC)

  
Prof. Dr. Régis Daniel Cava  
(UNIVILLE)

Joinville, 27 de março de 2018.

Dedicado a Deus, aos meus pais, Anete Heinzen Exterkoetter e Silvestre Exterkoetter por acreditarem nos meus sonhos e pela dedicação ao longo dos anos de estudo e ao meu esposo Antônio Vinicius pelo incentivo e companheirismo.

*"Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível."*

(Charles Chaplin)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus por mais essa conquista, por me impulsionar a mergulhar em águas profundas.

Aos meus pais Anete Heinzen Exterkoetter e Silvestre Exterkoetter por não medirem esforços para realizar meus sonhos, pelas oportunidades que me ofereceram ao longo da vida. Por serem minha inspiração nos momentos difíceis.

Ao meu esposo Antônio Vinicius de Oliveira pelo incentivo, compreensão, carinho e dedicação durante todo os meses de estudo.

Ao meu irmão Bruno Exterkoetter e minha cunhada Pamela de Medeiros Barcelos Exterkoetter, por sempre desejarem meu sucesso e por me fazerem extremamente feliz me dando o bem mais precioso, meu afilhado Henrique.

Ao Prof. Dr. André Lourenço Nogueira, pela orientação neste trabalho, pelo conhecimento compartilhado e pela paciência durante essa etapa.

A Profa. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider, coorientadora, meu eterno agradecimento pela dedicação e determinação nos ensaios microbiológicos, pelo incentivo, pela ajuda e amizade.

Um profundo agradecimento aos colegas de turma Adriano, Ana, Maria Isabel, Marcelo, e Jeniffer, pelas noites compartilhadas e pelo incentivo durante toda essa jornada.

A todos os amigos dos Laboratórios da UNIVILLE, pela acolhida, pelo companheirismo, pela amizade e pelos momentos de descontração. Em especial a Aline Scheller, Cláudia Hack Gumz, Karin Maiara Cruzeta, Larissa Beatriz Souza, Renata Hack, por estarem sempre prontos para ajudar e por terem contribuído de forma importante para este trabalho. Que através de pequenos gestos de atenção, carinho, compreensão me fizeram sentir em uma família.

A Karyn Lanna Heinz e Lana Peschel, por toda disponibilidade, ajuda e contribuição durante o desenvolvimento desse trabalho.

À Cristiane Jost e Lara Martholly Di Martos pela colaboração para a realização dos ensaios de lixiviação realizados na UFSC.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos pela ajuda e companheirismo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Vários métodos têm sido estudados como alternativas para desinfecção da água, dentre eles a utilização de metais como a prata, principalmente na sua forma nanoestruturada. A incorporação dessas nanopartículas em algum substrato é indispensável para que sua aplicação como meio filtrante para desinfecção da água seja eficiente. Este trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas de prata usando o aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano (AES) como estabilizante e agente de acoplamento para incorporar estas nanoestruturas em partículas de celulose microcristalina vislumbrando o uso destas como recheio de filtro para uso na desinfecção da água. Entre as diferentes quantidades de AES avaliadas, a de 10,8 mmol.L<sup>-1</sup> foi a que resultou na maior concentração de nanopartículas de prata, com a menor dispersão de tamanhos e melhor estabilidade coloidal ao longo do tempo. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelaram que as nanopartículas sintetizadas com esta concentração de AES apresentaram geometria tendendo à esférica, e tamanho médio próximo a 5,0 nm. A funcionalização da celulose com as nanopartículas de prata foi comprovada por análises de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS). Testes de lixiviação foram conduzidos empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial, e os resultados demonstraram que mesmo após 28 dias de submersão em água, a quantidade de prata lixiviada a partir do substrato foi menor que 4%. Ensaio microbiológicos empregando como micro-organismos testes as bactérias *Escherichia coli* (Gram negativa) e *Staphylococcus aureus* (Gram positiva) mostraram que o recheio de filtro produzido apresentou excelente atividade antibacteriana.

**Palavras-chave:** Desinfecção de água, Nanopartículas de Prata, Micropartículas de Celulose, Atividade Antibacteriana, Funcionalização.



## **Abstract**

*Several methods have been studied as alternatives for water disinfection. Among them, the use of metals such as silver, mainly in its nanostructured form have gained great attention. The incorporation of these nanoparticles in a substrate is totally necessary in order to apply the product as an antibacterial filter medium for water disinfection. This work aimed to synthesize silver nanoparticles using the (aminoethyl-aminopropyl-trimethoxysilane (AES) as stabilizer and coupling agent to incorporate these nanostructures onto the surface of microcrystalline cellulose particles. In this way, such functionalized natural particles could be used as an antibacterial filter filling capable to disinfect water. Among the different amounts of AES tested, the concentration of 10.8 mmol.L<sup>-1</sup> resulted in a higher concentration of silver nanoparticles with smaller dispersion of sizes, and better colloidal stability along the time. Transmission electron microscopy (TEM) images revealed that the nanoparticles synthesized with this concentration of AES presented a geometry tending to spherical shape with an average size close to 5.0 nm. The functionalization of the cellulose microparticles with silver nanoparticles was confirmed by field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and induced coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Silver release tests were performed by using differential pulse voltammetry and the results demonstrated that even maintaining the sample under the water for 28 days, less than 4% (wt) of the total silver amount released from the cellulosic substrate. Microbiological tests using *Escherichia coli* (Gram negative) and *Staphylococcus aureus* (Gram positive) microorganisms showed that the produced filter filling had an excellent antibacterial activity.*

**Keywords:** *Water Disinfection, Silver Nanoparticles, Cellulose Microparticles, Antibacterial Activity, Functionalization*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação Esquemática da atividade antimicrobiana da prata.....	21
Figura 2 – Esquema dos mecanismos de ação antimicrobiana das NPsAg. ....	22
Figura 3 — Evolução do processo impregnação das nanopartículas de prata na superfície das partículas de celulose microcristalina: a) após 1 h; b) após 48 h; c) após 72 h.....	31
Figura 4 – Celulose microcristalina funcionalizada com distintas quantidades de nanopartículas de prata: a) celulose pura; b) 10 mL.g <sup>-1</sup> ; c) 20 mL.g <sup>-1</sup> ; d) 100 mL.g <sup>-1</sup> . .....	31
Figura 5 – Fluxograma utilizado no ensaio microbiológico.....	35
Figura 6 – Micrografias das nanopartículas de prata sintetizadas com diferentes concentrações de AES e os respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partículas das nanopartículas de prata sintetizadas.....	38
Figura 7 – Proposta reacional da formação das ligações de coordenação entre a prata e o aminosilano. ....	40
Figura 8 – Resultados de espectrofotometria de UV-Vis das nanopartículas de prata produzidas com diferentes concentrações de AES: a) espectros de absorbância obtidos logo após a realização das sínteses (primeiro dia); b) absorbância máxima ao longo de 10 dias. ....	41
Figura 9 – Variação do pH do meio reacional em função da concentração de AES. ....	44
Figura 10 – Micropartículas de celulose funcionalizadas com as nanopartículas de prata: a) celulose pura; b) 10 mL da dispersão de nanopartículas por grama de celulose (P10:1); c) 20 mL da dispersão de nanopartículas por grama de celulose (P20:1); d) 100 mL da dispersão de nanopartículas por grama de celulose (P100:1). .....	45
Figura 11 – Análises de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG) variando as proporções entre o volume da dispersão de prata coloidal e a massa de celulose microcristalina: a) celulose pura - P0:1 (0 mL.g <sup>-1</sup> ); b) P10:1 (10 mL.g <sup>-1</sup> ); c) P20:1 (20 mL.g <sup>-1</sup> ); d) P100:1 (100 mL.g <sup>-1</sup> ). ....	46
Figura 12 – Proposta reacional da ligação química das nanopartículas de prata na superfície da celulose, tendo o AES como agente de acoplamento: a) reação de hidrólise; b) reação de condensação.....	47

Figura 13 – Espectros de FTIR das amostras de celulose pura e funcionalizadas, secas a temperatura ambiente e curadas em estufa: a) espectros completos, b) ampliação para visualização das bandas de ligação na região entre 600 e 1800 cm <sup>-1</sup> . .....	48
Figura 14 – Quantidade de nanopartículas de prata incorporada por grama de celulose em função da concentração de AES usada nas sínteses, e da proporção entre o volume de dispersão de prata coloidal e a massa de celulose empregada na funcionalização deste substrato. ....	50
Figura 15 – Análises termogravimétricas: a) curvas de TG; b) 1ª derivada das curvas de TG para as amostras de celulose pura e funcionalizadas com as dispersões coloidais de nanop prata sintetizadas com diferentes concentrações de AES.....	52
Figura 16 – Perfil de lixiviação de prata iônica a partir das amostras de celulose funcionalizadas com nanopartículas de prata sintetizadas com distintas concentrações de AES.....	55
Figura 17 – Ação antibacteriana da celulose incorporada com as nanopartículas de prata sobre uma bactéria Gram negativa ( <i>Escherichia coli</i> ). a) contato com suspensão celular – (concentração de 1,5 – 3x 10 <sup>5</sup> UFC/mL ; b) contato com celulose pura ; c) contato com 3 ppm de nanopartículas de prata incorporada com a celulose. ....	56
Figura 18 – Cinética de redução da concentração de <i>Escherichia coli</i> em contato com celulose funcionalizada com as nanopartículas de prata. ....	57
Figura 19 – Ação antibacteriana da celulose incorporada com as nanopartículas de prata sobre uma bactéria Gram positiva ( <i>Staphylococcus aureus</i> ). a) contato com suspensão celular – controle (concentração de 1,5 – 3x 10 <sup>5</sup> UFC/mL; b) contato com celulose pura; c) contato com 5 ppm de nanopartículas de prata incorporada com a celulose. ....	59
Figura 20 – Cinética de redução da concentração de <i>Staphylococcus aureus</i> em contato com celulose funcionalizada com as nanopartículas de prata.....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diâmetro médio e desvio padrão das nanopartículas de prata sintetizadas com diferentes concentrações de AES. ....	39
Tabela 2 – Quantidade de prata incorporada nas amostras de celulose funcionalizada com distintas quantidades de nanopartículas de prata sintetizadas com três diferentes concentrações do estabilizante AES.....	49
Tabela 3 – Temperaturas de degradação ( $T_{máx}$ ) e perda de massa para cada estágio de degradação. ....	52
Tabela 4 – Estimativa da quantidade de silano presente nas amostras de celulose funcionalizada. ....	53
Tabela 5 – Quantificação da prata iônica lixiviada durante 28 dias a partir das amostras de celulose funcionalizadas com nanopartículas de prata sintetizadas com distintas concentrações de AES.....	55

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
1.1 Objetivo Geral .....	13
1.2 Objetivos Específicos .....	13
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>15</b>
2.1 Águas e seus contaminantes .....	15
2.2 Tratamentos de água para o consumo humano .....	18
2.3 Nanotecnologia .....	20
2.4 Nanopartículas de prata .....	20
2.5 Tratamentos de água utilizando nanopartículas de prata .....	23
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
3.1 Sínteses das nanopartículas de prata .....	29
3.2 Caracterizações das nanopartículas de prata .....	29
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	30
3.3 Funcionalizações da celulose microcristalina .....	30
3.4 Caracterizações da celulose microcristalina funcionalizada .....	32
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) .....	32
3.4.2 Análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	32
3.4.3 Análises de espectrometria de massa com fonte de plasma induzido acoplado (ICP-MS) .....	33
3.4.4 Análises Termogravimétricas (TGA) .....	33
3.4.5 Análises de voltametria de pulso diferencial .....	33
3.5 Avaliações da atividade antibacteriana .....	34
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>37</b>
4.1 Caracterizações das nanopartículas de prata .....	37
4.1.1 Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	37
4.1.2 Análises de espectrofotometria de UV-Vis .....	40
4.2 Caracterização da celulose microcristalina funcionalizada .....	44
4.2.1 Análises de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG) .....	45
4.2.2 Análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	47

4.2.3	Análises de espectrometria de massa com fonte de plasma induzido acoplado (ICP-MS).....	49
4.2.4	Análises termogravimétricas (TGA).....	51
4.2.5	Análises de voltametria de pulso diferencial.....	54
4.3	Avaliação da atividade antibacteriana da celulose funcionalizada.....	56
4.3.1	<i>Escherichia coli</i> .....	56
4.3.2	<i>Staphylococcus aureus</i> .....	58
	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>61</b>
	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>63</b>

## INTRODUÇÃO

A água potável é um recurso finito necessário à vida, cujo acesso seguro é essencial para a saúde de uma pessoa. Além disso, é um direito humano fundamental e um elemento de uma política eficaz para a proteção da saúde (OMS, 2006).

O acesso confiável à água limpa é considerado um dos mais básicos objetivos humanitários, e continua a ser um grande desafio global para o século XXI. No mundo todo, cerca de 780 milhões de pessoas ainda não têm acesso a fontes de água potável (QU; LI, 2013).

A portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde estabelece uma série de parâmetros para o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, assim como o seu padrão de potabilidade, incluindo micro-organismos e substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, além de fatores químicos e físicos.

Dentre os principais contaminantes, está o grupo dos coliformes totais, constituído por espécies de origem não exclusivamente fecal, podendo ocorrer naturalmente no solo, na água e nas plantas. A *Escherichia Coli* é um destes coliformes totais termos tolerantes que pode oferecer sério risco a saúde humana (WHO, 1996).

A desinfecção da água pode ser obtida pela utilização de diversas técnicas. Durante os processos numa estação de tratamento de água (ETA) convencional, as etapas de sedimentação, coagulação e filtração removem parte dos organismos patogênicos e outros presentes na água. Existem processos específicos de desinfecção, como a cloração, ozonização, desinfecção por ultravioleta, troca iônica e foto catálise heterogênea. Entretanto, esses métodos podem gerar subprodutos indesejados e prejudiciais à saúde (MEYER, 1994).

A cloração é o processo químico mais utilizado atualmente para desinfecção da água devido, principalmente, ao seu baixo custo e alta efetividade. Porém, algumas propriedades do cloro, como a sua corrosividade, toxicidade, odor, gosto e a geração de subprodutos que podem causar impactos negativos na fauna aquática, motivando o desenvolvimento de outras tecnologias para a desinfecção da água (SOUZA, 2007).

O desafio de alcançar a desinfecção da água sem a formação de subprodutos prejudiciais por processos químicos convencionais, bem como a crescente procura por sistemas de tratamento de água, exige a busca por novas tecnologias que sejam eficientes na desinfecção e no controle microbiano de água para o consumo humano.

O rápido crescimento da nanotecnologia tem estimulado o interesse em se utilizar distintos tipos de nanomateriais em diversas aplicações ambientais. Os nanomateriais são excelentes adsorventes, catalisadores e sensores, devido principalmente à sua grande área de superfície específica e alta reatividade (USEPA, 2007; Shannon et al, 2008).

Para que as nanopartículas possam ser utilizadas na desinfecção da água, é necessária sua incorporação em algum substrato. Na literatura é possível encontrar estudos nos quais estas nanoestruturas foram incorporadas em distintos substratos com a finalidade específica de tratar água para o consumo, como por exemplo, aqueles feitos de materiais cerâmicos (LARIMER *et al.*, 2010; BRYASKOVA *et al.*, 2014) e poliméricos (CARA *et. al*, 2015), além de alumina (CABALA *et al.*, 2015), nitrocelulose (FERNÁNDEZ *et al.*, 2016) e sílica (WU, *et. al*, 2011, GUTIERREZ *et al.*, 2014 ).

Dentre os diversos tipos de substratos particulados que se pode usar como recheio de um filtro para tratar a água, a celulose aparece como uma alternativa “verde”. Além de ser um material natural, oriundo de fontes renováveis, é atóxico, biocompatível e apresenta em sua estrutura uma grande quantidade de grupos reativos hidroxila (OH), o que permite que moléculas possam ser ligadas covalentemente em sua superfície.

Dentro deste contexto, o presente trabalho apresenta uma proposta de metodologia para incorporar covalentemente nanopartículas de prata na superfície de partículas de celulose microcristalina vislumbrando o uso deste produto como um recheio de filtro para ser usado na desinfecção da água para o consumo. Para alcançar este objetivo, as nanopartículas de prata foram sintetizadas empregando um aminosilano (AES) como agente estabilizante na dispersão de prata coloidal, e como agente de acoplamento destas nanoestruturas na superfície das micropartículas de celulose.



A inovação proposta neste trabalho de pesquisa está relacionada ao material utilizado como substrato, a celulose microcristalina, uma alternativa sustentável e ambientalmente correta para uso no tratamento de água para o consumo humano.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 Objetivo Geral

Incorporar covalentemente nanopartículas de prata em partículas de celulose microcristalina visando a utilização do produto como um recheio de filtro com propriedades antibacterianas.

### 1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de prata (NpAg), utilizando diferentes concentrações de agente estabilizante aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano (AES);
- Caracterizar as nanopartículas de prata quanto às suas características ópticas e morfológicas (forma e tamanho) empregando as técnicas de espectrofotometria de UV-Vis e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Adsorver as nanopartículas de prata sintetizadas com as distintas concentrações do agente estabilizante na superfície das partículas de celulose microcristalina;
- Caracterizar as micropartículas de celulose funcionalizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Quantificar as nanopartículas de prata adsorvidas na celulose microcristalina empregando a técnica de espectroscopia de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS);
- Investigar a lixiviação dos íons metálicos ( $\text{Ag}^+$ ) e/ou das nanopartículas de prata adsorvidas empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial

- Avaliar a atividade antibacteriana das partículas de celulose microcristalina funcionalizadas com nanopartículas de prata empregando como microorganismos testes as bactérias *Escherichia coli* (Gram negativa) e *Staphylococcus aureus* (Gram positiva) de acordo com a norma ASTM E 2149;

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão revisados os aspectos teóricos pertinentes ao trabalho de pesquisa proposto, abordando a importância da água, os principais tratamentos químicos e físicos empregados para a potabilidade, os tratamentos alternativos utilizando a nanotecnologia para tornar a água potável.

### 2.1 Águas e seus contaminantes

A água é um recurso ambiental indispensável à sobrevivência humana e é direito de todos, independentemente das condições socioeconômicas. Além de ser um importante insumo para a grande maioria das atividades econômicas, exerce uma influência decisiva na qualidade de vida das populações. Se não for fornecida em quantidade e qualidade adequadas, a água pode tornar-se um veículo de proliferação de doenças ou até mesmo de mortalidade.

O problema da escassez de água é enfrentado por vários países devido ao desenvolvimento desordenado das cidades, da contaminação dos recursos hídricos, e pelo crescimento populacional e industrial, que geram um aumento na demanda pela água, provocando a diminuição da oferta desse recurso.

Atualmente, dois e meio bilhões de pessoas vivem em regiões com insuficiência de água, enquadradas nesta categoria por apresentarem Índice de Escassez de Água superior a 0,4. Para o ano 2025, esta população deverá atingir 3,5 bilhões de habitantes.

Em uma região afetada pelo terrorismo do Boko Haram como o nordeste da Nigéria, 75% das infraestruturas de água e saneamento foram destruídas ou danificadas pela violência. Ali, 3,8 milhões de pessoas não têm acesso à água potável, de acordo com a Unicef.

A água é um recurso natural renovável abundante, que ocupa aproximadamente 70% da superfície do nosso planeta. No entanto, 97% desta água é salgada e, portanto, imprópria para o consumo. Menos de 3% da água do planeta é essa maior parte está presa em aquíferos subterrâneos, dificultando o acesso humano. Somente 0,04% da água doce do planeta está disponível na superfície, em rios, lagos, mangues (Saveh, 2018).

No Brasil, há uma importante heterogeneidade na distribuição geográfica dos recursos hídricos. Detentor de cerca de 13,7% de toda a água doce superficial do

planeta, 70% desse recurso se encontra na região amazônica, onde a densidade populacional é relativamente pequena em comparação com outras regiões (GONÇALVES, 2006).

Embora o Brasil seja o detentor de aproximadamente 12 % das águas doces do planeta, a maior parte (70 %) dessa água está na bacia Amazônica. Os 30 % restantes do volume de água doce disponível, abastece 93 % da população do Brasil, incluindo aqui a agricultura irrigada. (MMA/ ANA, 2007).

Segundo relatório da Agência Nacional de Águas em 2015 (*Water for People, Water for Life*” *United Nations World Water Development Report*, a maior parte da água doce no mundo (cerca de 70%) é utilizada para irrigação e outros fins no setor de agricultura. A indústria utiliza cerca de 22% da água e o uso doméstico cerca de 8%. No Brasil, utilizamos 72% da água para a agricultura; 9% para a dessedentação animal (em setores como a pecuária); 6% na indústria; e 10% para fins domésticos.

De acordo com dados do Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF, 2016) quase metade da população mundial (2,6 bilhões de pessoas) não conta com serviço de saneamento básico. Cerca de 1,8 bilhões de pessoas não têm acesso seguro à água com condições mínimas para o consumo humano (UNICEF, 2016).

A disponibilidade de fontes de água seguras e suficientes está ligada à forma como as águas residuais são gerenciadas. O aumento das quantidades de esgoto não tratado, combinado com escoamento agrícola e descarga industrial, degradaram a qualidade da água e os recursos hídricos foram contaminados em todo o mundo. Globalmente, 80% das águas residuais regressam ao ecossistema sem serem tratadas ou reutilizadas, contribuindo para o uso de água contaminada com fezes.(Un-Water, 2018).

As doenças provocadas por microrganismos patogênicos, presentes na água e alimentos constituem um problema comum de saúde pública no Brasil (SOUSA, 2006). Assim, uma baixa qualidade da água e o abastecimento a partir de fontes inseguras representam grandes ameaças para a saúde humana.

A transmissão de doenças infecciosas e parasitárias que foram confirmadas por estudos epidemiológicos através da ingestão de patógenos em água potável contaminada, inclui a hepatite A e E, rotavírus, cólera, disenteria bacteriana e febre tifoide (Teunis *et al.*, 2009).

Uma série de agentes pode causar as enfermidades de veiculação alimentar e hídrica, e o período de incubação e a duração de cada doença são bem variáveis

(MACÊDO, 2007). Segundo o Ministério da Saúde (2011), os patógenos que possuem relevante importância no Brasil, e são investigados em casos de surtos, são: *Salmonella spp.*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Campylobacter spp.*, *Clostridium perfringens*, *Clostridium botulinum*, *Shigella spp.*, *Vibrio cholerae O1*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Cryptosporidium spp.*, *Rotavírus*, *Norovírus*, Vírus da Hepatite A, *Enterobacter spp.*, *Toxoplasma gondii*, *Giardia spp.* e *Trypanossoma cruzi*.

O *Staphylococcus aureus* é uma bactéria em formato esférico que apresenta tendência a se agrupar em forma de cachos. Possui uma espessa parede celular composta de peptidoglicano, corando-se dessa forma de violeta pela técnica da coloração gram, sendo denominada uma bactéria Gram positiva. É anaeróbio facultativo, podendo ser encontrado no ar, água, esgoto, alimentos, superfícies e utensílios. O homem e os animais saudáveis apresentam a bactéria nas vias nasais, garganta, pelos e pele, sendo uma importante fonte de contaminação dos alimentos. Algumas linhagens deste microrganismo causam intoxicações alimentares por produzirem enterotoxinas que estimulam a produção de citoxinas. Estas toxinas são altamente termoestáveis, resistentes ao cozimento e altas temperaturas e se acumulam nos alimentos que, ao serem ingeridos podem causar, causam náuseas, vômitos e dores abdominais. A doença pode durar de dois a três dias (FORSYTHE, 2002; MACÊDO, 2007).

Os coliformes totais são definidos como bacilos Gram-negativos (ou seja, possuem como parede celular uma fina camada de peptidoglicano além de uma membrana externa rica em lipopolissacarídeos), não formadores de esporos, capazes de crescer aerobicamente e anaerobicamente na presença de sais biliares ou agentes tensoativos. Geralmente fermentam a lactose a 35-37°C, com produção de ácido, gás e aldeído em 48 h, *E. coli* e outros coliformes fecais (ou termotolerantes) constituem um subgrupo das bactérias coliformes totais capazes de crescer a 44-45 °C. Os coliformes pertencem à família *Enterobacteriaceae* e os gêneros geralmente encontrados na água são *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Escherichia* e *Klebsiella* (CETESB, 2009).

## 2.2 Tratamentos de água para o consumo humano

De acordo com a Portaria MS nº. 2.914/2011, a água potável é definida como sendo uma água para consumo humano, cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos devem atender ao padrão de potabilidade, e que não ofereça riscos à saúde (BRASIL, 2011).

A qualidade da água que é consumida pela população depende de diversos fatores, tais como: seleção e proteção eficaz e permanente das origens da água; tratamento adequado da água; correta concepção, construção e exploração dos sistemas de distribuição, assim como a manutenção das redes de tubulações e reservatórios de armazenamento.

Segundo Bursill (2001), o tratamento de água para consumo humano deve ter como metas: garantir a produção de água segura; proporcionar água esteticamente agradável e assegurar que a tecnologia empregada não causará a presença de compostos indesejáveis após o tratamento.

A maior parte dos sistemas de tratamento é concebida para remover as contaminações microbiológicas e os constituintes que afetam a aceitabilidade da mesma ou promovem a sobrevivência dos microrganismos, muitas vezes associados à presença de sólidos suspensos na água. A desinfecção também está presente em quase todos os tipos de sistemas de tratamento, independentemente do seu tamanho ou complexidade. A desinfecção acontece por vários motivos: primeiramente para inativar as bactérias que ainda possam estar presentes na fase final do tratamento e, mais importante, para garantir que se mantenha um teor residual de desinfetante de modo a eliminar qualquer bactéria introduzida durante a fase de armazenamento ou na distribuição (WHO, 2012).

Vários processos de tratamento, tais como coagulação, decantação, filtração e desinfecção são necessárias para fornecer múltiplas barreiras para a disseminação de micro-organismos patogênicos (Reinoso *et al.*, 2008).

Em grande parte dos tratamentos é utilizado o sulfato de alumínio para coagular materiais sedimentáveis como bactérias e protozoários e o cloro para desinfecção da água (MACÊDO, 2007).

A destruição de micro-organismos patógenos envolve o uso de agentes químicos reativos como cloro, cloroamina, dióxido de cloro e ozônio. Cada um destes desinfetantes tem suas vantagens e desvantagens em termos de custo,

eficácia, estabilidade, facilidade de aplicação e natureza dos subprodutos do desinfetante (WINFREY *et al.*, 2010).

A cloração é o processo químico mais utilizado atualmente para desinfecção da água devida, principalmente, ao seu baixo custo e alta efetividade. Porém, algumas características do cloro, como a sua corrosividade, toxicidade, odor, gosto e a geração de subprodutos, podem causar impactos negativos na fauna aquática. Esta constatação vem motivando o desenvolvimento de outras tecnologias para a desinfecção de águas (SOUZA, 2007).

O processo de ozonização tem como principal vantagem o próprio ozônio, um potente agente oxidante capaz de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos. Contudo, apresenta pouca estabilidade e não permanece tempo suficiente na água para produzir efeito contra contaminações residuais. (DANIEL, 2001).

Esses componentes, assim como o iodo e o bromo, têm a capacidade de formar ligações com alguns constituintes da água, formando subprodutos prejudiciais à saúde humana.

Com relação aos processos que empregam agentes físicos, pode-se citar o uso de irradiação ultravioleta (UV), lâmpadas germicidas, agentes antimicrobianos ligados a polímeros e a utilização de íons de prata (SOUZA, 2007; WU *et al.*, 2011; MTHOMBENI *et al.*, 2012; CABALA *et al.*, 2015).

Ao contrário de outros desinfetantes que possuem ação química, a radiação UV atua por meio físico, atingindo principalmente os ácidos nucleicos dos micro-organismos, promovendo reações fotoquímicas que inativam os vírus e as bactérias. Um dos fatores importantes desse método é o custo, que o torna competitivo economicamente se comparado à cloração (DANIEL, 2001).

Tecnologias que continuam sendo bastante explorados são os Processos Oxidativos Avançados (POA), tecnologias que utilizam principalmente o radical hidroxila (HO) para a oxidação dos poluentes, têm se destacado como métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. (ARAUJO *et al.*, 2016).

Os filtros domésticos de purificação de água têm utilizado várias técnicas acopladas para atingir seu objetivo, como a utilização de membrana de diversos tipos, carvão ativado e lâmpadas UV (JUNIOR, 2004).

Métodos de tratamento de água para consumo com base em processos catalíticos potencializados com o uso da nanotecnologia podem ser alternativas de



baixo custo e de alta eficiência para os métodos tradicionais, em particular em regiões carentes e de acesso limitado a outras técnicas, como nas regiões do semi-árido brasileiro (ORTIZ-IBARRA, 2007).

### **2.3 Nanotecnologia**

Uma transformação na ciência e na tecnologia, mostra que os materiais em nanoescala podem apresentar propriedades que diferem daquelas em escala macroscópica. A esta ciência que estuda estes novos materiais em escala nanométrica, foi atribuído o nome de nanociência, porém é mais comumente chamada de nanotecnologia (DURAN *et al.*, 2016, MENDONÇA, 2009).

As partículas em tamanho nanométrico apresentam uma grande área superficial, além de exibirem propriedades ópticas, magnéticas, mecânicas ou químicas que diferem das superfícies de partículas em escala macroscópicas (QUINA, 2004, MENDONÇA, 2009).

Nanopartículas possuem aplicações em diversos setores, como a tecnologia de sensores, microeletrônica, aparelhos ópticos, marcadores biológicos, sistema de transporte de drogas e como agentes bactericidas (SONAI, 2008; CRUZ, 2010; MELO JR. *et al.* 2012)

### **2.4 Nanopartículas de prata**

A prata é conhecida como um excelente agente antimicrobiano, apresentando amplo espectro de ação antimicrobiano, como bactérias Gram positivas (como *Staphylococcus aureus* e *Streptococcus pneumonia*) e Gram negativas (como *Escherichia coli* e *Vibrio cholerae*), fungos e vírus (BERNI NETO; RIBEIRO; ZUCOLOTTO, 2008; SONAI, 2008; MONTEIRO, 2009; MARAMBIO-JONES; HOEK, 2010)

A ação inibitória e bactericida de íons de prata frente um largo espectro de micro-organismos já é conhecida há bastante tempo e recentemente tem recebido atenção por sua atividade antimicrobiana que oferece possibilidades de uso com propósitos médicos e de higiene (DURAN, 2010).

A ação biocida das nanopartículas de prata, assim como, a de outros óxidos metálicos contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, deve-se principalmente à sua alta reatividade (SOUZA, 2007).

Em adição à atividade antimicrobiana, os mecanismos de ação e toxicidade também são de suma importância, despertando o interesse em estudar esses aspectos (DURAN, 2010).

O efeito inibitório das nanopartículas de prata pode ser associada aos danos causados no processo de respiração celular e permeabilidade ao interagirem com grupos sulfúricos nas membranas dos micro-organismos, como mostrado na Figura 1 (DAMM; MÜNSTEDT; RÖSCH, 2008).

Foi observado que níveis micromolares de íons de prata agem na cadeia respiratória ao desacoplar o transporte de elétrons da fosforilação oxidativa e, assim, inibem as enzimas da cadeia respiratória (FENG *et al.*, 2000). Os íons  $Ag^+$  também podem interagir com o DNA, impedindo a reprodução celular (DAMM, 2008).

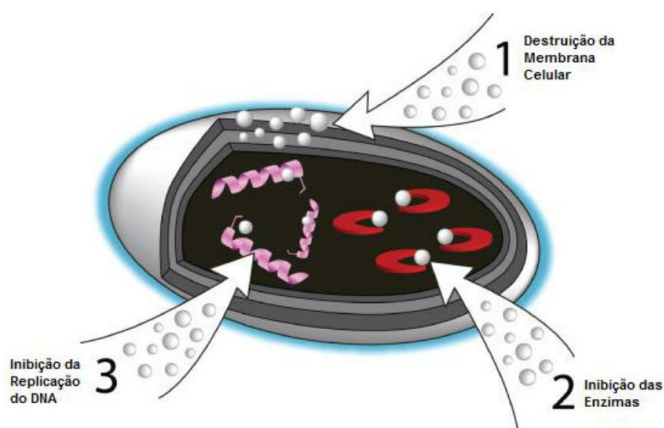
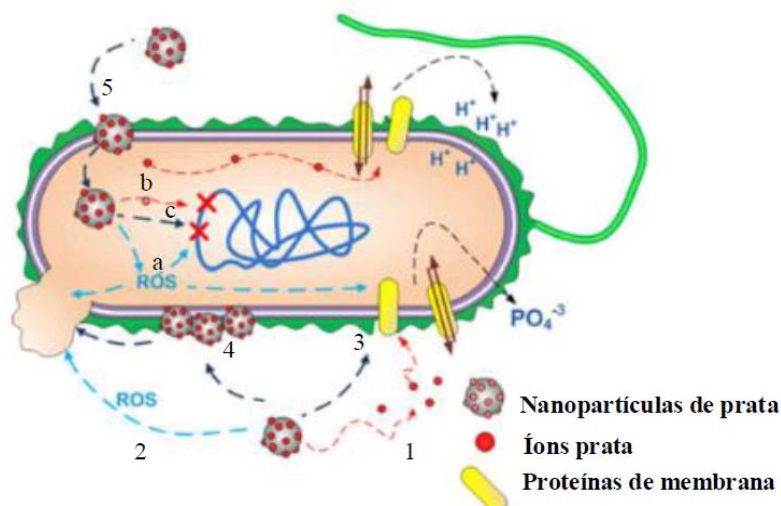


Figura 1 – Representação Esquemática da atividade antimicrobiana da prata.  
Fonte: (MORONES, 2005).

Na Figura 2 são representados os principais mecanismos de ação antimicrobiana das nanopartículas de prata (NpAg): dano direto à membrana celular devido a sua afinidade com o grupo tiol (-SH), interação com o DNA, impedindo sua replicação; liberação de íons prata e geração de espécies reativas de oxigênio – ROS. (BERNI NETO, RIBEIRO, ZUCOLOTTO, 2008; SONAI, 2008; MARCIANO, 2008; MONTEIRO, 2009; CARREIRA *et al.* 2009; ROCHA, 2010; BERNI NETO, 2010; DURÁN *et al.* 2010; MARAMBIO-JONES, HOEK, 2010).



- (1) Liberação de íons prata (2) geração de ROS (3) interação com proteínas de membrana, afetando seu funcionamento correto (4) acúmulo na membrana celular, afetando a permeabilidade de membrana (5) penetração na célula onde pode: (a) gerar ROS, que podem vir a danificar DNA, membrana e proteínas (b) liberar íons que provavelmente afetarão DNA e proteínas de membrana e (c) agir diretamente afetando o DNA.

Figura 2 – Esquema dos mecanismos de ação antimicrobiana das NPsAg.  
Fonte: Adaptado de MARAMBIO-JONES; HOEK, 2010.

Com a redução do tamanho das partículas de prata à escala nanométrica, a eficácia da ação antimicrobiana é aumentada devido à sua grande área superficial por unidade de volume (SONAI, 2008; MONTEIRO, 2009; RATYAKSHI; CHAUHAN, 2009; REIS, 2011).

Estudos foram conduzidos com prata impregnada em filtros de carbono, onde foi verificada a sua capacidade de reduzir a atividade bacteriana (LE PAPE *et al.*, 2002; LE PAPE *et al.*, 2004; ORTIZ-IBARRA *et al.*, 2007).

De acordo com Le Pape (2002), fibras de carbono ativadas, impregnadas ou não com compostos metálicos, foram testadas em um sistema aquoso dinâmico para avaliar suas propriedades antimicrobianas, resultando na forte atividade letal contra *E. coli*, *S. cerevisiae* e *P. pastoris*. A mortalidade celular foi claramente demonstrada pelas medidas da proteína adenosina trifosfato (ATP), e foi obtida após um tempo de contato muito curto (alguns segundos) entre os micro-organismos e o filtro de carbono impregnado com prata.

ORTIZ-IBARRA *et al.* (2007) demonstraram um reator eletroquímico operado em diferentes condições de fluxo para depositar prata a partir de soluções aquosas de  $\text{AgNO}_3$  e ácido tartárico como um aditivo orgânico sobre um carvão comercial ativado para conferir ação bactericida em processos de purificação de água. A

atividade bactericida das amostras de carbono incorporadas com prata foi testada em amostras de água potável inoculadas com *E. coli*. A atividade antimicrobiana do composto em relação a *E. coli* indicou reduções em até sete ordens de grandeza no logaritmico do número de unidades formadoras de colônias por unidade de volume (UFC / mL) em apenas 10 min. de contato. Para isso, uma concentração de 2,47% em massa de prata (m /m) foi utilizada.

Estudos realizados por Melaiye *et al.* (2004) mostraram que o mecanismo de ação dos íons  $Ag^+$  contra a bactéria Gram-negativa *E.coli* inibe a cadeia respiratória, interferindo diretamente na replicação do ácido desoxirribonucleico (DNA) da bactéria e inativando as proteínas celulares.

## **2.5 Tratamentos de água utilizando nanopartículas de prata**

O uso de nanopartículas de prata visando o tratamento antimicrobiano da água é uma estratégia que vem sendo testada nos últimos anos. Para que as nanopartículas de prata possam ser utilizadas na desinfecção da água, é necessária sua incorporação em algum substrato. Na literatura é possível encontrar estudos nos quais estas nanoestruturas foram incorporadas em distintos substratos com a finalidade específica de tratar água para o consumo, como por exemplo, aqueles feitos de materiais cerâmicos (LARIMER *et al.*, 2010; BRYASKOVA *et al.*, 2014) e poliméricos (CARA *et al.*, 2015), além de alumina (CABALA *et al.*, 2015), nitrocelulose (FERNÁNDEZ *et al.*, 2016) e sílica (WU *et al.*, 2011, GUTIERREZ *et al.*, 2014).

O estudo desenvolvido por LARIMER *et al.* (2010) mostra que o mecanismo bactericida se baseia no contato direto entre a prata e a parede celular de um organismo contaminante. Neste estudo, a análise microestrutural foi utilizada para examinar o efeito do método de processamento sobre a distribuição de nanopartículas de prata no material do filtro. O nanofluido (partículas de prata coloidal dispersas em água deionizada) foi impregnado em amostras de cerâmica – mistura de argila (caulinita) e serradura. Como um constituinte impregnado em filtros de água de cerâmica de baixo custo, as nanopartículas de prata demonstrou efeito antibacteriano. Acredita-se que o mecanismo bactericida se baseie em contato direto entre a prata e a parede celular de um organismo contaminante.

Cabala *et al.* (2015) utilizaram duas rotas diferentes para depositar nanopartículas de prata (NpAg) em substratos porosos de alumina com o objetivo de obter elementos filtrantes antibacterianos para a desinfecção da água potável. As nanopartículas de prata foram depositadas em espumas cerâmicas de 40 e 80 ppi (média de poros por polegada linear) por pulverização catódica (fonte de energia de corrente contínua) e redução química de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) adicionando a solução de PVA. O teste de eficiência antibacteriana preliminar foi realizado em um aparelho de circuito fechado, no qual 800 mL de uma solução salina, inoculada com *E. coli* ( $7,5 \times 10^4$  UFC / mL), foi bombeada continuamente através de um filtro durante 15 minutos com vazão de 1080 mL / min. Os resultados indicaram que a via de redução química conduziu à formação de partículas nanométricas distribuídas homogeneamente. Os autores afirmaram que a deposição de NpAg não teve efeito significativo nas propriedades de permeabilidade. Além disso, os testes de eficiência antibacteriana foram eficientes contra a bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*).

Fernández *et al.*, (2016), desenvolveram filtros de água com ação bactericida, impregnando as membranas de nitrocelulose do filtro com diferentes nanopartículas de prata biossintetizadas. As propriedades bactericidas destas nanopartículas *contra Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* e *Pseudomona aeruginosa* foram demonstradas com sucesso. Neste estudo, observou-se inibição completa do crescimento bacteriano em filtros de membrana de nitrocelulose impregnados com  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de NpAg biossintetizados. Esta concentração foi capaz de reduzir a contagem de colônias de bactérias em mais de 5 ordens de grandeza, adequando-se a um dispositivo de purificação de água.

Cara *et al.*, (2015), avaliaram a eficiência na desinfecção da água empregando nanopartículas de prata funcionalizadas (NPsAg) em matriz polimérica, poliamida-66, percentual de 0.50% m/m, durante 3 h. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM E 2149 (2001), avaliando as análises microbiológicas de coliformes fecais, especificamente a *E. coli*. Observou-se que após 24 horas de incubação, as amostras com 0,5% de NPsAg, sob agitação à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) e  $35^\circ\text{C}$ , apresentaram respectivamente 97,24% e 100% de ação antibacteriana. Em repouso, a ação antibacteriana foi de 81,65%, e 100% para as mesmas temperaturas quando avaliado o índice de unidades formadoras de colônias (UFC) por 100 mL com a amostra branco. Os *pellets* funcionalizados foram submetidos a ensaios de lixiviação para avaliar a taxa de migração da prata para a

água empregando-se a técnica de Espectroscopia de Massa Atômica com Plasma Induzido (ICP-MS). Por meio dos ensaios de lixiviação pode-se utilizar um referencial padrão de concentração para as NPsAg sem efeitos tóxicos conforme a legislação vigente, CONAMA 357/2005 , além de verificar que o suporte escolhido, a poliamida 66, não se mostrou adequado devido a lixiviação da prata para a água. Assim as nanopartículas de prata apresentaram relevante atividade antimicrobiana, principalmente para o tempo de residência de 3 horas sob condição de agitação e temperatura de 35°C

Gutierrez *et al.*, (2014), incorporaram, as nanopartículas de prata em quatro concentrações diferentes em cinzas de casca de arroz (RHA – *rice husk ashes*) para promover um efeito antimicrobiano. O carbono ativado incorporado com prata coloidal usada para filtros de gravidade foi testado como um material de comparação. A deposição de nanopartículas de prata foi realizada em um copo de 500 mL, onde o RHA foi adicionado em quatro proporções diferentes., Para 1 g de RHA: 0,5, 2, 4 e 8 ml de nanopartículas de prata (nAg) foram adicionadas. A suspensão foi agitada magneticamente e seca a 80°C durante 24 h. As análises microbiológicas foram realizadas usando uma modificação do método ASTM E 2149 (2001).A atividade antimicrobiana foi testada usando  $1,0 \pm 0,2$  g de RHA ,com ou sem nanopartículas de prata incorporadas em diferentes concentrações, e  $1,0 \pm 0,2$  g de carbono comercial ativado com prata coloidal para comparação. Todas as amostras foram testadas com 100 ml de água destilada contaminado com *E. coli*.Os resultados revelaram uma dispersão homogênea de nanopartículas de prata no substrato, demonstrando que as nanopartículas de prata foram impregnadas com sucesso na RHA.As amostras de RHA impregnados com NpAg foram mais eficazes na redução do número de bactérias do que a carbono comercial ativado.

Yaohui *et al.* (2009) desenvolveram um filtro cerâmico com a presença das nanopartículas de prata. Os compósitos cerâmicos porosos incorporados com nanopartículas de prata foram preparados por exposição a uma solução colóide de nanopartículas de prata em cerâmica porosa modificada por um agente de acoplamento de aminosilano, o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). A conexão entre a nanopartícula e a cerâmica depende das ligações de coordenação entre o grupo -NH<sub>2</sub> na parte superior da molécula APTES e os átomos de prata na superfície das nanopartículas. A outra extremidade do agente de acoplamento de aminosilano se liga a átomos de silício na cerâmica através de uma ligação Si-O-Si. Não há perda

óbvia de nanopartículas após imersão em um banho de ultra-sons durante 15 min, ou depois de manter a cerâmica incorporada durante várias semanas em um ambiente atmosférico. A *Escherichia coli* (*E. coli*) foi selecionada como indicador de fecal contaminação da água. Uma suspensão bacteriana de *E. coli* foi diluída para  $10^4$ - $10^5$  UFC / mL (UFC = unidades formadoras de colônias) em 10mL de água pura. Combinado com baixo custo e eficácia na proibição do crescimento de *E. coli*, esses materiais devem ter ampla aplicação para o tratamento de água potável.

Biswas e Bandyopadhyaya (2016) realizaram a desinfecção de água através de carbono ativado impregnado com as nanopartículas de prata. As nanopartículas de prata foram impregnadas seletivamente na superfície externa dos grânulos de carbono ativado tratados com plasma para conseguir a desinfecção contínua de água em um único fluxo - Configuração de colunas. Primeiro, os NPAg (tamanho médio de 28 nm) foram sintetizados por redução UV. Posteriormente, as experiências de microbiológicas utilizando o micro-organismo teste *Escherichia coli* foram realizadas em operações de balão agitado (Batch-mode) e fluxo-coluna (Modo contínuo), usando *E. coli* K12 (MTCC 1302) como organismo modelo. Com o tempo de contato de 25 min, foram utilizadas três colunas (todas com uma altura de 25 cm, mas diâmetros crescentes de 1, 5 e 8 cm, respectivamente) para monitorar o desempenho de morte celular ao longo do tempo. Para todas as colunas, a água de entrada com  $10^4$  UFC / ml *E. coli* pode ser completamente desinfectada para produzir água tratada.

No estudo de Sun *et al.* (2009), relata-se a ação de uma membrana anti-incrustante produzida através de nanopartículas de óxido de grafeno e prata (GO-AgNPs) em uma membrana de acetato de celulose (CA). A presença do composto GO-AgNPs na membrana exibiu uma forte atividade antibacteriana, levando a uma inativação de *Escherichia coli* em 86% após o contato com a membrana por 2 h.

Mecha (2014), desenvolveu uma unidade de tratamento de água simples alimentada por gravidade com base em membranas de microfiltração em tecido. Este estudo explora a combinação das membranas com nanopartículas de prata (AgNPs) usando um método de redução química modificada. As membranas originalmente brancas ficaram marrom-amarelas devido à ressonância plasmônica da superfície da prata; no entanto, não houve diferença significativa na morfologia das membranas após a impregnação com 0,0117% em peso de AgNPs. O tratamento de água enriquecida com bactérias (2.500 - 77.000 UFC / 100 mL

*Escherichia coli*) mostrou que a eficiência de remoção das membranas não revestidas foi de 84-91% e a das membranas revestidas foi de 100%. Por conseguinte, as membranas revestidas representaram um grande potencial para o tratamento da água. Este é o primeiro estudo que investigou a incorporação de AgNPs em membranas WFMF e caracterizou suas propriedades.

Oyanedel-Craverand e SMITH (2008) utilizaram filtros de cerâmica impregnados com nanopartículas de prata em escala laboratorial para testar o tratamento de água de uso domiciliar. Os filtros cerâmicos cilíndricos e impregnados com nanopartículas de prata para tratamento de água doméstico (ponto de uso) foram fabricados e testados quanto ao desempenho no laboratório em relação ao fluxo e ao transporte de bactérias. Os filtros foram fabricados combinando solo rico em argila com água, argila previamente cozida e farinha, pressionando-os em cilindros e sintetizados a 900 ° C por 8 h. A distribuição do tamanho dos poros dos filtros cerâmicos resultantes foi quantificada por porosimetria de mercúrio. A prata coloidal foi aplicada a filtros em diferentes quantidades e formas (imersão e pintura). Os filtros também foram testados sem qualquer aplicação de prata coloidal. *Escherichia coli* (*E. coli*) foi utilizada para quantificar o transporte bacteriano através dos filtros. A condutividade hidráulica e a distribuição do tamanho dos poros variaram com a composição do filtro; as condutividades hidráulicas foram da ordem de  $10^{-5}$  cm/s e mais de 50% dos poros para cada filtro tinham diâmetros entre 0,02 e 15 um. Os filtros testados removeram entre 97,8% e 100% das bactérias aplicadas. Os tratamentos de prata coloidal melhoraram o desempenho do filtro, presumivelmente pela desativação de bactérias. A quantidade de prata coloidal aplicada por filtro foi mais importante para a remoção de bactérias do que o método de aplicação. As concentrações de prata na água do filtro de efluentes foram inicialmente superiores a 0,1 mg / L, mas caíram abaixo desse valor após 200 minutos de operação contínua. Esses resultados indicam que os filtros cerâmicos impregnados com prata coloidal, que podem ser feitos com materiais e mão-de-obra principalmente locais, são promissores como uma tecnologia de tratamento de água eficaz e sustentável para as comunidades mais pobres do mundo.

O grupo Tata (2010) desenvolveu um filtro denominado *SWACH*, que utiliza cinzas de casca de arroz impregnadas com nanopartículas de prata para purificação de água direcionada à população de baixa renda na Índia.



A organização não governamental *Potters for Peace* (2017) tem auxiliado na produção de purificadores de água cerâmicos a base de prata coloidal. Experimentos tem mostrado que esses filtros eliminam acima de 99,9% de agentes patogênicos presentes na água

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Sínteses das nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata foram preparadas utilizando-se nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ , Cennabras, pureza > 99 %) como sal precursor, aminoetil-aminopropil-trimetoxisilano (AES, Xiameter OFS-6020, 70-90 % m/m) como agente estabilizante, e o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ , Cinética, P.A.) como agente redutor dos íons metálicos ( $\text{Ag}^+$ ).

Inicialmente, o  $\text{AgNO}_3$  (0,0157g) e o agente estabilizante (AES) foram adicionados em água deionizada (90 mL), e mantidos sob agitação durante 48 h (600 rpm, 20 °C). Diferentes concentrações do AES (2,7; 5,4; 10,8 e 21,6  $\text{mmol.L}^{-1}$ ) foram utilizadas para avaliar a sua influência sobre a estabilidade coloidal e propriedades morfológicas das nanoestruturas. As sínteses foram conduzidas sob agitação constante (600 rpm) e temperatura de 20°C em um reator encamisado de 100 mL construído em vidro boro-silicato, conectado a um banho termocriostático para controlar a temperatura do meio reacional. A solução de  $\text{NaBH}_4$  (10 mL com concentração de 0,46  $\text{mmol.L}^{-1}$ ), preparada no momento da síntese e mantida em banho de gelo, foi adicionada à solução de  $\text{AgNO}_3$  e estabilizante (AES) a uma vazão de aproximadamente 1,0  $\text{mL.min}^{-1}$  por meio de uma bureta graduada de vidro. Após o término da dosagem da solução do agente redutor, o sistema foi mantido sob agitação por mais 30 min. para garantir o término da reação. Ao término da síntese, cerca de 10 mL da dispersão coloidal produzida foi armazenada em frascos de cor âmbar para ser posteriormente caracterizada. O restante foi destinado à funcionalização da celulose microcristalina. Todas as reações foram feitas em triplicata a fim de comprovar sua reprodutibilidade.

#### 3.2 Caracterizações das nanopartículas de prata

As propriedades ópticas das nanopartículas são diretamente dependentes de suas propriedades morfológicas (NOGUEIRA et al., 2014). Para estabelecer uma relação entre tais propriedades e avaliar a estabilidade das nanopartículas de prata, alíquotas dos sistemas coloidais foram submetidas a análises de espectrofotometria de UV-Vis.

As amostras foram preparadas por meio de diluição de 0,5 mL de cada síntese realizada em 3,5 mL de água destilada e as análises foram conduzidas na faixa de comprimento de onda entre 300 e 1000 nm utilizando-se cubetas de vidro com trajeto óptico de 10 mm e um intervalo de leitura de 1 nm. As leituras foram realizadas em triplicata em um espectrofotômetro de UV-VISÍVEL (Shimadzu UV – 1601PC) instalado no Laboratório de Práticas Farmacêuticas da UNIVILLE.

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas com o objetivo de avaliar a geometria e as características de tamanho (das nanopartículas de prata sintetizadas na presença de distintas concentrações do aminosilano (AES).

As imagens de MET apresentadas neste estudo foram realizadas com uma magnificação de 300.000 vezes, e os histogramas das distribuições de tamanho das partículas (DTP's) foram elaborados a partir da medição de uma média de 200 nanopartículas por condição operacional testada. O software aberto *ImageJ* foi utilizado para processar as imagens e viabilizar a elaboração dos histogramas com as DTP's.

### **3.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram conduzidas em um microscópio JEOL JEM-2100 (UDESC – Joinville) operando com tensão de 200 kV. A análise foi realizada com a transferência de 10 gotas da dispersão coloidal (suspensão nanocelulósica) concentrada em *grids* de cobre de 300 *mesh* recobertos com filme de carbono. As grades foram mantidas em estufas.

### **3.3 Funcionalizações da celulose microcristalina**

Após a síntese das nanopartículas de prata, 1,0 g de micropartículas de celulose microcristalina (marca Blanver, com diâmetro médio de 200  $\mu\text{m}$ ), foi adicionado em 10, 20 e 100 mL de dispersão coloidal. As suspensões formadas foram mantidas sob agitação de 700 rpm durante 1 h, e deixadas em repouso até que todo conteúdo particulado sedimentasse no fundo do béquer, e o sobrenadante apresentasse aspecto incolor, conforme figura 3. O procedimento foi empregado

para viabilizar a impregnação das nanopartículas de prata na superfície das partículas de celulose microcristalina.

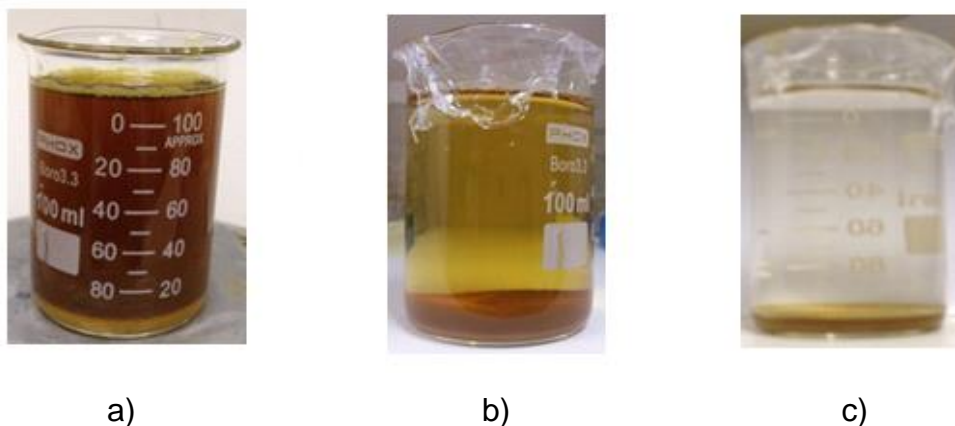


Figura 3 — Evolução do processo impregnação das nanopartículas de prata na superfície das partículas de celulose microcristalina: a) após 1 h; b) após 48 h; c) após 72 h

Após 72 h de repouso, o sobrenadante foi separado e o material particulado sedimentado foi mantido à temperatura ambiente por cerca de 72 h para evaporação do excesso de líquido. Na etapa seguinte, as micropartículas de celulose impregnadas com as nanopartículas de prata foram submetidas a um processo de cura em estufa a 120°C durante 3 h. Obtendo-se assim a celulose microcristalina funcionalizada com AgNPs (Figura 4).



Figura 4 – Celulose microcristalina funcionalizada com distintas quantidades de nanopartículas de prata: a) celulose pura; b) 10 mL.g<sup>-1</sup>; c) 20 mL.g<sup>-1</sup>; d) 100 mL.g<sup>-1</sup>.

### **3.4 Caracterizações da celulose microcristalina funcionalizada**

A celulose microcristalina foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) para visualização da dispersão das nanoestruturas de prata na superfície das micropartículas de celulose.

#### **3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)**

As amostras foram inicialmente aderidas em uma fita dupla face sobre o suporte (*stub*), e posteriormente ar comprimido foi injetado sobre as amostras para retirada do excesso de partículas. Em seguida as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro para que pudessem ser visualizadas no microscópio.

Para estas análises, variou-se a razão entre o volume da dispersão de prata coloidal e a massa de celulose microcristalina (10, 20 e 100 mL.g<sup>-1</sup>), mantendo fixa a concentração de AES utilizada na síntese (10,8 mmol.L<sup>-1</sup>). Desta forma, foi possível obter partículas de celulose contendo três concentrações distintas de nanopartículas de prata.

#### **3.4.2 Análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas com o propósito de identificar dos grupos funcionais presentes na celulose funcionalizada que comprovassem a ocorrência as ligações químicas entre o substrato (celulose) e as nanopartículas formadas, tendo o aminosilano AES como molécula ligante. Além da celulose pura, outras seis amostras de celulose funcionalizada foram caracterizadas por FTIR. Estas amostras foram preparadas com uma proporção entre o volume de dispersão de prata coloidal e a massa de celulose de 100 mL.g<sup>-1</sup>. Nesse sentido, três concentrações distintas de AES foram utilizadas nas sínteses: 5,4; 10,8 e 21,6 mmol.L<sup>-1</sup>.

As análises de FTIR foram conduzidas antes e depois da cura para se avaliar a influência desta etapa na adsorção química das nanopartículas de prata na superfície das micropartículas de celulose, o que totalizou seis amostras funcionalizadas. Estas análises foram conduzidas em um equipamento da

PerkinElmer, utilizando o método de Reflexão Total Atenuada (ATR), de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras.

### **3.4.3 Análises de espectrometria de massa com fonte de plasma induzido acoplado (ICP-MS)**

Análises de espectrometria de massa com fonte de plasma induzido acoplado (ICP-MS) foram realizadas no equipamento Optima 8300 da marca PerkinElmer, em triplicata utilizando amostras de celulose funcionalizada (também produzidas em triplicata). As amostras foram preparadas adicionando-se 0,1 g de celulose funcionalizada em 7,5 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$  66,7% (Dinâmica). Em seguida, a suspensão formada foi agitada em agitador de tubos da marca Phoenix, e mantidas em repouso a 65 °C por 36 h para promover a reação de oxidação das nanopartículas de prata.

Após a oxidação da prata metálica (evidenciada pelo branqueamento da celulose), 1,0 mL do sobrenadante foi coletado e acondicionado em um balão volumétrico, seguido da adição de água deionizada até completar 100 mL. O procedimento de análise de ICP-MS seguiu a metodologia 3125 – Metais por Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma da AWWA (*American Water Works Association*).

### **3.4.4 Análises Termogravimétricas (TGA)**

Análises Termogravimétricas (TGA) da celulose funcionalizada foram conduzidas para se avaliar a influência da quantidade de nanopartículas de prata na estabilidade térmica do recheio de filtro produzido, assim como para estimativa da quantidade de silano presente nas amostras. Para isso, utilizou-se uma termobalança modelo TGA-550, da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de 25 °C a 1000 °C a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, com fluxo de nitrogênio de 60 mL.min<sup>-1</sup>. Somente as amostras curadas foram avaliadas por TGA.

### **3.4.5 Análises de voltametria de pulso diferencial**

Análises de voltametria de pulso diferencial foram realizadas para avaliar a lixiviação da prata incorporada na superfície das partículas de celulose

microcristalina ao longo de 28 dias. As amostras avaliadas foram preparadas adicionando-se 0,05 g da celulose funcionalizada em 50 mL de água deionizada (0,1% m/v) e, a cada 7 dias uma alíquota de 50 µL de amostra foi retirada e submetida à análise por voltametria de pulso diferencial, realizada pelo Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA) localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

As amostras foram mantidas em local seco e livre de claridade para evitar a possível degradação das mesmas por fotoxidação. Esse procedimento foi realizado em duplicata com o objetivo de reduzir o erro durante a análise. Os procedimentos empregados seguiram a metodologia reportada por Santos *et al.* (2014).

### **3.5 Avaliações da atividade antibacteriana**

Os testes de avaliação da atividade antibacteriana das nanopartículas de prata foram realizados com base na norma ASTM E2149 – Determinação da Atividade Antimicrobiana de Agentes Antimicrobianos sob Condições de Contatos Dinâmicos”. A bactéria Gram negativa *Escherichia coli* e a bactéria Gram positiva *Staphylococcus aureus* foram utilizadas nos ensaios pelo fato de estarem diretamente relacionada aos problemas de saúde gerados pelo consumo de água contaminada (SOUSA, 2006).

O inóculo foi preparado solubilizando-se 0,8 g de caldo nutriente em 100 mL de água destilada. Essa solução foi autoclavada durante 15 min a 120 °C e pressão de 15 kg/cm<sup>-2</sup> conforme sugerido pelo fabricante (KASVY). Após o resfriamento da solução, o meio foi inoculado com 2 alças das células mantidas em suspensão, em seguida, a solução resultante foi incubada por 24 horas na temperatura de 37 °C e agitação constante de 130 rpm. Este procedimento foi realizado tanto para a bacteriana *E. coli* quanto para a *Staphylococcus aureus*.

O meio de cultivo sólido Agar Glicose Triptona foi preparado pela diluição, sob agitação, de 5 g de Triptona, 3 g de Extrato de Carne, 1 g de Glicose e 15 g de Agar Bacteriológico em 1000 mL de água destilada, de acordo com norma ASTM E2149. Em seguida, a solução foi autoclavada a 121 °C por 15 min.

Esta solução foi acondicionada em placas de Petri para solidificação. Esta etapa foi realizada em uma capela de fluxo laminar previamente esterilizada com radiação ultravioleta para evitar a contaminação do meio de cultura sólido.

Para a realização do teste antibacteriano, o inóculo foi diluído, utilizando Solução tampão de fosfato pH 7,0, até que se atingisse uma leitura de absorvância de  $0,28 \pm 0,01$  com comprimento de onda de 475 nm. Para isso, utilizou-se o espectrofotômetro SP-22 BIOSPECTRO.

Na etapa seguinte, esta suspensão sofreu nova diluição (1:10) transferindo-se 10 mL da solução padrão contendo o micro-organismo adicionando a 90 mL de solução tampão, até alcançar uma concentração celular de  $1,5 - 3,0 \times 10^5$  UFC/ mL<sup>-1</sup>. Após a diluição, o conteúdo foi separado em cinco amostras de 50 mL.

Para avaliar a eficiência antibacteriana das micropartículas de celulose funcionalizadas com nanopartículas de prata, seis amostras foram utilizadas: (a) contendo apenas os micro-organismos testes, b) contendo micro-organismos testes + celulose microcristalina pura (sem funcionalização), c) 4 amostras com os micro-organismos testes + quantidades distintas de celulose funcionalizada com nanopartículas de prata: 1 ppm (0,0078 g de celulose funcionalizada), 3 ppm (0,0234 g de celulose funcionalizada), 5 ppm (0,039 g de celulose funcionalizada), e 10 ppm (0,078 g de celulose funcionalizada).

As amostras foram mantidas sob agitação em agitador orbita (120 rpm) a 37 °C, com intervalo de tempo de agitação de 0 a 20 minutos, sendo retirado alíquota para os testes a cada 5 minutos de contato com a celulose funcionalizada.

Posteriormente, as amostras foram submetidas à técnica de diluição seriada em tubos de ensaio contendo solução de fosfato pH 7. Em tréplicas, alíquotas de 0,1 mL foram semeadas sobre a superfície do ágar nas placas de Petri, com auxílio de uma alça triangular de vidro (alça de drigalski), até a completa absorção. As placas foram incubadas a 37°C por 24 h, seguido pela contagem das colônias que se desenvolveram.

Na figura 5 é apresentado o fluxograma utilizado no ensaio microbiológico:

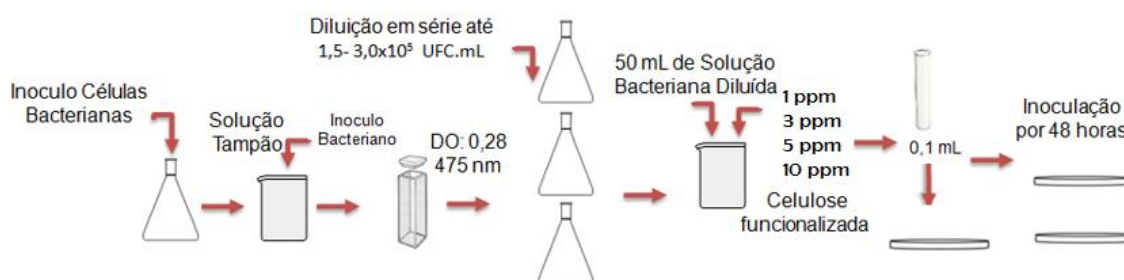


Figura 5 – Fluxograma utilizado no ensaio microbiológico.



Fonte: A autora, 2017.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata para avaliar o resultado final com base na média destas triplicatas. O tempo de 0 minuto ficou designado como t0.

A percentagem de redução dos micro-organismos é calculada através da fórmula abaixo:

$$\text{Redução \%} \left( \frac{\text{UFC}}{\text{mL}} \right) = \frac{B - A}{B} \times 100$$

Equação 1: Porcentagem de redução de micro-organismos

Onde: A = UFC/mL (ou log da densidade de bactérias) do frasco contendo o material tratado com nanop prata depois do tempo de contado especificado (0 a 20 min),

B = UFC/mL (ou log da densidade de bactérias) no tempo 0 (0min) do frasco utilizado para determinação de A.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterizações das nanopartículas de prata

#### 4.1.1 Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As nanopartículas obtidas a partir das sínteses conduzidas com diferentes concentrações de AES apresentaram geometria tendendo à esférica, e tamanhos médios menores que 9 nm, conforme pode ser observado na Figura 6 (imagens e histogramas), percebe-se que o aumento da concentração do agente estabilizante de 2,7 para 21,6 mmol.L<sup>-1</sup> resultou na formação de nanopartículas com diâmetro médio de 5,3 / 5,8 a 8,1 nm.

Durante o estágio inicial de uma típica síntese de nanopartículas metálicas, os átomos metálicos reduzidos se agregam em pequenos grupos através da auto-nucleação, seguida por aglomeração para formar partículas maiores. Se tal aglomeração não for controlada, os nanocristais crescem sem um formato definido e produzem um sistema coloidal instável com posterior precipitação das nanopartículas. Uma forma de controlar o crescimento das nanopartículas e evitar a sua agregação, é por meio da utilização de estabilizantes, sendo que a concentração deste agente utilizado na síntese está fortemente relacionada com a produção de um sistema coloidal estável (HUSSAIN *et al.*, 2011).

Os diâmetros médios das nanopartículas e seus respectivos desvios padrão são apresentados na Tabela 1. Estes resultados corroboram com aqueles reportados por Zhang *et al.* (2013) e Nogueira *et al.* (2014), nos quais os autores observaram que quanto maior a concentração do estabilizante empregado na síntese, menores tendem a ser os tamanhos das nanopartículas formadas.

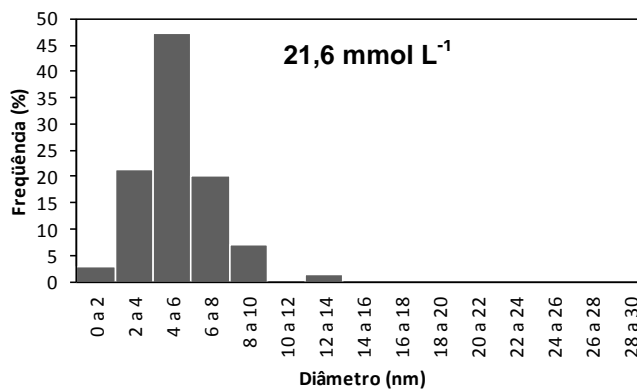
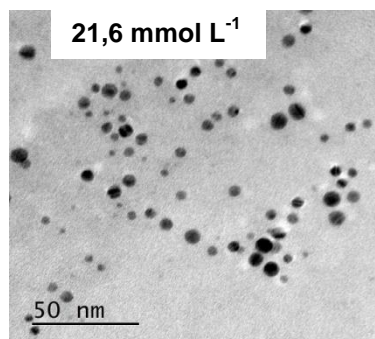
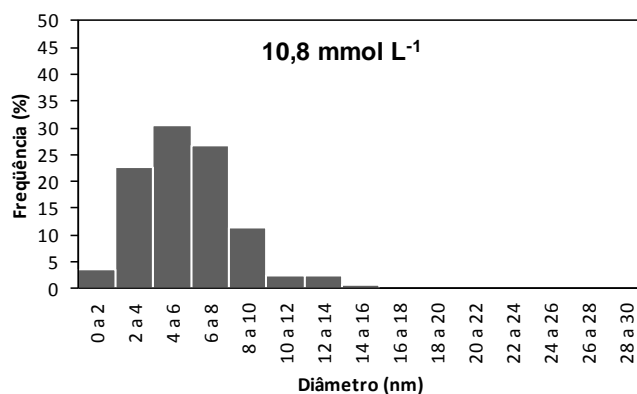
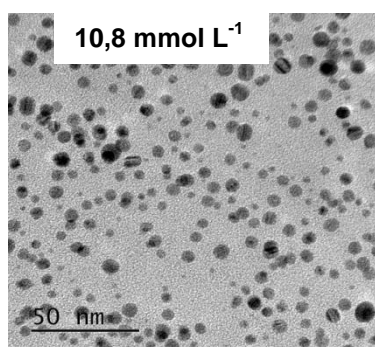
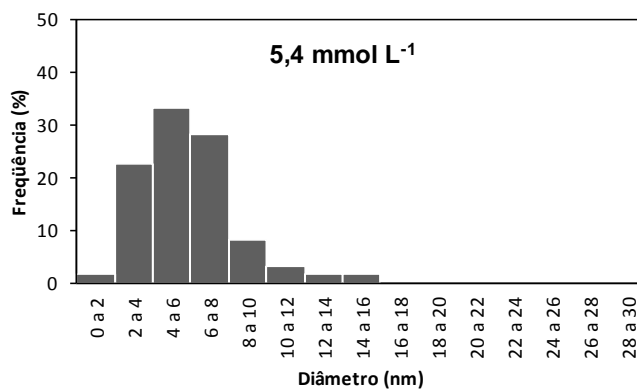
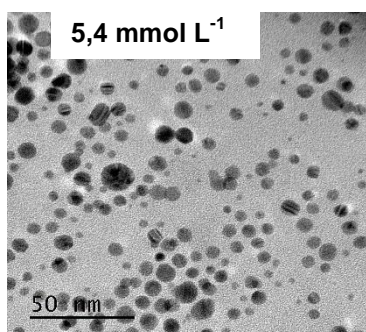
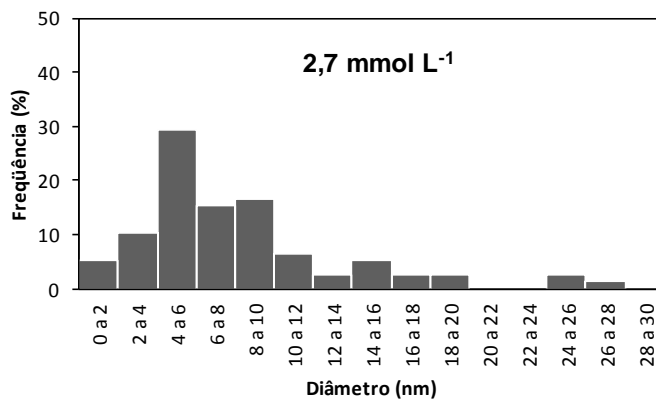
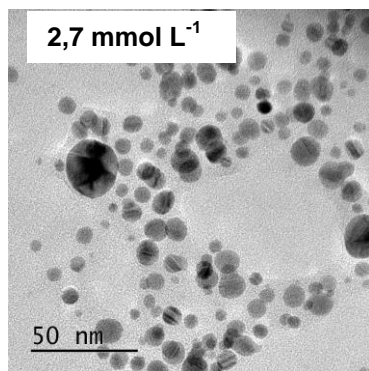


Figura 6 – Micrografias das nanopartículas de prata sintetizadas com diferentes concentrações de AES e os respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partículas das nanopartículas de prata sintetizadas

[AES] (mmol.L <sup>-1</sup> )	Diâmetro Médio (nm)	Desvio Padrão (nm)
2,7	8,1	± 5,3
5,4	5,8	± 2,6
10,8	5,4	± 2,5
21,6	5,3	± 1,9

Tabela 1 – Diâmetro médio e desvio padrão das nanopartículas de prata sintetizadas com diferentes concentrações de AES.

Comparando-se os resultados das características morfológicas das nanopartículas sintetizadas com as quatro concentrações distintas de AES, nota-se que a condição na qual a menor concentração de AES foi usada (Figura 6). As nanopartículas de prata apresentaram a maior dispersão de tamanhos e a presença de aglomerados de nanopartículas. Conforme o estudo de Roldán *et al.* (2007), durante o processo de síntese, os átomos metálicos tendem a se aglomerar à medida que a nucleação das nanopartículas acontece, o que induz ao aumento do tamanho dos núcleos formados, até se transformarem em nanocristais metálicos. Esses nanocristais, por meio do movimento browniano, tendem a colidir, formando ligações entre si e gerando novos aglomerados, ou seja, partículas de maiores tamanhos. A utilização do agente estabilizante ajuda a evitar a produção de nanocristais instáveis, diminuindo a possibilidade de formação de grandes aglomerados de partículas. Quanto menor a concentração de aminosilano no sistema, menor será a área superficial protegida dos nanocristais e, conseqüentemente, maior a probabilidade de formação de aglomerados destas nanoestruturas, o que pode levar a um crescimento desordenado das nanopartículas. Por outro lado, maiores concentrações de aminosilano utilizadas reduzem, o tempo de crescimento das nanopartículas pela formação de quantidade significativas de moléculas do aminosilano cobrindo uma maior área superficial das nanopartículas. Neste caso, o aminosilano age como uma barreira, impedindo a ligação entre os nanocristais formados, controlando o crescimento das nanopartículas (WU *et al.*, 2010).

A dispersão é um parâmetro que representa a relação entre o desvio padrão e o diâmetro médio calculado. Quanto mais próximo a zero for este parâmetro, menor é a dispersão do tamanho das nanopartículas, o que significa uma maior homogeneidade de tamanhos entre as nanoestruturas. Desta forma, de acordo com

os dados da Tabela 1, a síntese que demonstrou a formação de nanopartículas com tamanhos mais uniformes foi a 21,6 mmol.L<sup>-1</sup>, com dispersão de 0,35. Esta maior uniformidade de tamanhos também pode ser observada pelo menor desvio padrão obtido entre as amostras.

Conforme o procedimento de síntese das nanopartículas de prata, inicialmente, o sal metálico precursor (AgNO<sub>3</sub>) e o agente estabilizante (AES) foram adicionados em água deionizada, e mantidos sob agitação por 48 h. A presença do AgNO<sub>3</sub> no meio durante este período de mistura dos reagentes contribuiu para que ocorressem as ligações de coordenação entre os íons Ag<sup>+</sup> e os átomos de nitrogênio dos grupos amina, conforme reportado por FRATTINI *et al.* (2005), LV *et al.* (2009), MANIVEL e ANANDAN (2012). Estas ligações de coordenação entre a prata e o nitrogênio dos grupos funcionais amina são responsáveis pela estabilização coloidal e controle do crescimento das nanopartículas de prata. Na Figura 7 é apresentado uma proposta reacional da formação das ligações de coordenação entre a prata e as aminas do AES empregado nas sínteses conforme Frattini *et al.*, (2005).

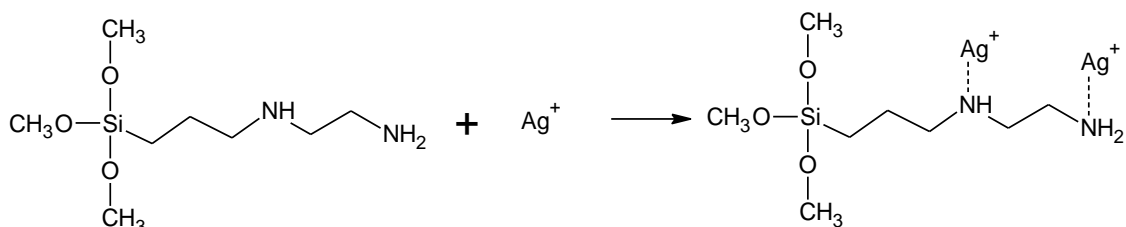


Figura 7 – Proposta reacional da formação das ligações de coordenação entre a prata e o aminosilano.

Fonte: Adaptado de (FRATTINI *et al.*, 2005).

#### 4.1.2 Análises de espectrofotometria de UV-Vis

Na Figura 8.a são apresentados os espectros de absorvância obtidos logo após a realização das sínteses conduzidas com as quatro concentrações do estabilizante AES avaliadas (2,7; 5,4; 10,8 e 21,6 mmol.L<sup>-1</sup>). Na Figura 8.b são apresentados os resultados das absorvâncias máximas medidas ao longo do tempo, com seus respectivos desvios padrão obtidos a partir das triplicatas dos experimentos.

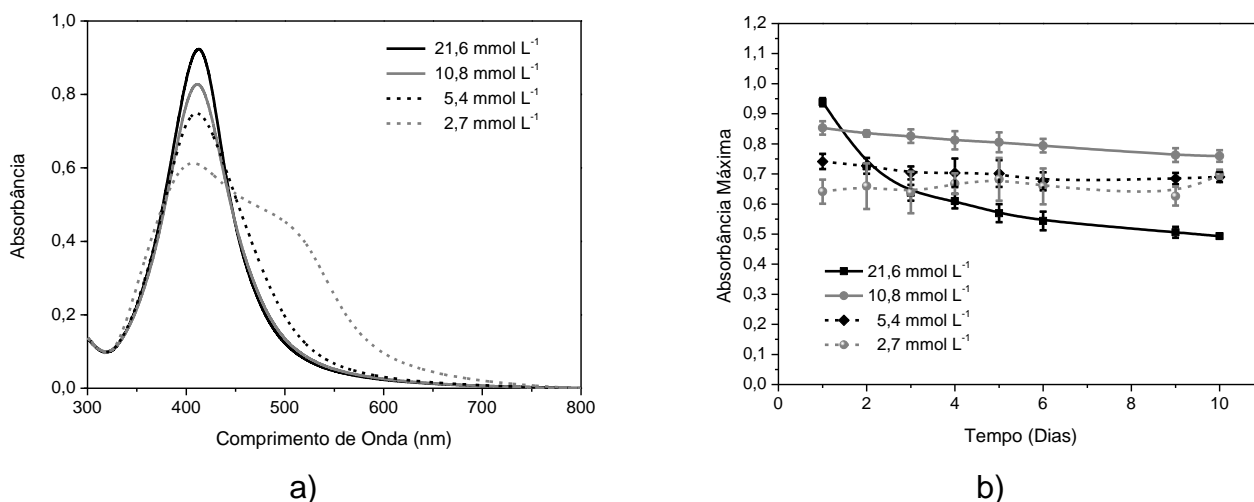


Figura 8 – Resultados de espectrofotometria de UV-Vis das nanopartículas de prata produzidas com diferentes concentrações de AES: a) espectros de absorvância obtidos logo após a realização das sínteses (primeiro dia); b) absorvância máxima ao longo de 10 dias.

Conforme os resultados apresentados na Figura 8.a (primeiro dia: espectros medidos logo após as sínteses), percebe-se que o aumento da concentração de AES levou à obtenção de espectros com maiores picos de absorvância de luz. De acordo com a lei de Beer-Lambert, a altura do pico de um espectro de absorvância é proporcional à concentração dos compostos presentes no sistema. Desta forma, o aumento da concentração do AES no sistema favoreceu a produção de um número maior de nanopartículas. Resultados semelhantes foram obtidos no estudo de Nogueira *et al.* (2014), utilizando cinco concentrações distintas de uma cera de silicone funcionalizada com grupamentos amina (Quimsoft ARB, da Quimisa) na síntese de nanopartículas de prata. Frattini *et al.* (2005) também constataram que a formação das nanopartículas de prata é favorecida quando a concentração de aminosilano é aumentada. Além disso, estes autores reportaram que quanto maior o número de grupos funcionais amina na molécula do aminosilano, maior tende a ser a concentração de nanopartículas de prata produzidas, pois os grupamentos amina tendem a reduzir o potencial  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  e promover a redução dos íons de prata, favorecendo a formação da prata metálica.

Os espectros de absorvância obtidos para as amostras sintetizadas com diferentes quantidades de AES revelaram que a absorvância máxima ocorreu em um comprimento de onda de aproximadamente 410 nm. A máxima absorção de luz em comprimentos de onda próximos a este valor constitui um indicativo da formação de nanopartículas de prata com geometria tendendo à esférica, como verificado nos

resultados de MET, pois as propriedades ópticas de nanoestruturas são fortemente dependentes das características morfológicas das mesmas (FRATTINI, *et al.*, 2005).

O pico de absorção máxima das sínteses ocorreram em torno de 400 nm, sendo este fato atribuído à excitação plasmônica de superfície das nanopartículas de prata com formato esférico (MULFINGER *et al.*, 2007)

Ainda na Figura 8.a nota-se que as formas dos espectros são bastante semelhantes, com exceção daquele obtido com a menor concentração de AES. Estes resultados mostram a importância da utilização de concentrações adequadas de estabilizante na síntese das nanopartículas. O uso das concentrações de 21,6 e 10,8 mmol.L<sup>-1</sup> de AES levou à obtenção de picos com menores larguras, sugerindo a formação de nanopartículas com diâmetros mais homogêneos, sem grandes variações. Estes resultados são corroborados pelas informações de tamanho e desvio padrão mostrados na Tabela 1 para estas concentrações, estimados com base nos resultados de MET. O alargamento do espectro das nanopartículas de prata sintetizadas com 5,4 mmol.L<sup>-1</sup> AES com relação àqueles das amostras produzidas com 10,8 e 21,6 mmol.L<sup>-1</sup> de AES, se deve à produção nanopartículas com maiores tamanhos, conforme verificado nas análises de MET. A diminuição da concentração de AES de 5,4 para 2,7 mmol.L<sup>-1</sup> conduza a um aumento na largura da banda do espectro de absorvância de luz no sentido dos maiores comprimentos de onda, indicando a presença de nanopartículas de tamanhos ainda maiores que na amostra produzida com 5,4 mmol.L<sup>-1</sup> de AES, além de uma significativa heterogeneidade de tamanhos. Este comportamento óptico do sistema coloidal é resultado da formação de aglomerados de nanopartículas, conforme evidenciado nas imagens obtidas por MET (Figura 7). Quando há formação de um plasmon sobre uma partícula, as oscilações dos elétrons tendem a deslocar o pico além do ponto de partida decaindo exponencialmente com a sua distância – campo elétrico evanescente – segundo a sua superfície

Os resultados mostrados na Figura 8.b permitem avaliar, através da absorvância máxima, a estabilidade da dispersão de prata coloidal ao longo tempo, quando produzidas com as diferentes concentrações de AES. A amostra com concentração de 21,6 mmol.L<sup>-1</sup>, apesar de ter apresentado a maior concentração de nanopartículas de prata logo após a síntese (maior absorvância máxima), apresentou a maior redução de absorvância máxima ao longo do tempo. Este comportamento indica que a dispersão coloidal obtida com 21,6 mmol.L<sup>-1</sup> apresentou

baixa estabilidade. As nanopartículas produzidas com 10,8 e 5,7 mmol.L<sup>-1</sup> de AES apresentaram uma pequena diminuição da absorvância máxima ao longo do tempo, o que representa uma estabilidade coloidal melhor que a da amostra produzida com 21,6 mmol.L<sup>-1</sup>. Por fim, a absorvância máxima das nanopartículas sintetizadas com 2,7 mmol.L<sup>-1</sup> foi menor que a das outras amostras, o que sugere a produção de uma dispersão de prata coloidal menos concentrada. Apesar do desvio padrão um pouco oscilatório, a absorvância máxima da amostra produzida com 2,7 mmol.L<sup>-1</sup> se manteve praticamente estável ao longo do tempo.

De acordo com os valores de absorvância máxima encontrados para os espectros das nanopartículas sintetizadas com distintas concentrações de AES, é possível identificar um padrão. Neste caso, verificou-se que quanto menor a concentração de estabilizante utilizada, menor será a diminuição da absorvância ao longo dos dias, ou seja, a dispersão coloidal tende a apresentar uma maior estabilidade ao longo do tempo. Comprovando desta maneira a baixa estabilidade da dispersão coloidal obtida com 21,6 mmol.L<sup>-1</sup>.

No trabalho de Nogueira *et al.* (2014), no qual nanopartículas de prata foram sintetizadas com distintas concentrações de uma cera de silicone funcionalizada com grupos amina, foi realizada uma avaliação da estabilidade de dispersões de prata coloidal ao longo de 30 dias. Ao contrário do que constado no presente trabalho, os autores reportaram que a estabilidade da dispersão de nanopartículas de prata tende a ser maior com o aumento do estabilizante utilizado. A principal razão para esta divergência de resultados está relacionada ao tipo de aminosilano usado. No trabalho de Nogueira *et al.* (2014), a mistura de silanos empregada resultava em um pH do meio reacional em torno de 4,5, enquanto que no presente trabalho o pH foi próximo a 9,0 devido a elevada alcalinidade do aminosilano utilizado. Em outro estudo recentemente publicado por Nogueira *et al.* (2016), os autores avaliaram o efeito do pH no potencial Zeta das dispersões de prata coloidal, e concluíram que as mesmas tendem a ser mais estáveis em pH's que variam do ácido para o neutro (~ 7,0).

O potencial Zeta é um indicador de carga elétrica de repulsão entre partículas, e pode ser utilizado para prever e controlar a estabilidade de dispersões coloidais. De acordo com os resultados de pH medidos para o meio reacional em função da concentração de AES, mostrados na Figura 9, nota-se que o aumento da concentração deste aminosilano levou a um aumento do pH do sistema. Para



calcular a média e desvio padrão foram realizadas 6 medidas para cada concentração. Apesar deste aumento não ser tão significativo, e de não ter sido possível realizar análises de potencial Zeta, acredita-se que o valor de pH do meio na situação de maior concentração de AES possa ter levado o sistema coloidal para uma região de cargas na faixa de  $\pm 20$  mV. Para evitar a aglomeração das partículas o potencial repulsivo deve ser maior que o atrativo. A estabilidade das partículas é confirmada em soluções onde o potencial zeta seja inferior a - 30 mV e maior que 30 mV. A taxa de aglomeração aumenta quando o potencial Zeta está próximo de zero.

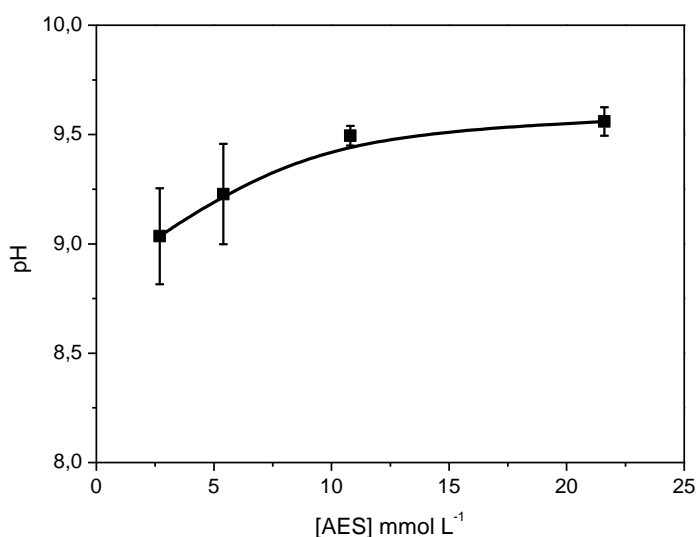


Figura 9 – Variação do pH do meio reacional em função da concentração de AES.

#### 4.2 Caracterização da celulose microcristalina funcionalizada

Com base nos resultados apresentados na seção 4.1, verificou-se que a concentração de AES de  $10,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  foi a que resultou na melhor estabilidade coloidal ao longo do tempo e na maior concentração de nanopartículas ao longo de praticamente todo o período de acompanhamento da estabilidade dos colóides sintetizados. Por esta razão, as nanopartículas de prata sintetizadas com  $10,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  de AES foram selecionadas para serem incorporadas nas micropartículas de celulose. Conforme o procedimento descrito na seção da metodologia, 1,0 g das micropartículas de celulose foram adicionados em distintos volumes da dispersão de nanopartículas de prata produzida (10, 20 e 100 mL). Após aproximadamente 72 h de contato da celulose com a prata coloidal, o sobrenadante ficou totalmente

transparente, e as micropartículas de celulose adquiriram uma coloração amarronzada em virtude da incorporação das nanopartículas de prata na superfície da celulose. Na Figura 10 são apresentadas as imagens das micropartículas de celulose funcionalizadas com as nanopartículas de prata em diferentes proporções (10:1, 20:1 e 100:1 mL.g<sup>-1</sup>), após a etapa de cura.



a)

b)

c)

d)

Figura 10 – Micropartículas de celulose funcionalizadas com as nanopartículas de prata: a) celulose pura; b) 10 mL da dispersão de nanopartículas por grama de celulose (P10:1); c) 20 mL da dispersão de nanopartículas por grama de celulose (P20:1); d) 100 mL da dispersão de nanopartículas por grama de celulose (P100:1).

Como é possível observar a partir das imagens da Figura 10, é nítida a diferença na coloração entre as amostras de celulose funcionalizadas com distintas quantidades de nanopartículas de prata. As imagens dos produtos mostram que o aumento na intensidade da coloração amarronzada, característica das nanopartículas de prata, está associada ao aumento do volume da dispersão coloidal utilizada para funcionalizar a celulose. Os resultados providos pelas imagens sugerem que, comparando a intensidade de cor, quanto maior o volume da dispersão de prata coloidal usado para funcionalizar 1,0 g de celulose, maior foi a quantidade de nanopartículas de prata adsorvida no substrato.

#### **4.2.1 Análises de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG)**

Na Figura 11 são apresentadas as imagens obtidas através das análises de MEV-FEG. Na Figura 11.a é apresentada uma imagem da celulose pura, enquanto nas Figuras 11.b, 11.c e 11.d são mostradas as imagens da celulose funcionalizada com distintas quantidades de nanopartículas de prata. Nas Figuras 11.b, 11.c e 11.d, verifica-se a presença de pontos mais claros que sugerem a presença das

nanopartículas de prata, uma vez que materiais metálicos tendem a apresentar fluorescência quando submetidos ao feixe de elétrons durante uma análise de MEV-FEG (DEDAVID, 2007). As imagens apresentadas na Figura 11 mostram que o aumento da proporção entre o volume de dispersão coloidal e a massa de celulose tendeu a aumentar o número de pontos claros na superfície da celulose, sugerindo um aumento na quantidade de nanopartículas de prata presente na superfície deste substrato.

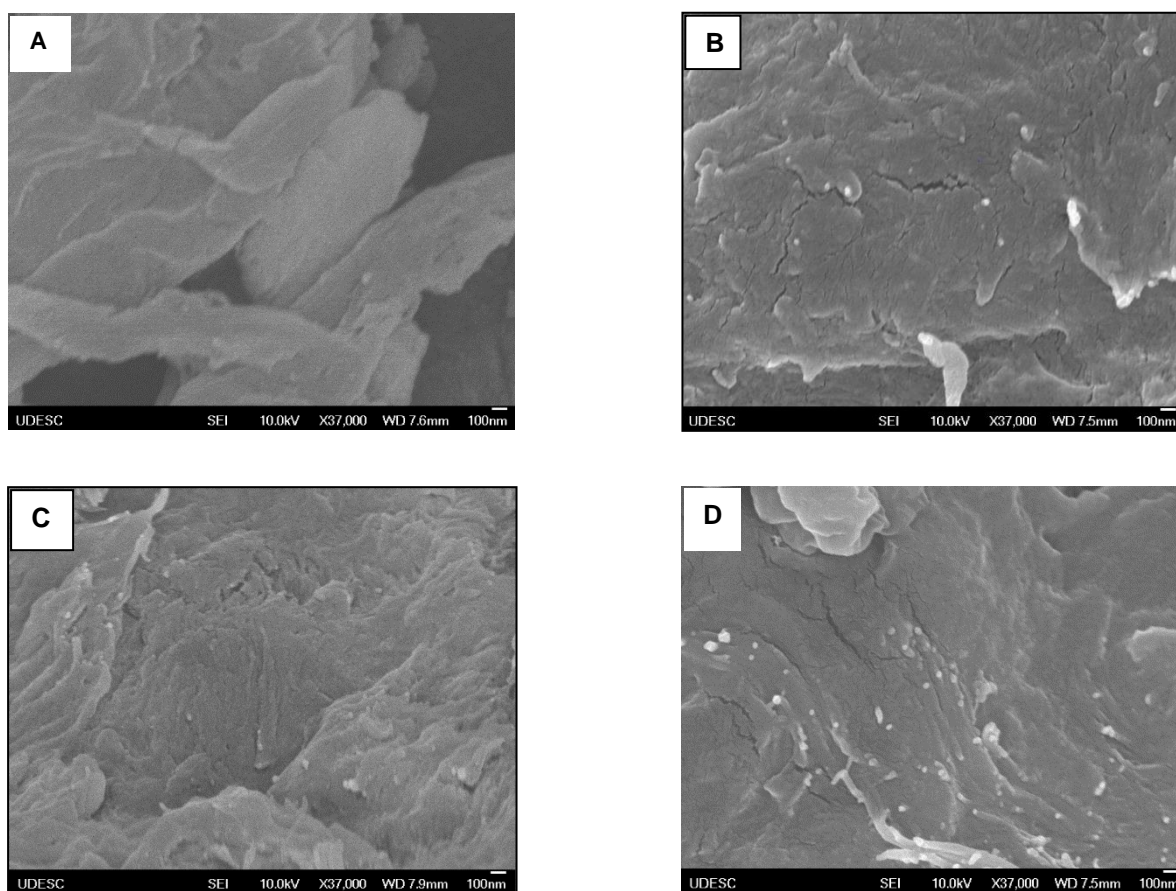


Figura 11 – Análises de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG) variando as proporções entre o volume da dispersão de prata coloidal e a massa de celulose microcristalina: a) celulose pura - P0:1 (0 mL.g<sup>-1</sup>); b) P10:1 (10 mL.g<sup>-1</sup>); c) P20:1 (20 mL.g<sup>-1</sup>); d) P100:1 (100 mL.g<sup>-1</sup>).

O processo de mistura dos reagentes por 48 h antes da síntese (AgNO<sub>3</sub>, AES e água deionizada) é de extrema importância, pois o contato entre o aminosilano e a água, permite que ocorra a reação de hidrólise dos grupos metoxisilano (Si-O-CH<sub>3</sub>) contidos no AES para formar os grupos reativos silanol (Si-OH) (Grasset *et al.*, 2003, Matinlinna *et al.*, 2006). Na presença de superfícies ricas em hidroxilas (OH), como é o caso da celulose, os grupos silanol sofrem reação de condensação, o que resulta

na ligação entre a molécula do aminosilano com a superfície da celulose (Si-O-C). Como as nanopartículas de prata encontram-se ligadas aos átomos de nitrogênio dos grupos funcionais amina do AES, as mesmas acabam sendo quimicamente incorporadas na superfície da celulose, o que faz com que o AES atue como um agente de acoplamento entre a nanopartícula e a celulose. Uma proposta de esquema reacional da incorporação química das nanopartículas de prata na superfície da celulose por meio do AES é apresentada na Figura 12.

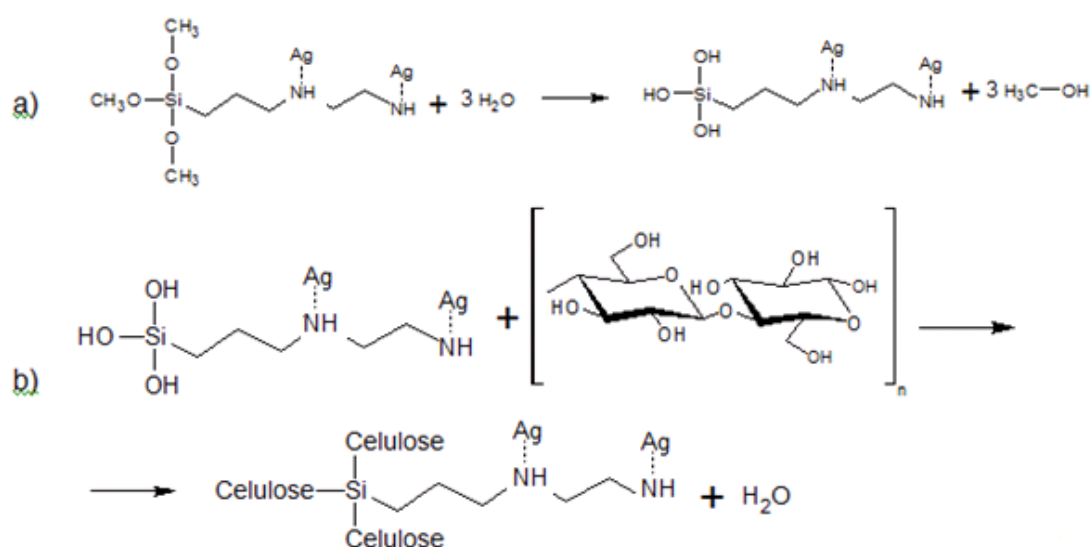


Figura 12 – Proposta reacional da ligação química das nanopartículas de prata na superfície da celulose, tendo o AES como agente de acoplamento: a) reação de hidrólise; b) reação de condensação.

#### 4.2.2 Análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para estas análises utilizaram-se amostras de celulose contendo a maior concentração de nanopartículas de prata, obtidas com a proporção de 100:1 entre o volume de dispersão de prata coloidal e a massa de celulose. A dispersão de nanopartículas de prata utilizada foi aquela sintetizada com 10,8 mmol.L<sup>-1</sup> de AES.

Além disso, as amostras foram analisadas antes e depois da cura a 120°C por 3 h para avaliar a influência da temperatura na formação da ligação química covalente entre os grupos silanol (Si-OH) e a superfície da celulose (formação da ligação Si-O-C). De acordo com os estudos de Abdelmouleh *et al.* (2004), a etapa de cura é fundamental para formar ligações químicas permanentes entre o silano e as

hidroxilas da superfície do substrato. Os resultados podem ser verificados na Figura 13.

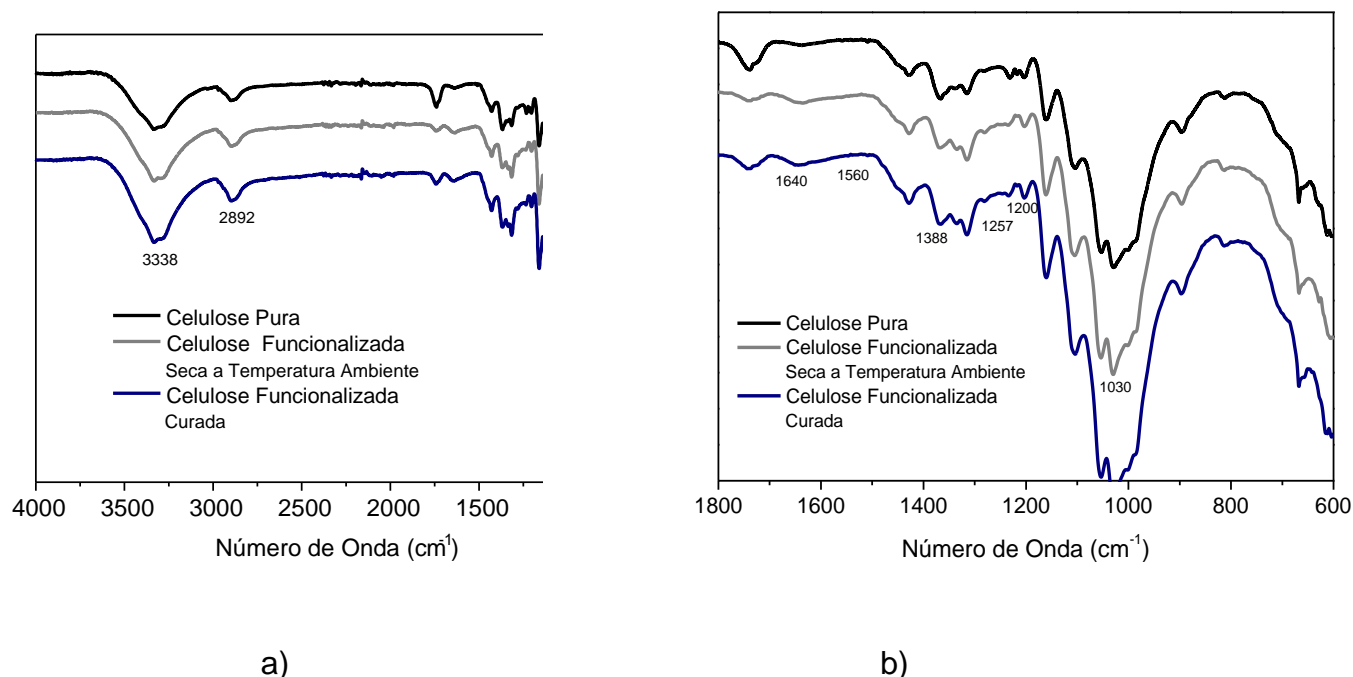


Figura 13 – Espectros de FTIR das amostras de celulose pura e funcionalizadas, secas a temperatura ambiente e curadas em estufa: a) espectros completos, b) ampliação para visualização das bandas de ligação na região entre 600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Analisando os espectros, é possível perceber bandas que representam picos característicos da celulose e a banda larga localizada em  $3338 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao modo vibracional do grupo hidroxila (O–H).

A banda de  $2892$  e  $1388 \text{ cm}^{-1}$  referem-se à deformação axial assimétrica típico de ligação (C–H) e ( $\text{CH}_2$ ). De acordo com Pavia *et al.* (2010), em  $1030 \text{ cm}^{-1}$ , são observados deformação das ligações (C–O–C).

A existência de picos em aproximadamente  $1246$  e  $1257 \text{ cm}^{-1}$  podem significar a ligação Si–O–C (PAVIA, *et al.*, 2010). Por volta de  $1315 \text{ cm}^{-1}$ , é identificado um leve caimento na curva que pode ser atribuído à banda de deformação angular de amina primária (N–H).

De acordo com os resultados de FTIR obtidos, não foi possível identificar diferenças entre as amostras secas a temperatura ambiente e as amostras curadas a  $120^\circ\text{C}$ , no que concerne os estudos de Abdelmouleh *et al.* (2004), no qual demonstra que a etapa de cura é fundamental para formar ligações químicas permanentes.

### 4.2.3 Análises de espectrometria de massa com fonte de plasma induzido acoplado (ICP-MS)

As amostras de celulose funcionalizada selecionadas para esta análise foram aquelas preparadas com distintas proporções entre o volume da dispersão de prata coloidal e a massa de celulose (10:1, 20:1 e 100:1 mL.g<sup>-1</sup>), contendo nanopartículas de prata sintetizadas com diferentes concentrações do agente estabilizante AES (5,4; 10,8 e 21,6 mmol.L<sup>-1</sup>). Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 2.

Amostra	Quantidade de prata na celulose (mg.g <sup>-1</sup> )
P100:1 – 5,4	5,35 ± 0,6
P100:1 – 10,8	6,44 ± 0,8
P100:1 – 21,6	1,79 ± 0,4
P20:1 – 5,4	1,69 ± 0,5
P20:1 – 10,8	1,87 ± 0,1
P20:1 – 21,6	1,65 ± 0,1
P10:1 – 5,4	0,68 ± 0,2
P10:1 – 10,8	1,10 ± 0,2
P10:1 – 21,6	0,80 ± 0,0

Tabela 2 – Quantidade de prata incorporada nas amostras de celulose funcionalizadas com distintas quantidades de nanopartículas de prata sintetizadas com três diferentes concentrações do estabilizante AES.

Como observado a partir dos resultados apresentados na Tabela 2, e representados graficamente na Figura 14, aumentando-se a proporção entre o volume da dispersão de prata coloidal e a massa de celulose, pode-se identificar um aumento da quantidade de nanopartículas de prata incorporada por grama de substrato. Percebe-se ainda que este comportamento é independente da quantidade de AES utilizada na síntese das nanopartículas de prata.

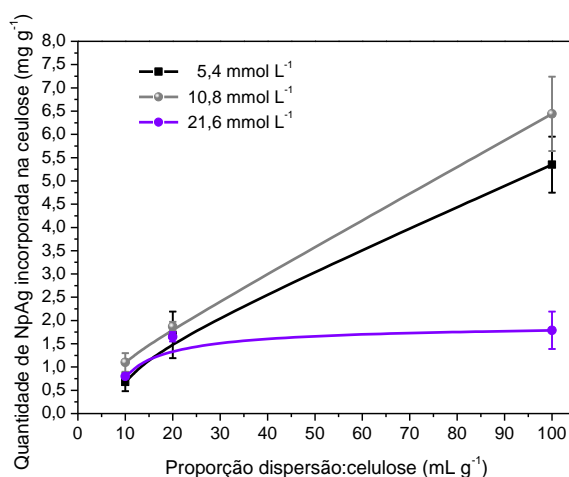


Figura 14 – Quantidade de nanopartículas de prata incorporada por grama de celulose em função da concentração de AES usada nas sínteses, e da proporção entre o volume de dispersão de prata coloidal e a massa de celulose empregada na funcionalização deste substrato.

Por outro lado, quando avaliado o efeito da concentração do agente estabilizante (AES) utilizado na síntese das nanopartículas de prata, percebe-se que a quantidade de nanopartículas de prata incorporada por massa de celulose não segue uma tendência conforme se aumenta a concentração de AES na síntese. De acordo com os resultados, o uso da concentração de AES de 10,8 mmol.L<sup>-1</sup> resultou nos maiores valores de nanopartículas de prata incorporadas por massa de celulose. Já o uso da maior concentração de AES (21,6 mmol.L<sup>-1</sup>) foi o que resultou na menor quantidade de nanopartículas de prata incorporadas por massa de celulose. Este resultado é mais evidente para as amostras de celulose funcionalizadas produzidas na proporção de 100:1 entre o volume de prata coloidal e a massa de celulose.

Estes resultados podem ser justificados com base nas informações obtidas a partir das análises de espectrofotometria de UV-Vis realizadas ao longo do tempo para as dispersões coloidais produzidas (figura 8.b). As análises de UV-Vis revelaram uma significativa diminuição da absorção ao longo dos dias para as amostras sintetizadas com 21,6 mmol.L<sup>-1</sup> de AES, apresentando valores de máxima absorvância menores que os das amostras produzidas com 5,4 e 10,8 mmol.L<sup>-1</sup> de AES em pouco mais de 24 horas após a síntese. Conforme os ensaios de funcionalização, a dispersão de prata coloidal ficou em contato com o substrato por 72 h para que houvesse a adequada funcionalização da celulose, observada visualmente pela transferência da coloração amarela- amarronzada da fase aquosa

(típica de dispersões aquosas de nanopartículas de prata) para a superfície das partículas de celulose. Desta forma, nas amostras preparadas na proporção 100:1, a menor quantidade de nanopartículas de prata por massa de celulose das amostras preparadas com  $21,6 \text{ mmol.L}^{-1}$  é uma consequência da instabilidade observada nos primeiros dias após as sínteses. Nas amostras preparadas com as proporções 10:1 e 20:1, pelo fato do volume de dispersão de nanopartículas de prata ser menor, a incorporação da nanoprata no substrato ocorreu mais rapidamente. A quantidade de nanopartículas de prata produzidas com 5,4 e  $10,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  de AES seguiu o comportamento dos espectros de UV-Vis ao longo do tempo para estas amostras, nos quais a absorvância máxima da amostra com  $10,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  permaneceu maior que as amostra com  $5,4 \text{ mmol.L}^{-1}$  de AES ao longo de todo o período de acompanhamento. Neste contexto uma maior quantidade de nanopartículas de prata estava presente na dispersão aquosa contendo  $10,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  de AES, resultado este corroborado pelas análises de ICP-MS.

#### 4.2.4 Análises termogravimétricas (TGA)

As análises foram realizadas com as amostras produzidas variando-se a concentração de agente estabilizante ( $5,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $10,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $21,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) e mantendo constante a proporção entre o volume da dispersão coloidal e a massa de celulose (P100:1 –  $100 \text{ mL.g}^{-1}$ ). Os gráficos TG e DTG (derivada de primeira ordem da curva de termogravimetria) são apresentados na Figura 15.

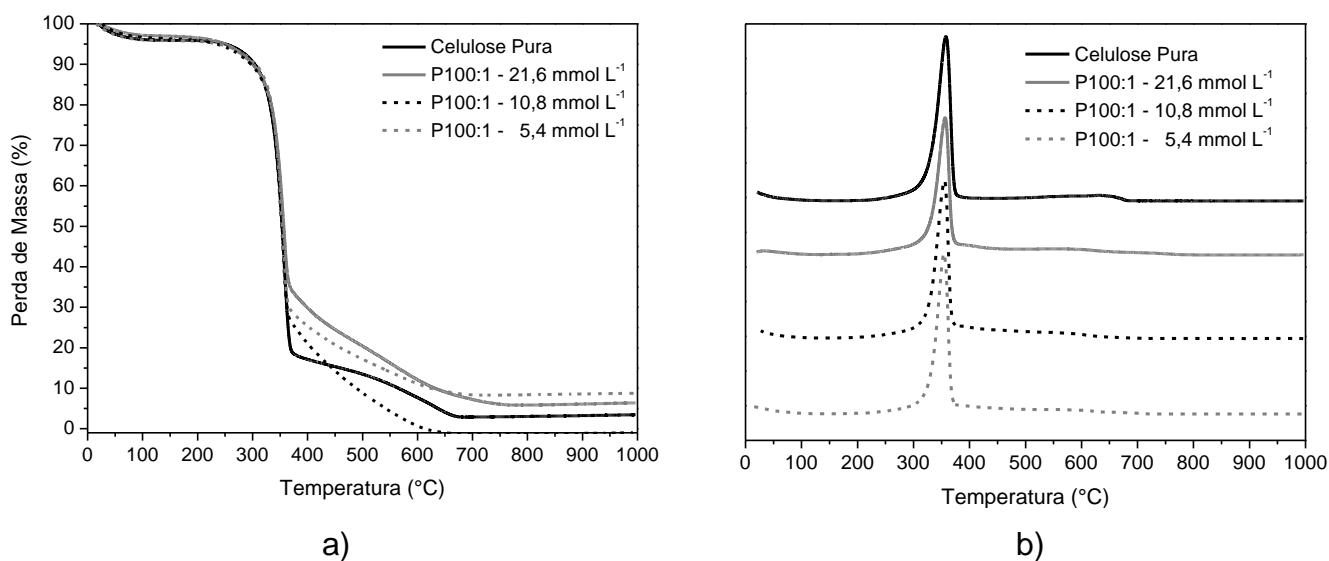




Figura 15 – Análises termogravimétricas: a) curvas de TG; b) 1ª derivada das curvas de TG para as amostras de celulose pura e funcionalizadas com as dispersões coloidais de nanop prata sintetizadas com diferentes concentrações de AES.

As temperaturas de degradação máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) e o percentual de perda de massa para cada amostra são apresentados na Tabela 3.

Amostra	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Perda Massa (%)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Perda Massa (%)
	Primeiro estágio		Segundo Estágio	
<b>P100:1 – 5,4</b>	354,46	66,30	608,79	28,48
<b>P100:1 – 10,8</b>	355,16	68,78	563,04	21,30
<b>P100:1 – 21,6</b>	356,43	60,83	580,73	28,11
<b>Celulose Pura</b>	357,81	77,02	635,60	15,90

Tabela 3 – Temperaturas de degradação ( $T_{m\acute{a}x}$ ) e perda de massa para cada estágio de degradação.

A celulose microcristalina pura foi analisada para fins de comparação com as amostras funcionalizadas. Geralmente, a celulose apresenta sua degradação térmica em apenas um estágio, que se dá em temperaturas entre 300 e 400°C (LOOF *et al.*, 2016). Na celulose avaliada foi possível a identificação de um estágio de degradação térmica bem significativo, e um segundo de menor intensidade. O primeiro e mais significativo evento, com 77,02 % de perda de massa, ocorreu entre 300 a 360 °C, e o segundo, com 15,9 % de perda de massa, ocorreu de 360 a 650 °C. As amostras funcionalizadas apresentaram um comportamento semelhante a da celulose, ou seja, um primeiro estágio de maior perda de massa, onde ocorreu uma perda de massa de mais de 60 %, e um segundo estágio com degradação mais lenta, sendo de difícil identificação no gráfico da primeira derivada das curvas de TG.

A amostra P100:1 – 21,6 apresentou um primeiro estágio de degradação entre 300 e 360 °C, com 60,83 % de perda de massa, e um segundo entre 360 e 650 °C. A amostra P100:1 – 10,8 apresentou 68,78 % de perda de massa entre 300 a 360 °C, e um segundo estágio de decomposição da amostra de 350 a 600 °C. Na amostra P100:1 – 5,4 observou-se uma perda de massa de 66,30 % entre 300 a 360 °C, e um segundo estágio também entre 360 a 600 °C. De acordo com LOOF *et al.* (2016), compostos silanizados tendem a apresentar dois picos de perda de massa, sendo o primeiro em menores temperaturas (350 a 450 °C) e o segundo entre 450 e 550 °C.

Os resultados da Figura 15 mostram que a amostra P100:1 – 10,8 foi a que apresentou maior perda de massa no primeiro evento, seguida pela amostra P100:1 – 5,4 e pela P100:1 – 21,6. De acordo com as análises de ICP-MS apresentadas na seção 4.2.3 (Tabela 2 e Figura 14), foi possível verificar que o comportamento da degradação térmica da celulose funcionalizada apresentou relação direta com a quantidade de prata presente da amostra. Ou seja, quanto maior a quantidade de nanopartículas de prata presente na amostra, menos estável termicamente ela tendeu a ser. Desta forma, acredita-se que a prata presente na celulose, por ser um elemento metálico com boa condutividade térmica, auxilia na transferência de calor para o interior da amostra, o que contribui para uma degradação mais rápida e intensa.

LOOF *et al.* (2016) apresentam em seu trabalho uma maneira de determinar a quantidade de silano presente na amostra funcionalizada através de uma equação matemática simples (Equação 2), que relaciona a perda de massa entre a celulose pura e a funcionalizada, nas temperaturas entre 150 a 380°C ( $W_{150-380}$ ), com a massa molar do silano hidrolisado ( $M_W$ ).

$$Qtd\ Silano\left(\frac{mmol}{g}\right) = \left(\frac{|W_{150-380}| \times 1000}{M_W}\right)$$

Equação 2 – Relação entre a perda de massa da celulose pura e da funcionalizada, ( $W_{150-380}$ ), com a massa molar do silano hidrolisado ( $M_W$ ).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados para a quantidade de silano incorporado nas três amostras de celulose analisadas por termogravimetria, estimada a partir da Equação 1.

Amostra	$ W_{150-380} $ (%)	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	Qtd Silano (mmol.g <sup>-1</sup> )
<b>P100:1 - 5,4</b>	68,15	180	<b>378,6</b>
<b>P100:1 - 10,8</b>	71,85	180	<b>399,2</b>
<b>P100:1 - 21,6</b>	64,26	180	<b>357,0</b>

Tabela 4 – Estimativa da quantidade de silano presente nas amostras de celulose funcionalizada.

De acordo com os valores mostrados na Tabela 4, a amostra com a maior quantidade de silano ( $399,2 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) corresponde a concentração de  $10,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  de AES. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por ICP-MS, que indicaram que a celulose que contém a maior quantidade de nanopartículas de prata é aquela com concentração de  $10,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  de AES. Portanto, é correto afirmar que quanto maior a concentração de nanopartículas de prata obtidas na síntese pelo uso de uma quantidade adequada do estabilizante AES, maior será a quantidade de ligações químicas entre este silano e o substrato (celulose), resultando em uma maior quantidade de nanoprata incorporada na celulose.

#### 4.2.5 Análises de voltametria de pulso diferencial

Análises de voltametrias de pulso diferencial foram conduzidas avaliar a quantidade de prata iônica lixiviada a partir das amostras de celulose funcionalizadas ao longo de 28 dias. Na Tabela 5, assim como na Figura 16, são apresentados os resultados destes ensaios, que foram conduzidos em duplicata.

Os resultados mostrados na Tabela 5 e na Figura 16 demonstraram que a quantidade de prata iônica liberada por 0,1 g do aditivo em 100 mL de água deionizada durante os 28 dias de ensaio foi inferior a 0,5 ppm ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) para todas as amostras de celulose funcionalizada. Em termos mássicos, esses resultados significam que cada grama de celulose funcionalizada liberou menos que 0,5 mg de prata iônica ao longo de 28 dias de contato com a água. Estes resultados indicam que as nanopartículas de prata foram efetivamente incorporadas na superfície do substrato celulósico por meio de ligações químicas covalentes. A amostra cujas nanopartículas foram sintetizadas com  $21,6 \text{ mmol.L}^{-1}$  de AES apresentou a maior taxa de lixiviação ao longo do tempo. Apesar da celulose funcionalizada com a nanoprata obtida com  $10,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  de AES conter a maior quantidade de prata, foi a que lixiviou a menor quantidade de prata iônica durante os 28 dias de análise. Tomando como base a quantidade de nanopartículas de prata presente nesta amostra de celulose, medida por ICP-MS ( $6,44 \text{ mg.g}^{-1}$ , conforme a Tabela 2), a quantidade de prata lixiviada em 28 dias representa apenas aproximadamente 3,7% do total de prata incorporada na celulose.

Amostra	Dias	Concentração média na solução 0,1% (mg.L <sup>-1</sup> )	Massa de Ag liberada por massa de aditivo (mg.g <sup>-1</sup> )	Quantidade de Prata em celulose (mg g)	Quantidade de prata incorporada após 28 dias (mg g)	% de redução de Ag após 28 dias
<b>P100:1 - 5,4</b>	7	0,245 ± 0,0024	0,243	<b>5,35</b>	<b>4,14</b>	<b>77,3</b>
	14	0,308 ± 0,0000	0,305			
	21	0,323 ± 0,0044	0,32			
	28	0,334 ± 0,0058	0,341			
<b>P100:1 - 10,8</b>	7	0,115 ± 0,0112	0,114	<b>6,44</b>	<b>5,68</b>	<b>88,2</b>
	14	0,188 ± 0,0130	0,187			
	21	0,224 ± 0,0022	0,222			
	28	0,239 ± 0,0114	0,237			
<b>P100:1 - 21,6</b>	7	0,175 ± 0,0016	0,166	<b>1,79</b>	<b>0,43</b>	<b>28,8</b>
	14	0,337 ± 0,0026	0,321			
	21	0,445 ± 0,0090	0,423			
	28	0,471 ± 0,0160	0,448			

Tabela 5 – Quantificação da prata iônica lixiviada durante 28 dias a partir das amostras de celulose funcionalizadas com nanopartículas de prata sintetizadas com distintas concentrações de AES.

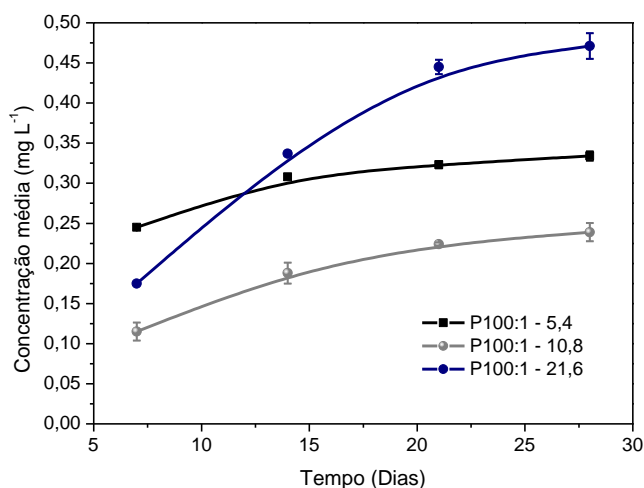


Figura 16 – Perfil de lixiviação de prata iônica a partir das amostras de celulose funcionalizadas com nanopartículas de prata sintetizadas com distintas concentrações de AES.

### 4.3 Avaliação da atividade antibacteriana da celulose funcionalizada

As análises de atividade antibacteriana da celulose funcionalizada com nanopartículas de prata foram realizadas nas amostras preparadas com maior proporção entre o volume de dispersão de prata coloidal e a massa de celulose ( $100:1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e a concentração de AES considerada como sendo a mais efetiva ( $10,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Inicialmente, os testes foram realizados utilizando as concentrações de 50 ppm, 25 ppm e 10 ppm de celulose funcionalizada com nanopartícula de prata nos tempos de contato de 1 a 3 horas com suspensão celular contendo de  $1,5 - 3 \times 10^5$  UFC/mL (controle). Nessas condições, não foi observado crescimento de *Escherichia coli* em nenhuma das concentrações de celulose testadas. Apesar de este resultado ser positivo, o mesmo significou que seria possível trabalhar com concentrações menores de celulose funcionalizada com nanopartículas de prata.

Desta maneira o ensaio de atividade antimicrobiana foi reajustado para as concentrações de 1, 3, 5 e 10 ppm de celulose funcionalizada com nanopartículas de prata em 50 mL de suspensão celular na concentração de  $1,5 - 3 \times 10^5$  UFC/mL, com um tempo de contato variando entre 0 e 20 minutos.

#### 4.3.1 *Escherichia coli*

A ação antibacteriana da celulose funcionalizada com as nanopartículas de prata sobre a bactéria Gram negativa - *Escherichia coli* - pode ser verificada de forma qualitativa na figura 17.

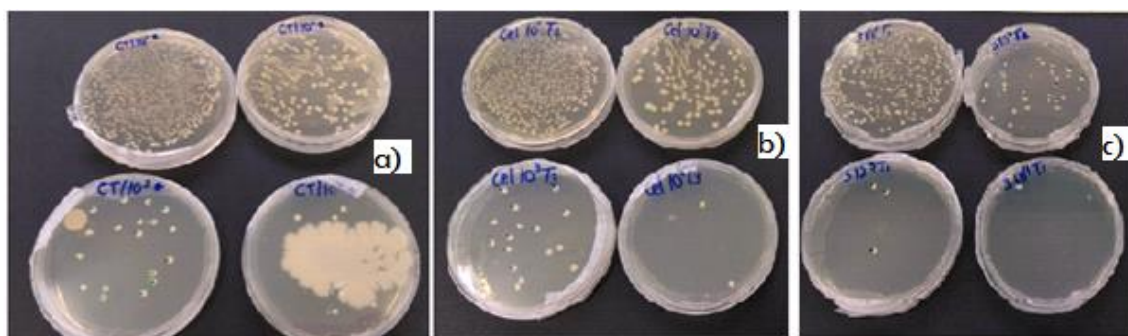


Figura 17 – Ação antibacteriana da celulose incorporada com as nanopartículas de prata sobre uma bactéria Gram negativa (*Escherichia coli*). a) contato com suspensão celular – (concentração de  $1,5 - 3 \times 10^5$  UFC/mL ; b) contato com

celulose pura ; c) contato com 3 ppm de nanopartículas de prata incorporada com a celulose.

O gráfico mostrado na figura 18 expressa os valores da porcentagem média de redução de *Escherichia coli* decorrente da atividade antibacteriana da celulose incorporada com a nanopartícula de prata.

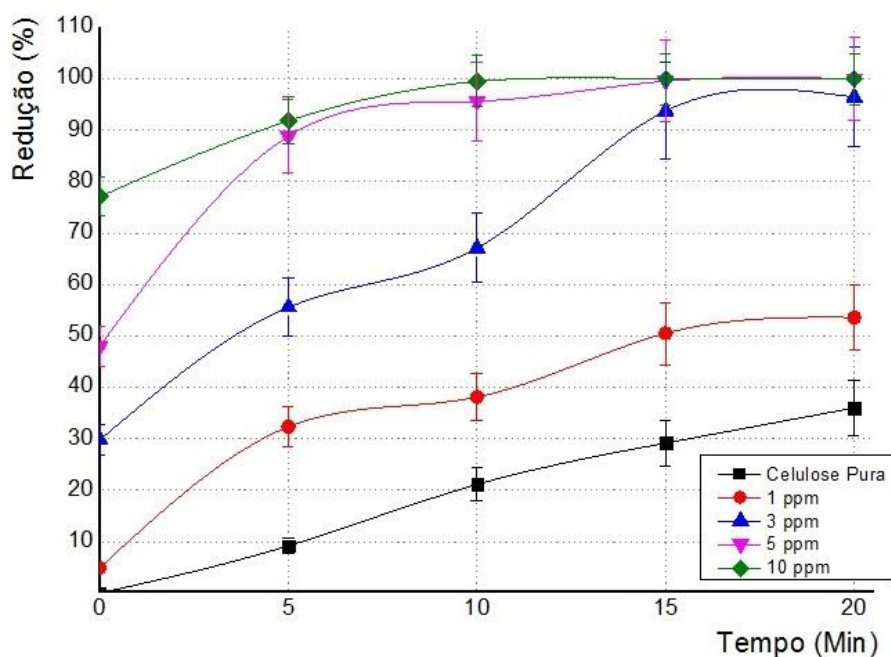


Figura 18 – Cinética de redução da concentração de *Escherichia coli* em contato com celulose funcionalizada com as nanopartículas de prata.

Comparando os resultados obtidos percebe-se que na maior concentração de nanopartícula de prata (10 ppm) o tempo de contato de 10 min é suficiente para proporcionar uma redução de 100% na concentração dos micro-organismos.

Avaliando-se as médias da redução de UFC/mL, observou-se que para os ensaios conduzidos com concentrações de 3 ppm e 5 ppm de nanopartículas de prata, houve uma redução de mais de 98% em apenas 15 minutos de contato.

Estruturalmente, as bactérias Gram negativas apresentam parede celular caracterizada pela presença de uma fina camada de peptidoglicano, além de uma membrana externa composta por lipoproteínas e lipopolissacarídeos, de acordo com Brayner *et al.* (2006), Murray; Rosenthal; Pfaller (2006), Carreira (2009) e Brooks *et al.* (2012).

Segundo Kim et al (2007), não é possível generalizar o efeito antimicrobiano das nanopartículas de prata baseado em resultados de apenas uma linhagem de *E. coli*, pois diferentes bactérias exibem diferentes sensibilidades em função das estruturas anexas a parede celular. No entanto, alguns mecanismos de toxicidade são sugeridos: a) aporte de íons de prata livre seguido pela ruptura da produção do ATP e replicação do DNA ( as nanopartículas de prata atuam no fosfato das moléculas do DNA resultando na inativação da sua replicação) ; b) formação de espécies oxigênio reativas pelos íons e nanopartículas de prata – essas moléculas reagem com os grupos sulfidril – SH da parede celular para formar R-S-S-R bloqueando a respiração e causando a morte da célula e c) dano direto a membrana celular pelas nanopartículas de prata (Marambio-Jones & Hoek, 2010).

Esse comportamento da bactéria *Escherichia coli* foi semelhante ao encontrado por Cara *et al.*, (2015), através da avaliação da eficiência na desinfecção da água empregando nanopartículas de prata funcionalizadas (NPsAg) em matriz polimérica, poliamida-66 0,5 % mm. Após 24 horas de incubação apresentaram entre 97,24% a 100% de ação antibacteriana.

Oyanedel-Craverand e Smith (2008) utilizaram filtros de cerâmica impregnados com nanopartículas de prata em escala laboratorial para testar o tratamento de água de uso domiciliar. *Escherichia coli* (*E. coli*) foi utilizada como micro-organismo teste para verificar a atividade antibacteriana, e os resultados revelaram uma remoção microbiana entre 97,8% e 100%.

#### 4.3.2 *Staphylococcus aureus*

A ação antibacteriana da celulose funcionalizada com as nanopartículas de prata sobre a bactéria *Staphylococcus aureus* pode ser verificada de forma qualitativa na figura 19.



Figura 19 – Ação antibacteriana da celulose incorporada com as nanopartículas de prata sobre uma bactéria Gram positiva (*Staphylococcus aureus*). a) contato com suspensão celular – controle (concentração de  $1,5 - 3 \times 10^5$  UFC/mL; b) contato com celulose pura; c) contato com 5 ppm de nanopartículas de prata incorporada com a celulose.

A figura 20 representa a cinética de redução da concentração de *Staphylococcus aureus* a partir da atividade antibacteriana da celulose incorporada com a nanopartícula de prata.

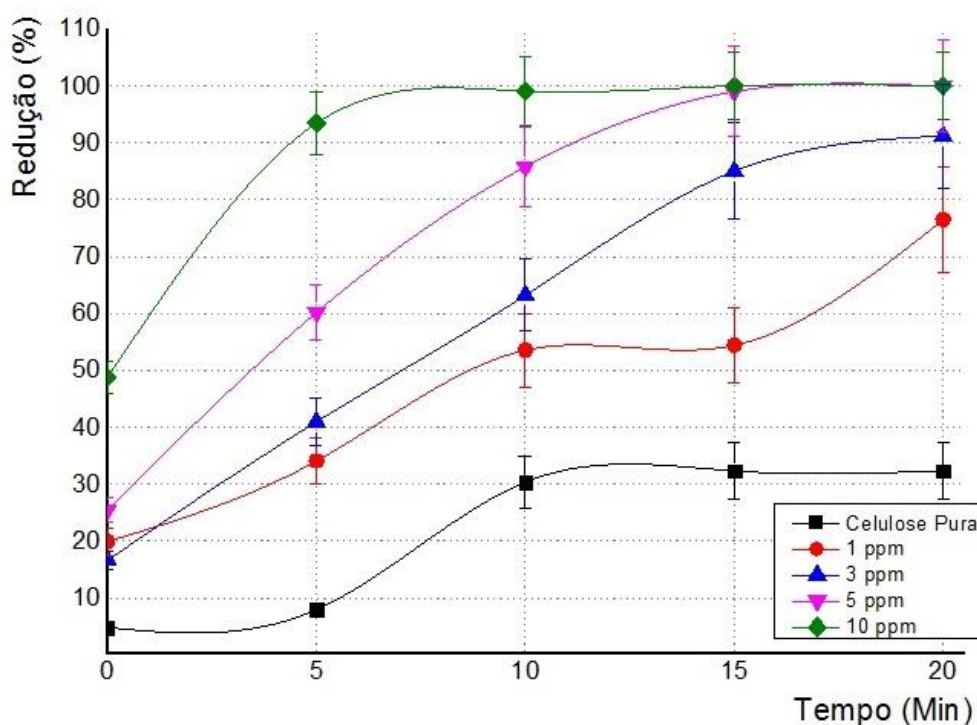


Figura 20 – Cinética de redução da concentração de *Staphylococcus aureus* em contato com celulose funcionalizada com as nanopartículas de prata

As concentrações efetivas para ação antibacteriana foram 5 e 10 ppm, pois em apenas 15 minutos foi possível eliminar 100% das bactérias presentes no meio. No entanto, para concentração de 10 ppm, 10 min de contato já permitiu a eliminação de 100% desse organismo.

Muitos autores relatam ação de NPsAg contra *Staphylococcus aureus* (LEE; YEO; JEONG, 2003; RUPARELIA *et al.*, 2008; CARREIRA, 2009; CARREIRA *et al.*, 2009; ANTUNES *et al.*, 2013).

Em geral, as bactérias Gram-negativas são geralmente mais resistentes a agentes antimicrobianos do que as bactérias Gram-positivas, devido à complexidade da membrana celular das primeiras, que acaba dificultando a entrada e



consequentemente a difusão das NPsAg para o interior desses micro-organismos (Durán *et al.*, 2010).

Kim *et al.* (2007), relatou que *S. aureus* é mais resistente a nanopartículas de prata em comparação com *E. coli*, com base em estudos com cepas individuais de cada cultura. No estudo realizado por Kim *et al.* (2007), demonstrou que algumas cepas de *E. coli*, como MTCC 739 e MTCC 1687 são mais resistente do que as cepas de *S. aureus*. Portanto, a eficiência bactericida das nanopartículas não depende apenas da estrutura da membrana bacteriana.

## CONCLUSÃO

Nanopartículas de prata com geometria tendendo à esférica e diâmetros médios variando entre aproximadamente 5 e 9 nm, foram sintetizadas com diferentes concentrações do estabilizante AES. A concentração de 10,8 mmol.L<sup>-1</sup> de AES foi a que apresentou os melhores resultados quanto a estabilidade e a concentração de nanopartículas (maior quantidade de prata).

A funcionalização da celulose foi comprovada tanto pela mudança de cor da celulose, quanto pelas análises de MEV-FEG, FTIR, termogravimetria (TG), ICP-MS e lixiviação por meio de ensaios de voltametria de pulso diferencial.

As análises de ICP-MS demonstraram que a celulose funcionalizada com as nanopartículas sintetizadas com 10,8 mmol.L<sup>-1</sup> de AES apresentam maior quantidade de prata. Os ensaios de lixiviação por voltametria de pulso diferencial revelaram que esta amostra foi a que apresentou a menor taxa de lixiviação. Estes ensaios mostraram que ao longo de 28 dias houve uma lixiviação de cerca de 0,237 mg de Ag<sup>+</sup> por grama de celulose, o que representa apenas cerca de 3,7% da quantidade total de prata incorporada nas partículas de celulose.

A ação antibacteriana da celulose funcionalizada com nanopartículas de prata foi comprovada através dos ensaios microbiológicos realizados, obtendo 100% de redução nas concentrações de 5 e 10 ppm em apenas 15 min. de contato para Gram negativas *Escherichia coli*. Para as Gram-positivas *Staphylococcus aureus* também se atingiu uma redução 100% em 15 min. de contato na concentração 10 ppm.

Os resultados obtidos para avaliações de atividade antibacteriana indicam que as micropartículas de celulose funcionalizadas com as nanopartículas de prata podem ser usadas como recheio de filtro para a desinfecção de água.

## SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Contaminar artificialmente 1 litro de água, com cada um dos micro-organismos, separadamente, com concentração de  $1,5 - 3,0 \times 10^5$  UFC.mL<sup>-1</sup>, com o objetivo de simular contaminação água antes de se tornar potável.
- Construção de filtro com recheio de micropartículas de celulose funcionalizadas com as nanopartículas de prata na concentração de 5 e 10 ppm.
- Simular operações com tempo de residência da água contaminada no filtro entre 10 a 30 minutos.
- Realizar testes de avaliação da atividade antibacteriana das nanopartículas de prata com base na norma ASTM E2149 – Determinação da Atividade Antimicrobiana de Agentes Antimicrobianos sob Condições de Contatos Dinâmicos” para as amostras tratadas no filtro.
- Realizar ensaios de toxicidade da água tratada empregando-se micro-organismos com *Daphnia magna*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUARTE, A. P.; BEN SALAH, A.; GANDINI, A. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. **Int. J. Adhesion & Adhesives**. v. 24, p. 43 – 54, 2004.

Agência Nacional de Águas, “**Water for People, Water for Life**” **United Nations World Water Development Report**, UNESCO, 2003; Brasil:2015

ANTUNES, F. S.; DAL’ACQUA, N.; BERGMANN, C. P.; GIOVANELA, M. Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata como agentes antimicrobianos. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v.9, n.1, p.20-26, 2013.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: Uma revisão nos fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, n. 2, Taubaté, p. 387-401, 2016.

ASTM E 2149 – 01. 2001. **Standard test method for determining the antimicrobial activity of immobilized antimicrobial agents under dynamic contact conditions.**

BERNI NETO, E. A. **Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas.** 112 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

BERNI NETO, E. A.; RIBEIRO, C. ZUCOLOTTO, V. **Síntese de nanopartículas de prata para aplicação na sanitização de embalagens.** São Carlos, EMBRAPA, 2008. (Comunicado Técnico 99).

BISWAS. P., BANDYOPADHYAYA. R. Water disinfection using silver nanoparticle impregnated activated carbon: Escherichia coli cell-killing in batch and continuous packed column operation over a long duration. **Water Research**, n. 100, p. 105-115, 2016.

BOTERO, W. G. **Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 8, 2018-2022, 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde Gabinete do Ministro. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** 2011.

BRAYNER, R.; FERRARI-LIYOU, R.; BRIVOIS, N.; DJEDIAT, S.; BENEDETTI, M. F.; FIÉVET, F. Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in

Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium. **Nano Lett.**, v.6, n.4, 2006.

BROOKS, G. F.; CARROLL, K. C.; BUTEL, J. S.; STEPHEN, A. M.; MIETZNER, T. A. Microbiologia médica de Jawetz, Melnick e Adelberg. **Artmed**. 25 Ed. Rio de Janeiro, 2012.

BRYASKOVA R.; GEORGIEVA N.; PENCHEVA D.; TODOROVA Z.; LAZAROVA N.; KANTARDJIEV T. Synthesis and characterization of hybrid materials with embedded silver nanoparticles and their application as antimicrobial matrices for waste water purification. **Coll. and Surf. A: PhysiChem. Eng. Aspc.** v. 444, p. 114-119, 2014.

BURSILL, D. Drinking Water Treatment- Understanding the Processes and Meeting the Challenges, **Water Science and Tecnology: Water Supply, Vol 1, n.1, IWA Publishing and the authors, 2001.**

CABALA, G. E; WILSON, A. Silver Nanoparticle Surface Functionalized Alumina Filters for Disinfection of Potable Water. **Today**. p. 321 – 330, 2015.

CARA, L. F. A.; HORST, H.; JOST, L. C.; NOGUEIRA, A.; KOSLOWSKI, L. A. D. Uso de nanopartículas de prata para a desinfecção da água para consumo. **Congresso Brasileiro e Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, 2015.**

CARREIRA, C. M., PEREIRA, C. A. BOMBANA, A. C. JORGE, A. O. C. **Eficácia antimicrobiana das nanopartículas de prata sobre esporos, leveduras e bactérias.** In XIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, IX Encontro Latino Americano de Pós-graduação e III Encontro Latino Americano de Iniciação Científica Júnior. Trabalho apresentado. São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2009

CARREIRA, C. M. **Avaliação in vitro do controle microbiano e da neutralização de endotoxinas presentes em canais radiculares por nanopartículas de prata.** 119 p. Tese (Doutorado em Ciências Odontológicas) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CETESB. **Técnicas de análises bacteriológicas da água: membrana filtrante.** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2009.

COÊLHO, A. C., 2001. **Manual de Economia de Água: Conservação de Água.** Olinda: Editora do Autor.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357/05. 2005. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional.** Brasília, SEMA.

CRUZ, D. S. M. G. **Biossíntese e caracterização de nanopartículas metálicas.** 80p. Dissertação (Mestrado em Bioquímica). Departamento de Química e Bioquímica. Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.

DAMM, C.; MÜNSTEDT, H.; RÖSCH, A. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano and microcomposites. In: **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, n.

1, p. 61-66, 2008.

DANIEL, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Rio de Janeiro: ABES, 2001.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Edipucrs – Porto Alegre. p. 13, 2007.

DURÀN, N.; DURÀN, M.; JESUS, M. B.; SEABRA A. B.; FÁVARO W. J.; NAKAZATO G. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. **Nanomedicine**. v. 12, p. 789-799, 2016.

FENG, Q. L.; WU, J.; CHEN, G. Q.; CUI, F. Z.; KIM, T. N.; KIM, J. O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. In: **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, p. 662-668, 2000.

FERNÁNDEZ J. G.; ALMEIDA C. A.; FERNÁNDEZ-BALDO M. A.; FELICI E.; RABA J.; SANZ M. I. Development of nitrocellulose membrane filters impregnated with different biosynthesized silver nanoparticles applied to water purification. **Talanta**. v. 146, p. 237-243, 2016.

FORSYTHE, S. J. *Microbiologia da segurança alimentar*. Porto Alegre: **Artmed**, p.424, 2002.

FOX K.R.; REASONER, D.J.; GERTING K.R. Water, quality in source water, treatment and distribution systems. **Waterborn Pathogens**, p. 21-34, 2006.

FRATTINI A.; PELLEGGRI N.; NICASTRO D.; SANCTIS O. Effect of amine groups in the synthesis of Ag nanoparticles using aminosilanes. **Mater. Chem. Phys.** v. 94, p. 148, 2005.

GONÇALVES, R. F. **Uso Racional da Água em Edificações**. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

GRASSET, F.; SAITO N.; LI, D.; PARK, D.; SAKAGUCHI, I.; OHASHI, N.; HANEDA, H.; ROISINEL, T.; MORNET, S.; DUGNET, E. J. **Alloys Compd.** p. 360, 2003.

GUTIERREZ, A. M.; HOTZA, D.; DUTRA, G. B.; NOGUEIRA, A. L.; FRANCO, C. V.; ACCHAR, W.; RAMBO, C. R. Rice husk ash impregnated with silver nanoparticles for water purification. **Mat. Sci. Forum**. v. 798-799. p. 727-731, 2014.

HUANG M, et al. (2014) PSK1 regulates expression of SOD1 involved in oxidative stress tolerance in yeast. **FEMS Microbiol Lett** 350(2):154-60

HUSSAIN, M. A.; MUKTHAR, T.; KAYANI, M. Z. **Assessment of the damage caused by *Meloidogyne incognita* on okra**. Journal of Animal and Plant Sciences, 21, 857-861, 2011.

KIM, JS, KUK E, YU KN, Kim J-H, Park SJ, Lee HJ, et al. **Antimicrobial effects of**

**silver nanoparticles.** *Nanomedicine: NBM* 2007,3:95-101.

LARIMER C.; OSTROWSKI N.; SPEAKMAN J.; NETTLESHIP I. The segregation of silver nanoparticles in low cost ceramic water filters. *Mater. Charac.* v. 61, p. 408-412, 2010.

LEE, H. J.; YEO, S. Y.; JEONG, S. H. Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics. **Journal of Material Science**, v.38, p.2199-2204, 2003.

LE PAPE, H.; SOLANO-SERENA, F.; CONTINI, P.; DEVILLERS, C.; MAFTAH, A.; LEPRAT, P. Involvement of reactive oxygen species in the bactericidal activity of activated carbon fibre supporting silver Bactericidal activity of ACF(Ag) mediated by ROS. In: **Journal of Inorganic Biochemistry**, n. 98, p.1054-1060, 2004.

LE PAPE, H.; SOLANO-SERENA, F.; CONTINI, P.; DEVILLERS, C.; MAFTAH, A.; LEPRAT, P. Evaluation of the anti-microbial properties of an activated carbon fibre supporting silver using a dynamic method. In: **Carbon**, v. 40, n. 15, p. 2947-2954, 2002.

LIU, H.; LV, Y.; WANG, Z.; LIU, S.; HAO, L.; SANG, Y.; LIU, D.; WANG, J.; BOUGHTON R.I. Silver nanoparticle-decoreted porous ceramic composite for water treatment. **J. Membrane Sci.** v 331. p. 50-56, 2009.

LOOF, D.; HILLER, M., OSCHKINAT, H., KOSCHEK, K. Quantitative and Qualitative Analysis of Surface Modified Cellulose Utilizing TGA-MS. **Materials.** v. 9, p. 415, 2016.

LV, Y.; LIU, H.; WANG, Z.; LIU, S.; HAO, L.; SANG, Y.; LIU, D.; WANG, J.; BOUGHTON, R. I. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. **J. Membrane Sci.** v. 331, p. 50, 2009.

MACÊDO, J. A. B. **Águas & águas.** 3 ed. São Paulo: Livraria Varela, 2007. 1027

MANIVEL, A., ANANDAN, S. Spectral interaction between silica coated silver nanoparticles and serum albumins. **Coll. Surf.** v. 395, p. 38 - 45, 2012

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. **J Nanopart Res**, v.12, p.1531–1551, 2010

MARCIANO, F. R. **Estudo de crescimento de filmes de DLC com Nanopartículas de prata para aplicações espaciais e biomédicas.** 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). Ministério da Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2008.

MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G. A.; NIÑO-MARTÍNEZ, N.; MARTÍNEZ-GUTIERREZ, F.; MARTÍNEZ-MENDONZA; RUIZ, F. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different size. **J Nanopart Res**, v.10, p.1343–1348, 2008.

MELAIYE, A. et al. Formation of water-soluble pincer (I) – carbene complexes: A novel antimicrobial agent. **J. Medicine Chem.** v. 47(4), p. 973-977, 2004.

MATINLINNA, J. P.; LASSILA, L. V. J.; VALLITTU, P. K. J. The effect of a novel silane blend system on resin bond strength to silica-coated Ti substrate. **Dent.** v. 34, p. 740, 2006.

MECHA, C. A.; PILARRY, V.L. Development and evaluation of woven fabric microfiltration membranes impregnated with silver nanoparticles for potable water treatment. **Journal of Membrane Science.** v.458, p.149-156.2014.

MELO JR. M. A.; SANTOS, L. S. S.; GNÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro. Um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v.XY, n.00, p. 1-7, 2012.

MENDONÇA, Mireli Venâncio. **Preparação, caracterização e estudos biológicos das nanopartículas de prata *in vitro* nas bactérias pneumônicas.** 2009. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Fisioterapia) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, Criciúma 2009.

MEYER, S. T. Chlorine Use in Water Disinfection, Trihalomethane Formation, and Potential Risks to Public Health. **Cad. Saúde Públ., Rio de Janeiro**, 10 (1): 99-110, Jan/Mar, 1994.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Dados Epidemiológicos – DTA/Período de 2000 a 2011\*.** Unidade Técnica de Doenças de Veiculação Hídrica e Alimentar/Coordenação Geral de Doenças Transmissíveis/Secretaria de Vigilância em Saúde. Disponível em: [http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/dados\\_epidemiologicos\\_dta\\_15911.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/dados_epidemiologicos_dta_15911.pdf)

MMA/ANA, Ministério do Meio Ambiente, Agência Nacional de Águas. 2007. **GEO Brasil - Recursos Hídricos: Componente da série de relatórios sobre o estado e perspectivas do meio ambiente no Brasil.** MMA, ANA, Brasília, 264 p

MONTEIRO, D. R. **Análise da incorporação de nanopartículas de prata a uma resina acrílica para base protética.** 98 p. Dissertação (Mestrado em Odontologia) Faculdade de Odontologia do Campus de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araçatuba, 2009.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMÍREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **In: Nanotechnology**, n. 16, p. 2346-2353, 2005.

MTHOMBENI N. H.; MPENYANA-MONYATSI L.; ONYANGO M. S.; MOMBA M. N. B. Breakthrough analysis for water disinfection using silver nanoparticles coated resing beads in fixed-bed column. **J. Hazardous Mat.** v. 217-218, p. 133-140, 2012.

MULFINGER, L.; SOLOMON, S. D.; BAHADORY, M.; JEYARAJASIGRAM, A. V.; RUTKO



WSKY,S.A.;BORITZ,C.Synthesis and study of silver nanoparticle.**Journal of Chemical Education**.p 322 – 325, 2007.

MURRAY, P.; ROSENTHAL, K. S.; PFALLER, M. A. **Microbiologia médica**. Elsevier, 5 Ed. Rio de Janeiro, 2006.

NOGUEIRA, A. L.; MACHADO, R. A. F.; SOUZA, A. Z.; MARINELLO, F.; FRANCO, C. V.; DUTRA, G. B. Synthesis and characterization of silver nanoparticles produced of a bifunctional stabilizing agente. **Ind. & Eng. Chem. Res.** v. 53, p. 3426-3434, 2014.

OMS (Organização Mundial Da Saúde). **Precariedade das condições sanitárias brasileiras**. 2016

ORTIZ-IBARRA, H.; CASILLAS, N.; SOTO, V.; BARCENA-SOTO, M.; TORRES-VITELA, R.; DE LA CRUZ, W.; SERGIO GÓMEZ-SALAZAR, S. Surface characterization of electrodeposited silver on activated carbon for bactericidal purposes. **In: Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 562-571, 2007.

OYANEDEL-CRAVE, V.A., SMITH, J.A., 2008. Sustainable colloidal silver-impregnated ceramic filter for point-of-use water treatment. **Environ. Sci. Technol.** 42 (3), 927e933.

PAVIA,D. L. et al.**Introdução a espectroscopia**.2010.

POTTERS FOR PEACE. Disponível em: <<http://s189535770.onlinehome.us/pottersforpeace/>>. Acesso em: 11 nov. 2017.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos, In: **Química Nova**, v. 27, n. 6, p.1028-1029, 2004.

QU X.; ALVAREZ J.J.; LI Qilin. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment.**Elsievier**,2013.

RATYAKSHI; CHAUHAN, R. P. Colloidal Synthesis of Silver Nano Particles. **Asian Journal of Chemistry**. v.21, n.10, p.113-116. 2009.

REIS, M. O. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos produzidos a partir de miniemulsão acrílica aquosa contendo nanopartículas de prata**. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalurgica e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

REINOSO,R.,TORRES,L.A.,Bécares,E.Efficiency of natural systems for removal of bacteria and pathogenic parasites from wastewater. **Science of the Total Environment**,395, . p. 80-86,2008.

ROCHA, R. R. **Química verde: síntese de nanopartículas utilizando extratos vegetais**. 47p. Relatório. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ROLDÁN, M. V.; FRATTINI, A.; DE SANCTIS, O.; TROIANI, H.; PELLEDRI, N. Characterization and applications of Ag nanoparticles in wave guides. **Appli. Surf. Sci.** v. 254, p. 281-285, 2007.

RUPARELIA, J. P.; CHATTERJEE, A. K.; DUTTAQUPTA, S. P.; MUKHERJI, S. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. **Acta Biomater.** v.4, n.3, p.707-716, 2008

SANTOS, S. B.; SANTANA, E. R.; DI MARTOS, L. M.; JOST, C. L.; NOGUEIRA, A. L. Aplicação da voltmetria de redissolução anódica na investigação do perfil de liberação de Ag(I) a partir de aditivos antimicrobianos. **XXI Encontro de Química da Região Sul**, Maringá, 2014.

SAVEH <https://saveh.com.br/artigos/a-disponibilidade-de-agua-no-mundo-e-no-brasil/> Acesso em: 20 fev. 2018.

SHANNON, A. M.;BOHN,W.P.; MENACHEM, G. J.; ANNE, M. M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, 2008.

SONAI, G. G. **Preparação e caracterização de nanopartículas de Prata em meio aquoso e orgânico, com impregnação em borrachas de silicone contendo trans- [RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>] para fins antimicrobianos.** Monografia (Bacharelado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SOUSA, C. P. Segurança alimentar e doenças veiculadas por alimentos: utilização do grupo coliforme como um dos indicadores de qualidade de alimentos. **Revista APS:** v. 9, n. 1, p. 83 – 88, Jan./Jun., 2006.

SOUZA, J. D. C. **Materiais compósitos biocidas baseados em resinas reticuladas contendo nanopartículas de prata.** Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ. p. 16-29, 2007.

TATA GROUP.Disponível em: <<http://www.tata.com>>. Acesso em: 10 de outubro de 2017

TEUNIS,P.F.M., Rutjes,S.A.,Westrell,T. Characterization of drinking water treatment for virus risk assessment. **Water Research**,2009.

UN-WATER <http://www.unwater.org/water-facts/quality-and-wastewater/> Acesso em: 20 fev. 2018.

UNICEF. Cerca de 20 mil crianças morrem por ano em consequência da falta de saneamento. Disponível em: <http://www.unicef.org/brazil/pt/UNI02.pdf>> Acesso em: 02 nov. 2016.

USEPA, 2007. In: Science Policy Council (Ed.), **US Environmental Protection Agency nanotechnology white paper.** EPA 100/B-07/001 Washington, DC.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION, Guidelines for Drinking-Water Quality. **WHO Library Cataloguing in Publication Data**, 2nd ed, Geneva, 1996.

WHO. **Seminar Pack for Drinking-Water Quality**. Geneva, Switzerland.2012

WINFREY,B.K.,STROSNIDER,W.H,Nairn,R.W.,STREVETT,K.A.Highly effective reduction of fecal indicator bacteria counts in an ecologically engineered municipal wastewater and acid mine drainage passive co-treatment system.**Ecological Engineering**,2010.

WU, K.H, CHANG Y.C.; TSAI W.Y.; HUANG M.Y.; YANG C.C. Effect of amine groups on the synthesis and antibacterial performance of Ag nanoparticles dispersed in aminosilanes-modified silicate. **Poly. Degrad. Stability**. v. 95, p. 2328-2333, 2010.

WU, K.H.; LIU, C. I.; YANG C.C.; WANG, G. P.; CHAO, C. M.Preparation and characterization of aminosilane-modified silicate supported with silver for antibacterial behavior. **Mat. Chem. Phys.** v. **125**, p. 802-806, 2011.

YAOHUI,L.V; LIU, H.; WANG,Z.;HAO,L.;SANG,Y;LIU,D. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment.**Elsevier** ,2009.

YOON, K. Y.; BYEON, J. H.; PARK, J. H.; HWANG, J. Susceptibility constants of Escherichia coli and Bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles. **Sci Total Environ**. v.5, p.373:572, 2007.

ZHANG, H.; OYANEDEL-CRAVER, V. Comparison of the bacterial removal performance of silver nanoparticles and a polymer based quarternary amine functionalized silses quioxane coated point-of-use ceramic water filters. **J. Hazard. Mat.** v. 260, p. 272-277, 2013

# AUTORIZAÇÃO

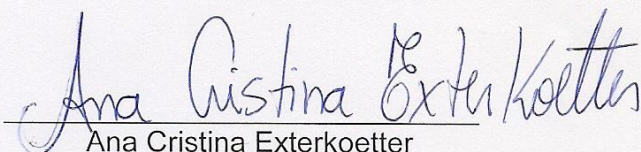
Nome do autor: Ana Cristina Exterkoetter

RG: 3.318.0008

Título da Dissertação: **INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM PARTÍCULAS DE CELULOSE MICROCRISTALINA PARA USO NA DESINFECÇÃO DE ÁGUA**

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 27 de agosto de 2018.

  
Ana Cristina Exterkoetter