

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Karine Machry

**“Modificação de filtros de ar condicionado com
nanopartículas de cobre com efeito biocida para ambientes
indoor rooms”**

SÃO CARLOS - SP

2020

KARINE MACHRY

**“Modificação de filtros de ar condicionado com nanopartículas de cobre
com efeito biocida para ambientes *indoor rooms*”**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. André Bernardo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Mônica Lopes Aguiar

SÃO CARLOS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

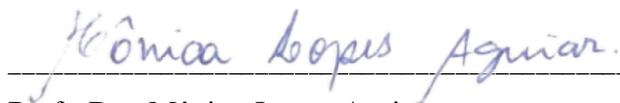
Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Mestrado da candidata Karine Machry, realizada em 07/08/2020:



Prof. Dr. André Bernardo

Universidade Federal de São Carlos



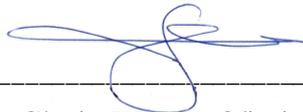
Prof^a. Dr^a. Mônica Lopes Aguiar

Universidade Federal de São Carlos

Vádila Giovanna Guerra Béttega

Prof. Dr. Vádila Giovanna Guerra Béttega

Universidade Federal de São Carlos



Prof. Dr. Clovis Wesley Oliveira de Souza

Universidade Federal de São Carlos



Prof^{ta}. Dr^a. Gabriela Silveira da Rosa

Universidade Federal do Pampa

*Aos meus familiares, amigos e
professores.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a mim mesma por ter evoluído, por muitas vezes desafiar a própria estrutura física e mental para a realização de experimentos. Por ter tido disciplina em estudar e procurar conhecer e evoluir sempre. Por ter conseguido lidar com a distância familiar e de pessoas queridas em prol do desenvolvimento pessoal e social como um todo.

À minha família, que sempre esteve presente em todos os momentos.

Em especial ao meu pai, Celso José Machry, minha mãe, Helena Ida Backes e minha irmã, Anaís Regina Machry por serem meu alicerce, por me apoiarem nas minhas decisões, por me ensinarem princípios, valores e pela formação do meu caráter. Ao meu padrasto Nercio que esteve presente durante esse período, torceu para meu sucesso e vibrou a cada conquista. Ao meu cunhado Marcelo por estar presente, por acreditar em mim e por contribuir na minha evolução como pessoa.

À família Backes e à família Machry pelo apoio e por vibrarem a cada conquista.

Aos meus avós, tio, tias, primos e primas das famílias Backes e Machry.

Em especial às minhas primas Carol, Marina, Mariana por estarem sempre presentes, por me ouvir e contribuir na minha formação pessoal.

Aos meus amigos pelo suporte emocional e por serem meu ponto de fuga em São Carlos. Bruna, Fabrício, Felipe, Gabriel, Igor, Laís, Luana, Luiz e Natália. Gratidão define o que eu sinto por cada momento e por cada um de vocês.

Ao meu amigo Laison, que mora comigo e soube me ouvir durante esse período.

A minha amiga Kananda que, mesmo à distância, teve um papel fundamental na minha vida. Sempre esteve disposta a ouvir meus choros e frustrações e me proporcionou momentos de reflexão e sorrisos sinceros.

A todos meus amigos e pessoas que amo, os quais participaram e contribuíram com a minha vida, mesmo que à distância.

Aos meus amigos e colegas de classe que também foram importantes para a conclusão das disciplinas do mestrado.

Aos mestres que dedicaram seu tempo e seu esforço para dar o melhor de si nas disciplinas cursadas no mestrado. Vocês foram extremamente importantes na minha formação!

Aos demais professores do Departamento de Engenharia Química, aos funcionários e a todos os alunos.

Gostaria de agradecer também ao Departamento de Morfologia e Patologia, em especial ao Laboratório de Microbiologia e Parasitologia, pela estrutura física para as análises microbiológicas. Ao Professor Clóvis por ter topado a parceria, pelo suporte e por todos os ensinamentos. Clóvis, obrigada por compartilhar um pouquinho do teu conhecimento e fazer com que eu me apaixonasse por esse universo da microbiologia. Aos demais colegas e funcionários do laboratório por compartilhar um ambiente leve e agradável de trabalho.

Ao Laboratório de P&D em Processos Farmacêuticos e Biotecnológicos da USP Ribeirão Preto, em especial ao Professor Wanderley e os demais funcionários por ter aberto as portas e por disponibilizar equipamentos e por auxiliar nas análises que ajudaram a enriquecer o presente trabalho.

Ao Professor Victor Hugo do Laboratório de Virologia do Programa de Pós-Graduação em Biociências Aplicadas à Farmácia da USP Ribeirão Preto por ter aberto as portas para as análises com vírus.

Ao Professor André pela orientação do mestrado. Além de orientador, desde o início você acreditou em mim, confiou no meu trabalho e se importou comigo como uma filha. Toda minha gratidão a você. Obrigada por contribuir positivamente no meu processo evolutivo.

A Professora Mônica por estar presente durante todo o mestrado. Por acreditar no meu potencial, por contribuir na minha formação acadêmica e como pessoa e por sempre estar disposta a me ajudar.

Pelos professores André, Clóvis, Mônica, Vádila, Victor Hugo por contribuir na escrita, nas sugestões e na submissão do projeto aprovado da CAPES para a minha bolsa de doutorado.

Aos órgãos de fomento, CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar pela estrutura física, laboratórios e equipamentos utilizados.

Por fim, gostaria de reiterar aqui os agradecimentos a todos que foram citados e também a todos que não mencionei, mas que de certa forma contribuíram ou que torceram por mim em todos os momentos para que a realização desse trabalho fosse possível.

Muito obrigada!

“O conhecimento em si é um poder”

Francis Bacon.

RESUMO

Meios filtrantes, como filtros de ar condicionado, são a primeira barreira física entre o ambiente externo e *indoor rooms*. Para evitar a contaminação de ambientes internos, uma medida preventiva é conter a incidência e proliferação de microrganismos patógenos nesses filtros. Visto isso, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar um meio filtrante comercial de poliéster quanto características físicas, aspecto visual das fibras e permeabilidade. O presente trabalho teve por objetivo também sintetizar nanopartículas de cobre, caracterizá-las e impregná-las aos referidos filtros, visando conferir efeito biocida. As nanopartículas de cobre foram sintetizadas por uma reação de oxirredução por dois métodos: utilizando PVP como agente dispersante e outra utilizando amido. As CuNP foram caracterizadas por DRX quanto a composição química, e em MEV acoplado ao sistema EDS para a caracterização física e mapeamento químico da amostra, respectivamente. Por fim, a impregnação das nanopartículas às fibras do poliéster foi realizada, uma apenas com CuNP e outra com um pré-tratamento químico com HCl. As análises microbiológicas frente a *E. coli* e *S. aureus* foram feitas pelo do método de contato entre a suspensão bacteriana e o meio filtrante. O presente trabalho também simulou um protótipo de filtração em ambiente real a fim de comparar o crescimento microbiológico no filtro controle e o filtro impregnado com CuNP, simulando um sistema de ar condicionado. A composição de ambas as suspensões consistiu em uma mistura de óxido de cobre e cobre metálico, comprovadas com as análises em DRX e EDS. O tamanho médio do cristalito, para as nanopartículas sintetizada com PVP, foi de 37 nm, já para as sintetizadas com amido, esse valor foi 27 nm. As nanopartículas não apresentaram uma forma específica e foi possível verificar que a presença das nanopartículas impregnadas aos filtros foi responsável pela redução de até 99,9 % de bactérias. A análise em ambiente real foi realizada com o filtro com o pré-tratamento químico feito com HCl e impregnado com CuNP sintetizadas pela da

rota de síntese utilizado PVP. Foi observado que a presença das nanopartículas impregnadas ao filtro apresentaram efeito biocida frente a microrganismos presentes no ar, incluindo fungos. Com isso, o presente trabalho apresentou resultados promissores para indústria, uma vez que a qualidade do ar interno é uma questão de saúde pública. Das mais diversas aplicações da impregnação das CuNP a meios filtrantes, cita-se em sistema de filtração de transportes públicos, aviação e até mesmo aplicações hospitalares, como em tecidos de jalecos, toucas e limpadores de ar portáteis, a fim de reduzir a contaminação de patógenos em tais ambientes.

Palavras-chave: Filtração sólido-gás. Microrganismos patógenos. Nanomateriais.

ABSTRACT

Filter media, as used in air conditioning system, are the first physic barrier between external environment and indoor rooms. To avoid the contamination in indoor rooms, one preventive measure is to contain the proliferation of pathogen microorganisms in filter media. The aim of this work was to do a physical characterization of a polyester commercial filter media, in order to visualize the visual aspect of the fibers and quantify the permeability. Present work aimed to synthesize copper nanoparticles, characterize it and impregnated it to filter media, aiming confer biocidal effect. The copper nanoparticles were synthesized by a redox reaction by two methods: using PVP as the dispersant agent and other one using starch. CuNPs were analyzed in XRD as it chemical composition, and in SEM coupled to EDS system to characterize it physically and chemically, respectively. In the end, the impregnation of the nanoparticles to the polyester fiber was done, one only with CuNP and another one with a pretreatment with HCl. Biological analysis with *E. coli* and *S. aureus* was done through the contact method between the bacterial suspension and the filter media. Present work also simulated a prototype of air conditioning in real environment aiming to compare the microbiologic growth in control filter and impregnated with CuNP, simulating an air conditioning system. The composition of both suspensions were a mixture of copper and copper oxide, corroborated with XRD and EDS analysis. The crystallite size was 37 nm to nanoparticles synthesized with PVP, and for those synthesized with starch, the value was 27 nm. Nanoparticles did not have a specific shape and was able to verify that those nanoparticles impregnated to filter media was responsible to the reduction of up to 99,9 % of bacteria. The analysis in real environment was done with the filter with pretreatment done with HCl and impregnated with CuNP synthesized with PVP. It was able to seen that the presence of CuNP in fiber filter showed a biocidal effect when in contact with airborne microorganisms, including fungi. With that, present work showed

promisors results to industry, once the indoor air quality it is a public health issue. Several applications can be made with the impregnation of the CuNP to filter medias, including in air filtration of public transports, aviation and even in hospitals applications, as in lab coats, caps and portable air cleaning, aiming to reduce the contamination in those environments.

Keywords: Solid-gas filtration. Pathogen microorganisms. Nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de coleta na filtração gás-sólido.	10
Figura 2 - Diagrama esquemático do processo de filtração sólido-gás em um meio poroso.	12
Figura 3 - Dados do <i>Web of Science</i> do número de publicações com o tópico “ <i>nanoparticles</i> ” entre 2011 e 2020.	14
Figura 4 - Diagrama esquemático do princípio de funcionamento do Zeta Sizer, que consiste na aplicação de um campo elétrico entre os eletrodos da cubeta.	21
Figura 5 - Equipamento utilizado para medidas de queda de pressão e verificação do desprendimento de partícula.....	30
Figura 6 - Aspecto visual das CuNPs obtidas através da rota de síntese utilizando CuSO ₄ , ácido ascórbico, PVP e NaOH.....	32
Figura 7 - Comparação entre os picos obtidos na análise em DRX com os picos padrão do óxido de cobre (Cu ₂ O em azul) e cobre (Cu ⁰ em verde).	32
Figura 8 - Imagens de MEV do filtro branco (A) 200 μm; (B) 20 μm; (C) 2 μm.	34
Figura 9 – Imagens em MEV do filtro impregnado com CuNP (PVP) sem tratamento químico (A) 200 μm; (B) 20 μm; (C) 2 μm.	35
Figura 10 – Imagens em MEV do filtro impregnado com CuNP com tratamento químico (A) 200 μm; (B) 20 μm; (C) 2 μm.	35
Figura 11 - Estrutura química do poliéster.	37
Figura 12 - Perfil de distribuição da nanopartículas de cobre do presente trabalho.....	38
Figura 13 - Curva $\Delta P. \Delta x^{-1}$ versus v , filtro branco, onde os desvios padrão estão associados às triplicatas.....	40

Figura 14 - Curva $\Delta P. \Delta x^{-1}$ versus v , filtro sem tratamento químico impregnado com CuNP, onde os desvios padrão estão associados às triplicatas.	40
Figura 15 - Curva $\Delta P. \Delta x^{-1}$ versus v , filtro com tratamento químico impregnado com CuNP, onde os desvios padrão estão associados às triplicatas.	41
Figura 16 - Aspecto visual do desprendimento das partículas no filtro impregnado com e sem tratamento químico.	43
Figura 17 – Concentração em $dW/d\log D_p$ do desprendimento de partícula (diâmetro (D) em nm) para cada vazão testada para o filtro sem tratamento químico. Leituras após o filtro.	45
Figura 18 - Concentração em $dW/d\log D_p$ do desprendimento de partícula (diâmetro (D) em nm) para cada vazão testada para o filtro com tratamento químico. Leituras após o filtro.	46
Figura 19 - Diagrama esquemático da divisão geral de microrganismos celulares e acelulares.	54
Figura 20 - Diagrama esquemático do procedimento experimental das análises microbiológicas pelo método de contato.	60
Figura 21 - Ilustração esquemática das placas de Petri com as respectivas divisões das diluições cuja suspensão bacteriana foi semeada.	61
Figura 22 - Ilustração esquemática do sistema utilizado no teste em ambiente real e detalhes do componente da filtração.	62
Figura 23 - Esquema da análise em ambiente real alocado dentro do banheiro do DEQ durante 1 h.	63
Figura 24 - Esquema do ambiente real alocado na saída do banheiro (corredor do DEQ) durante 6 h de funcionamento.	64
Figura 25 - Esquema da análise em ambiente real alocado nos fundos do Departamento de Morfologia e Patologia durante 24 h.	64
Figura 26 - Aspecto visual* das placas contendo suspensão bacteriana. ...	69

Figura 27 - Contagem de bactérias gram-positivas (<i>S. aureus</i>) e gram-negativas (<i>E. coli</i>) para as amostras estudadas em escala logarítmica.	70
Figura 28 – Placas com o crescimento dos microrganismos presentes no ambiente real coletados.....	75
Figura 29 - Aspecto visual da suspensão das CuNP obtidas através da rota de síntese utilizando amido como agente dispersante.....	86
Figura 30 - Análise em DRX das amostras sintetizadas. Comparação entre o difratograma obtido com os picos padrão do cobre (Cu^0 em verde) e do padrão do óxido de cobre (Cu_2O em azul).....	86
Figura 31 – Análise em MEV do filtro impregnado com CuNP sintetizadas com amido e sem tratamento químico, nas ampliações de (A) 200 μm , (B) 20 μm , (C) 2 μm	87
Figura 32 – Análise em MEV do filtro impregnado com CuNP sintetizadas com amido com pré-tratamento químico, nas ampliações de 200 μm , 20 μm , (C) 2 μm	88
Figura 33 – Imagens das placas semeadas com a suspensão bacteriana*. .	91
Figura 34 - Dados da diminuição das unidades formadoras de colônias por mL do controle para os filtros impregnados para bactérias gram-negativas (<i>E.coli</i>) e gram-positivas (<i>S. aureus</i>) em escala logarítmica.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos de síntese das Nanopartículas de cobre.....	15
Tabela 2 - Análise em EDS do mapeamento químico da amostra dos filtros.	36
Tabela 3 - Gramatura dos filtros cuja queda de pressão foi coletada e dados de permeabilidade.....	41
Tabela 4 – Média global (em $\#/cm^3$) do desprendimento de partícula para cada vazão para o filtro sem tratamento químico. Leituras feitas na saída do filtro e na entrada.	47
Tabela 5 – Média global (em $\#/cm^3$) do desprendimento de partícula para cada vazão para o filtro com tratamento químico. Leituras feitas na saída do filtro e na entrada.	47
Tabela 6 - Experimento, vazão utilizada, local da alocação do suporte e respectivo tempos de coleta para cada análise em ambiente real realizada.	63
Tabela 7 - Resultado das análises microbiológicas das amostras para bactérias gram-positivas (<i>S. aureus</i>) e gram-negativas (<i>E. coli</i>) e percentual de redução.	68
Tabela 8 - Resultados comparativos entre o crescimento de microrganismos no controle, no filtro branco e nos filtros impregnados com CuNP com e sem tratamento químico.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta P, dP$	Queda de pressão (Pa)
Δx	Espessura do filtro (m)
μ	Viscosidade dinâmica (Pa.s)
Au	Ouro
Au-Pd	Ouro-paládio
b	Constante relacionada a forma
C	Concentração bacteriana após incubação (UFC/mL)
$C_6H_8O_6$	Ácido ascórbico
CO	Monóxido de carbono
C_0	Concentração bacteriana inicial (UFC/mL)
Cu	Cobre
$Cu(OH)_2$	Hidróxido de cobre
Cu_2O	Óxido de cobre
CuNP	Nanopartículas de cobre
D	Coefficiente de difusão ($m^2.s^{-1}$)
D_c	Dimensão do cristalito
DEQ	Departamento de Engenharia Química
d_H	Diâmetro hidrodinâmico (m)
DMP	Departamento de Morfologia e Patologia
$dN/d\log D_p$	Número de partículas na largura do canal estudado
DRX	Difrações de Raios X
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>

EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
FWHM	Largura total do pico
g	Gravidade ($m.s^{-2}$)
HCl	Ácido Clorídrico
HEPA	<i>High Efficiency Particulate Arrestance</i>
k_B	Constante de Boltzmann ($m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$)
k	Constante de permeabilidade Darciana (m^2)
LCE-DEMa	Laboratório de Caracterização Estrutural – Departamento da Engenharia de Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
m_{SECA}	Massa seca após o período de estufa (g)
m_{SUSP}	Massa da suspensão (g)
NaOH	Hidróxido de sódio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
θ	Ângulo de Bragg (rad)
O ₃	Ozônio
OMS	Organização Mundial da Saúde
p	Pressão (Pa)
PBS	Tampão Fosfato Salino
pdl	Medida de amplitude da dispersão das partículas
Pt	Platina

PVP	Polyvinyl Pyrrolidone
Q	Vazão ($\text{m}^3.\text{s}$)
QAI	Qualidade do Ar Interno
R	Redução bacteriana (%)
r	Raio (m)
RNA	Ácido Ribonucleico
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
SAB	<i>Sabouraud Dextrose Agar</i>
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SO ₂	Dióxido de enxofre
T	Temperatura absoluta (K)
TSA	<i>Tryptone Soya Agar</i>
TSB	<i>Tryptona Soja</i>
UFC	Unidade Formadora de Colônias
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UV	Ultravioleta
V _s	Velocidade do fluxo de ar ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
η	Viscosidade dinâmica ($\text{kg}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
λ	Comprimento de onda (nm)
ρ	Densidade do fluido ($\text{kg}.\text{m}^3$)
τ	Tensão cisalhante viscosa
U _E	Mobilidade eletroforética ($\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
z	Zeta potencial (mV)
ϵ	Constante dielétrica
F(k a)	Função de Henry

SUMÁRIO

1. Capítulo 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 <i>INTRODUÇÃO</i>	1
1.2 <i>OBJETIVOS</i>	5
1.2.1. Estrutura do Texto.....	6
REFERÊNCIAS	7
2. Capítulo 2 – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E IMPREGNAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE A FILTROS DE AR CONDICIONADO	9
2.1 <i>INTRODUÇÃO</i>	9
2.1.1 Mecanismo Inercial.....	10
2.1.2 Mecanismo Difusional	10
2.1.3 Deposição Eletrostática	11
2.1.4 Mecanismo de Intercepção Direta	11
2.1.5 Mecanismo Gravitacional	11
2.1.6 Nanopartículas	13
2.1.7 Difração de Raios- X (DRX)	17
2.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada ao Sistema Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS).....	18
2.1.9 Carga da Partícula (Potencial Zeta) e Zeta Sizer	19
2.1.10 Permeabilidade/Queda de Pressão do Filtro e Desprendimento de Partícula.....	22
2.1.11 Cálculo de Propagação de Erro	23
2.2 <i>OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</i>	24
2.3 <i>MATERIAIS E MÉTODOS</i>	25
2.3.1 Síntese das Nanopartículas de Cobre (PVP).....	25

2.3.2 Impregnação das CuNP aos Filtros Comerciais de Ar	
Condicionado.....	27
2.3.3 Pré-tratamento Químico Ácido	27
2.3.4 Difração de Raios-X (DRX)	28
2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
2.2.6 Zeta Sizer e Potencial Zeta	29
2.2.6 Caracterização dos Filtros: Permeabilidade e Queda de Pressão	29
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
2.4.1 Zeta Sizer	37
2.4.2 Permeabilidade	39
2.4.3 Teste do desprendimento das CuNP ao filtro	43
2.5 CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS.....	49
3. Capítulo 3 – EFEITO BACTERICIDA DA PRESENÇA DE CuNP	
IMPREGNADAS A FILTROS DE AR CONDICIONADO.....	51
3.1 INTRODUÇÃO.....	51
3.1.1 Microrganismos: Fungos e Bactérias	54
3.1.2 Bacterias Gram-positivas e Gram-negativas	55
3.1.3 Fungos.....	56
3.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	56
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.3.1 Método de Poços.....	57
3.3.2 Método de Difusão	58
3.3.3 Método de Contato.....	58
3.3.4 Análise em Ambiente Real	61
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
3.4.1 Método de Poços.....	66

3.4.2 Método de difusão.....	67
3.4.3 Método de contato.....	67
3.4.4 Análise em ambiente real.....	73
3.5 <i>CONCLUSÃO</i>	78
<i>REFERÊNCIAS</i>	79
4. Capítulo 4 – MODIFICAÇÃO DE MEIOS FILTRANTES COM EFEITO BIOCIDA UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE COBRE SINTETIZADAS ATRAVÉS DE UMA ROTA “VERDE”	82
4.1 <i>INTRODUÇÃO</i>	82
4.2 <i>OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</i>	83
4.3 <i>MATERIAIS E MÉTODOS</i>	84
4.2.1 Síntese das nanopartículas de cobre utilizando amido como agente dispersante	84
4.4 <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	85
4.4.1 Análises microbiológicas	89
4.5 <i>CONCLUSÃO</i>	93
<i>REFERÊNCIAS</i>	94
5. Capítulo 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
5.1 <i>CONCLUSÕES</i>	96
5.2 <i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	98
ANEXO 1	100
APÊNDICE 1.....	101
APÊNDICE 2.....	106

1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A atual pandemia provocada pelo novo coronavírus (SARS-CoV-2) se iniciou no final de 2019 em Wuhan, China. Por conta da sua alta transmissibilidade, em poucos meses a doença (COVID-19) se manifestou no mundo inteiro. A COVID-19 é uma síndrome respiratória aguda grave, que tem como forma de contágio a emissão de gotículas por pacientes contaminados expelidas por tosse, conversa ou espirro. Gotículas maiores que 5 μm tendem a se depositar em superfícies, enquanto as menores podem ser arrastadas pelo ar durante longas distâncias. A contaminação por microrganismos patógenos por aerossóis (partículas de diâmetro inferior à 5 μm), também inclui doenças infecciosas como tuberculose, sarampo e varicela. Neeltje e colaboradores demonstraram que o SARS-CoV-2 pode permanecer reativo na forma de aerossóis por até 3 h (NEELTJE *et al.*, 2020), enquanto em superfícies comuns, como aço inox, plástico e no interior de máscaras, o novo coronavírus pode permanecer reativo durante até 4 dias, já na superfície externa da máscara até 7 dias (CHIN *et al.*, 2020). A COVID-19 é uma doença infecciosa pulmonar, cujo grupo de risco inclui pacientes idosos e portadores de doenças crônicas. Assim, meios filtrantes são de grande relevância por serem a primeira barreira física entre um ambiente contaminado e outro limpo. Além das máscaras, filtros de ar condicionado também requerem devida atenção, já que o SARS-CoV-2 pode permanecer na forma de aerossóis durante longos períodos de tempo e, desta forma, contaminar ambientes internos.

Poluentes atmosféricos presentes no ar também apresentam grande risco à saúde humana. Consideram-se poluentes atmosféricos um grande grupo de compostos como monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos

de nitrogênio (NO_x), ozônio (O_3), aldeídos, hidrocarbonetos, materiais particulados (REMIRO, 2018).

Dentro do grande grupo de materiais particulados, existe o subgrupo dos bioaerossóis, que denomina o conjunto composto por fungos, bactérias, vírus e pólen. Os bioaerossóis são comumente encontrados em ambientes internos e externos, sendo que algumas espécies desses microrganismos são patógenos e podem apresentar riscos à saúde humana. Quando se fala problemas de saúde relacionados a ambientes internos, as infecções respiratórias ocupam o topo dos principais problemas relacionado à falta de ar natural circundante. Fungos e bactérias, por exemplo, podem provocar alergias e também agravar crises respiratórias, gerando riscos de complicações mais sérias como pneumonia. A COVID-19, nesse sentido, por se tratar de uma doença que afeta o sistema respiratório, reforça a importância de cuidados com infecções pulmonares, já que grande parte dos pacientes mais suscetíveis à doença são aqueles com histórico de infecções.

De acordo com a *Global Burden of Disease Study* (GLOBAL BURDEN OF DISEASE, 2018), programa global de pesquisa da Organização Mundial da Saúde (OMS) que avalia a morte e incapacidade por doenças graves, lesões e fator de risco, demonstrou que o óbito por infecção respiratória inferior ocupava o segundo lugar na causa de mortes prematuras global em 1990. Já no *ranking* de 2017 a infecção por doenças respiratórias ocupou o quarto lugar dos óbitos mundiais, provocando mais mortes que HIV/AIDS e até mesmo mortes no trânsito, sendo este um tópico de grande importância. No cenário atual provocado pela pandemia, o total do número de óbitos nas américas em julho pela COVID-19 ultrapassa 300 mil, segundo dados da OMS (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2020). Tais números reforçam a importância de medidas preventivas no combate a infecções respiratórias.

O aumento da poluição industrial aliado ao crescimento vertical das cidades das últimas décadas forçou a crescente convivência de pessoas em ambientes

fechados, principalmente ambientes comerciais, como escritórios. A substituição do ar natural por sistemas de ar condicionado foi uma consequência desse cenário. Nesse contexto, os filtros de ar condicionado são as barreiras físicas do ambiente externo para o ambiente interno, onde fica retida a maior parte do material particulado, incluindo esporos de fungos, bactérias, vírus e ácaros. Assim, as fibras dos filtros de ar são locais adequados para reações químicas e multiplicação, proliferação e crescimento de microrganismos patógenos (SIEGEL, 2016). Portanto, o controle ou até mesmo a erradicação destes microrganismos é de grande importância para o aumento da qualidade de vida (ROSA; AGUIAR; BERNARDO, 2016).

Até o momento, no mercado brasileiro, não há filtros de ar condicionado, ou até mesmo de limpadores de ar portáteis, impregnados com nanopartículas de cobre que confirmam efeito bactericida e fungicida ao meio filtrante. Além disso, a importação de tecnologias mais avançadas para sistemas de filtração pode encarecer o produto, levando aos consumidores a optar por opções mais baratas, mas não tão eficientes.

Após uma busca de propriedade intelectual, algumas patentes mencionam a utilização de nanopartículas de cobre em meios filtrantes, no entanto não é o foco principal da descoberta (UHLMANN *et al.*, 2016); (HASHIMOTO *et al.*, 2017).

Com isso, existe uma grande busca por materiais que tenham efeito bactericida e biocida. Esses materiais podem ter tais propriedades intensificadas quando reduzidos para escala nanométrica. Um nanômetro corresponde a bilionésima parte de um metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) e dentre as diversas aplicações industriais das nanopartículas, inclui-se a aplicação cosmética, têxtil, construção e médica (NANOTECHNOLOGY PRODUCTS DATABASE, 2020). Invariavelmente, os materiais nanométricos apresentam alterações nas propriedades quando comparado as suas formas usuais relativas à reatividade química, resistência mecânica e comportamento sob ação da luz (REMIRO, 2018). A substituição do material na forma *bulk* pelo mesmo material na forma

de nanopartículas permite a utilização de menores quantidades de massa, devido a relação área/volume, e a consequente diminuição de custos associados ao metal, já que a elevada área superficial específica dessa escala faz com que a área efetiva de contato seja muito maior do que na forma *bulk*.

Neste sentido, a impregnação de nanopartículas com efeito biocida em meios filtrantes pode ser uma solução inovadora para a aplicação em escritórios, sistemas de filtração de transportes públicos e sistemas de aviação, e até mesmo na prevenção de doenças nosocomiais em ambientes hospitalares. O uso de nanopartículas é bastante promissor, já que a escala permite a utilização de pequenas quantidades de massas e assim, a diminuição de custos de aplicação.

Dentre os materiais biocidas amplamente empregados na escala nanométrica, citam-se a prata (TREMILIOSI *et al.*, 2020; ASHARANI *et al.*, 2009) e o dióxido de titânio (REMIRO, 2018). O cobre é um material de valor agregado relativamente baixo quando comparado com metais nobres como o ouro e a prata. Esse metal é utilizado como material elétrico e eletrônico e é conhecido devido à sua alta condutividade elétrica. Na agricultura, o cobre é conhecido por seu efeito fungicida, o qual é utilizado principalmente na forma de sulfato de cobre e aplicado para evitar doenças fúngicas e também como repelente de insetos, além de ser também um nutriente para a planta. Estudos demonstraram que o cobre na forma de nanopartícula apresentou atividade antimicrobiana frente a bactérias (CHAUDHARY *et al.*, 2019), (BOGDANOVI *et al.*, 2014) e até mesmo virucida (WARNES; LITTLE; KEEVIL, 2015). Hashimoto e colaboradores exploraram o efeito do óxido cuproso (Cu_2O) e óxido cúprico (CuO) frente a bactérias e vírus e verificaram que as nanopartículas podem ser efetivas na redução de organismos patogênicos como o vírus da influenza, meningite, hepatite, ebola, febre amarela, SARS, HIV, catapora, rubéola, poliovírus, caxumba, vírus linfotrófico de células T (HASHIMOTO *et al.*, 2017).

Nesse contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi sintetizar uma suspensão de nanopartículas de cobre (CuNP) e aplicá-las em meios filtrantes de

sistemas de filtração de ar condicionado a fim de conferir efeito biocida ao filtro pela presença das nanopartículas. A motivação para a execução do presente trabalho foi a escassez de trabalhos na temática de filtração sólido-gás que utiliza tal tecnologia.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral sintetizar nanopartículas de cobre (CuNP), caracterizá-las, impregná-las a um filtro comercial de ar condicionado e investigar o efeito bactericida provocado pela presença das nanopartículas ao filtro frente a bactérias gram-positivas e a bactérias gram-negativas. O presente trabalho também objetivou a caracterização física do filtro comercial e do impregnado com as CuNP, por meio de análises físicas e quanto à capacidade de inibir o crescimento de microrganismos em sua superfície. Por fim, realizou-se um protótipo de filtração em um ambiente real a fim de verificar o efeito biocida do filtro em ambientes com diversos tipos de microrganismos vivos, simulando um sistema de filtração de ar condicionado.

Assim, os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- Síntese de nanopartículas de cobre (CuNP) avaliando duas rotas de síntese: a primeira utilizando um polímero como agente dispersante, CuNP (PVP), e outra utilizando amido como agente dispersante, CuNP (amido);
- Caracterização físico-química das nanopartículas em Difrações de Raios-X (DRX), para a análise da composição química, e em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao sistema de Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) para a caracterização física e mapeamento químico das amostras, respectivamente;
- Impregnação das CuNP aos filtros;
- Caracterização física de um filtro comercial de poliéster quanto à permeabilidade e perda de carga;

- Avaliar a eventual variação permeabilidade e perda de carga dos meios filtrantes modificados com nanopartículas;
- Testar e quantificar o efeito bactericida da presença dos filtros modificados frente a bactérias gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) e gram-negativas (*Escherichia coli*);
- Utilização do meio filtrante para realizar um protótipo de filtração em ambiente real, a fim de verificar a influência da presença das CuNP impregnadas ao filtro quanto à capacidade de inibir o crescimento de microrganismos na superfície do meio filtrante.

1.2.1. Estrutura do Texto

Essa dissertação está dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo consiste em uma introdução geral para a contextualização do trabalho, seguido dos objetivos gerais e específicos do trabalho desenvolvido. O segundo capítulo resume e contextualiza a filtração gás-sólido, focalizando principalmente em sistemas de ventilação para ambientes internos, como sistemas de ar condicionado. Além disso, foi feito um estudo da síntese e caracterização das nanopartículas sintetizadas e verificou-se o desprendimento das nanopartículas do meio filtrante comercial. O Capítulo 3 abrange as análises microbiológicas realizadas com os filtros desenvolvidos no Capítulo 2, onde também é proposta uma análise em ambiente real a fim de comprovar a efetividade do filtro de ar condicionado impregnado com as nanopartículas de cobre. O Capítulo 4 aborda a síntese de nanopartículas utilizando como agente dispersante o amido, um reagente menos agressivo ao ambiente quando comparado com a síntese desenvolvida nos Capítulos 2 e 3, que se utiliza PVP e foram realizados testes frente a bactérias gram-positivas e gram-negativas. Por fim, o Capítulo 5 corresponde ao fechamento do trabalho, com as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, focando nas principais contribuições do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

ASHARANI, P. V.; MUN, G. L. K.; HANDE, M. P., *et al.* **Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells**, ACS Nano, v. 3, n. 2, p. 279–290, 2009. DOI: 10.1021/nn800596w.

BOGDANOVI, U.; LAZI, V.; VODNIK, V., *et al.* **Copper nanoparticles with high antimicrobial activity**, Materials Letters, v. 128, p. 75–78, 2014.

CHAUDHARY, J.; TAILOR, G.; KUMAR, D.; JOSHI, A. **Synthesis and Thermal Properties of Copper Nanoparticles**, Asian Journal of Chemistry, v. 29, n. 7, p. 1492–1494, 2017. DOI: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.20534>.

GLOBAL BURDEN OF DISEASE STUDY. Causes of Death Collaborators. **Global, regional, and national age-sex-specific mortality for 282 causes of death in 195 countries and territories, 1980–2017: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2017**. *The Lancet*: 10 Nov 2018; v. 392, p. 1736-1788, 2018.

CHIN, A.W.H.; CHU, J.T.S.; PERERA, M.R.A.; HUI, K.P.Y.; *et al.*, **Stability of SARS-CoV-2 in different environmental conditions**. MedRxiv, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1101/2020.03.15.20036673>

HASHIMOTO, K.; SUNADA, K.; MIYAUCHI, M. *et al.*, **Method for Inactivating a Virus**. Depositante: The University of Tokyo. Tokyo (JP); Kanagawa Academy of Science and Technology. Kanagawa (JP). US 9,572,347 B2. Depósito: Dec. 22, 2010. Concessão: Feb. 21, 2017.

NANOTECHNOLOGY PRODUCTS DATABASE, **No. Nanomaterials Used in Products by Industrial Divisions**. Disponível em: <<https://product.statnano.com/>>. Acesso em: 15 de jul. de 2020.

NEELTJE, V.D.; MORRIS, D.H.; HOLBROOK, M.G.; *et al.*, **Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1**. Correspondence. The New England Journal of Medicine, v. 382 n.16, 2020.

REMIRO, P. de F. R.. **Modificação de Meios filtrantes com**

Nanomateriais para Controle de Bioaerossóis. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2018.

ROSA, P. de F.; AGUIAR, M. L.; BERNARDO, A. **Modification of Cotton Fabrics with Silver Nanoparticles for Use in Conditioner Air to Minimize the Bioaerosol Concentration in Indoor Environments,** *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 228, n. 7, 2017. DOI: 10.1007/s11270-017-3429-y.

SIEGEL, J. A. **Primaty and Secondary Consequences of indoor air cleaners.** *Indoor air*, 26: 88-96, 2016. DOI: 10.1111/ina.12194.

TREMILIOSI, G. C.; SIMOES, L. G. P.; MINOZZI, D. T., *et al.* **Ag nanoparticles-based antimicrobial polycotton fabrics to prevent the transmission and spread of SARS-CoV-2,** *BioRxiv*, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1101/2020.06.26.152520>.

UHLMANN, D. R.; AGRAWAL, A.; LOPEZ-TONAZZI, J. C., **Compositions and Methods for Antimicrobial Metal Nanoparticles.** Depositante: Agiencic, INC., Wilmington, DE (US). US 9,226,508 B2. Depósito: Jun. 20, 2012. Concessão: Jan. 5, 2016.

WARNES, S. L.; LITTLE, Z. R.; KEEVIL, C. W. **Human coronavirus 229E remains infectious on common touch surface materials,** *mBio*, v. 6, n. 6, 2015. DOI: 10.1128/mBio.01697-15.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Coronavirus disease (COVID-19), Situation Report – 180.** Disponível em: <https://www.who.int/docs/default-source/coronaviruse/situation-reports/20200718-covid-19-sitrep-180.pdf?sfvrsn=39b31718_2>. Acesso em: 18 de jul. de 2020.

2. CAPÍTULO 2 – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E IMPREGNAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE A FILTROS DE AR CONDICIONADO

2.1 INTRODUÇÃO

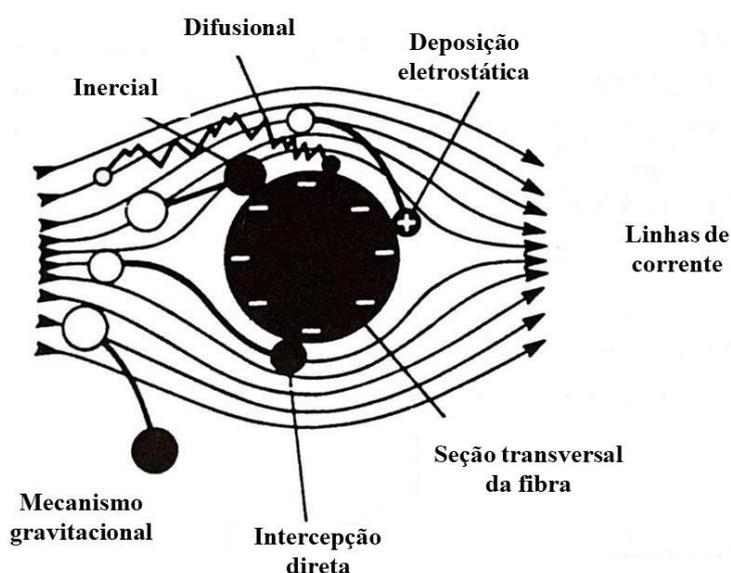
Meios porosos são utilizados para a retenção de partículas sólidas suspensas em uma corrente de gás ou de um líquido. Estes filtros podem ser classificados em meios porosos granulares ou fibrosos. Meios porosos granulares são amplamente utilizados no tratamento de água, onde o fluido é forçado a passar por um leito composto de diversos tipos de partículas ou grãos (seixos, areia, pedra, carvão ativado, zeólitas, etc). No presente trabalho, o estudo foi direcionado para meios filtrantes fibrosos, os quais convencionalmente são utilizados para filtração sólido-gás.

A filtração sólido-gás é utilizada em diversas aplicações do nosso cotidiano como em filtros de ar condicionado, filtração industrial e até mesmo em utensílios domésticos como aspirador de pó. Esse tipo de filtração consiste na separação de partículas presentes em uma corrente de ar utilizando para tanto um meio fibroso.

Existe no mercado diversos tipos de filtros de ar, que podem variar quanto a composição, disposição da fibra, espessura, eficiência de coleta ou pré tratamento. A aplicação desses meios varia de acordo com a necessidade do próprio consumidor, os quais diferem na sua estrutura, quanto à disposição das fibras e a sua espessura. Em filtros comerciais de ar condicionado, as fibras normalmente são dispostas de forma aleatória, que faz com que a estrutura interna do filtro apresente flutuações, influenciando assim nas propriedades do filtro e nos parâmetros de filtração (SPURNY, 1997).

Quanto ao mecanismo de filtração, a corrente de gás que contém o material particulado é forçada a permear pelo meio filtrante. A deposição do material particulado nas fibras se ocorre por diferentes mecanismos de coleta, sendo os mais comuns: inercial, difusional, interceptação direta, gravitacional e eletrostático (SPURNY, 1997). Na Figura 1 apresenta-se o diagrama esquemático dos mecanismos de coleta.

Figura 1 - Mecanismos de coleta na filtração gás-sólido.



Fonte: Adaptado de Spurny, 1997

2.1.1 Mecanismo Inercial

O mecanismo inercial ocorre devido à inércia das partículas na corrente de gás. Esse mecanismo é predominante em partículas de maior diâmetro, uma vez que, em virtude da maior massa destas partículas, maior a dificuldade em seguir as linhas de corrente pelo efeito da inércia.

2.1.2 Mecanismo Difusional

Para partículas muito pequenas, o movimento Browniano tem maior efeito sobre as partículas. Isto é, o movimento aleatório entre as moléculas ou átomos

presente na corrente gasosa será determinístico nesse mecanismo. Para partículas maiores o mecanismo difusional pode ser negligenciado uma vez que o transporte através das linhas de corrente será determinístico. Já para partículas submicrômicas o movimento aleatório possui maior influência sobre as partículas (SPURNY, 1997).

2.1.3 Deposição Eletrostática

A deposição eletrostática pode ocorrer quando há interação entre a carga elétrica das partículas carregadas pela corrente gasosa e o meio filtrante, ou também quando é induzido um campo elétrico externo. A carga elétrica tanto das partículas presentes na corrente gasosa quanto do filtro pode influenciar positivamente nas características da filtração (SPURNY, 1997).

2.1.4 Mecanismo de Intercepção Direta

Este mecanismo se dá devido ao tamanho da partícula quando esta encontra uma barreira física (fibra). A partícula é coletada por esse mecanismo quando o centro de massa passa pela superfície a uma distância equivalente ou inferior ao seu raio (SPURNY, 1997).

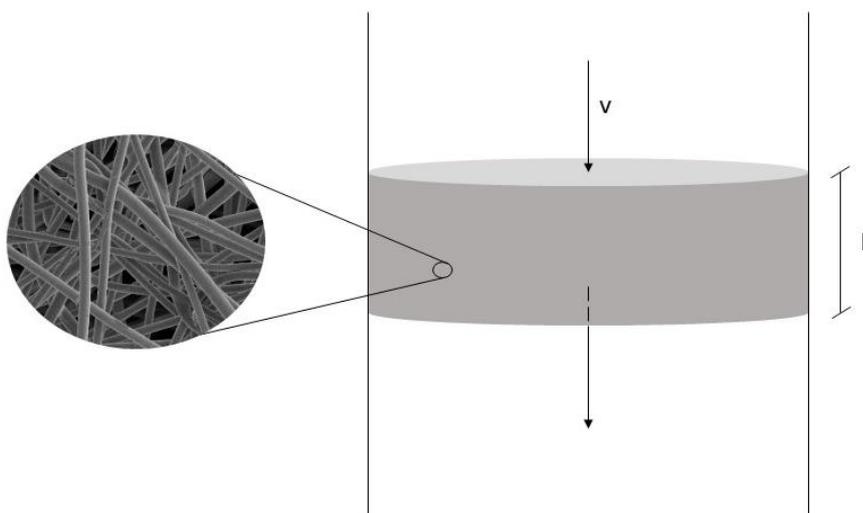
2.1.5 Mecanismo Gravitacional

Quanto maior o tamanho da partícula, maior a influência do mecanismo gravitacional decorrente da gravidade que age sobre a partícula, fazendo com que tal desvie sua trajetória. Para esse mecanismo é natural que a direção do fluxo e o sentido da velocidade do gás tenha influência, uma vez que o fluxo de cima para baixo favorece o mecanismo gravitacional.

O processo de filtração pode ser representado matematicamente por balanços de massa e energia. Uma vez que, em um determinado volume de controle infinitesimal, a fibra pode ser aproximada a um cilindro infinito perpendicular ao

fluxo de gás. Na Figura 2 apresenta-se o diagrama esquemático do processo de filtração.

Figura 2 - Diagrama esquemático do processo de filtração sólido-gás em um meio poroso.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Considerando um elemento de volume, considerando a seção transversal da fibra do cilindro aproximada para um cilindro infinito, pode-se desenvolver um balanço de massa no volume de controle. Assume-se como hipótese que o fluxo está em regime estacionário, o fluxo é laminar, isotérmico, não viscoso e fluido Newtoniano. A equação da continuidade é apresentada na Equação (1).

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{aumento} \\ \text{de massa} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{entrada} \\ \text{de massa} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{saída de} \\ \text{massa} \end{array} \right\} \quad (1)$$

A equação que descreve a filtração é a equação de Navier-Stokes, a qual é apresentada na Equação (2).

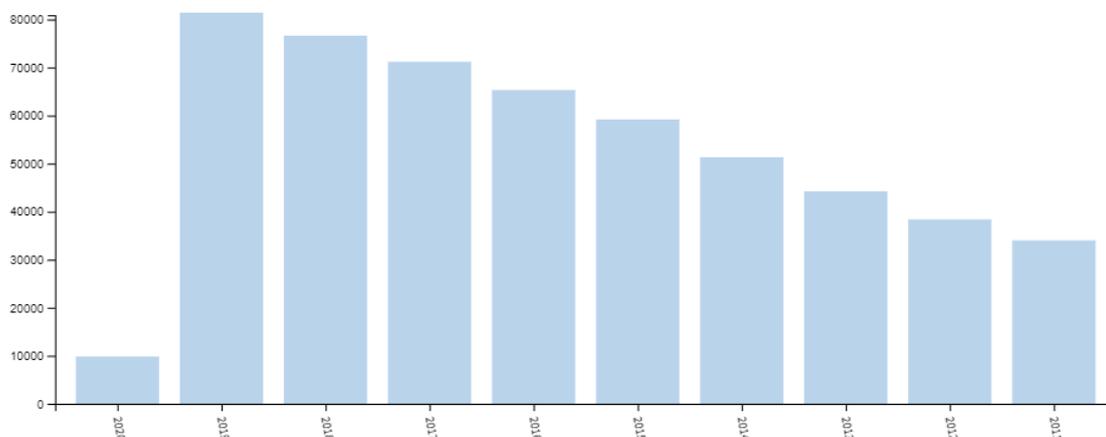
$$\rho \dot{r} \nabla \dot{r} = -\nabla p + \tau \Delta \dot{r} + \rho g \quad (2)$$

No balanço da conservação da quantidade de movimento demonstrado acima é possível identificar a contribuição do movimento do fluido (taxa de aumento do momento por unidade de volume), no primeiro termo da equação, a influência da pressão no escoamento (taxa de adição de momento via transporte molecular) e também a influência gravitacional (força externa sobre o fluido). Portanto, em um escoamento não viscoso, as principais contribuições para o escoamento são: inercial (velocidade), potencial (pressão) e gravitacional.

2.1.6 Nanopartículas

O estudo de materiais na escala nanométrica está em constante ascensão nas mais diferentes áreas de pesquisa. De acordo com o *Web of Science*, o número de publicações com a palavra “*nanoparticles*”, em 2019 foi de 80.907 e esse número vem crescendo nas últimas décadas. As áreas de pesquisas que mais apresentam registros com a palavra são a química, ciência de materiais e física. Na engenharia, a o total de registros é de 81.340 artigos científicos, sendo que o total de registros com o referido tópico foi de 660.107, sendo esta responsável por 12 % das publicações. Na Figura 3 apresenta-se o registro do *Web of Science* com o número de publicações que apresentam a palavra “*nanoparticles*” ao longo dos anos.

Figura 3 - Dados do *Web of Science* do número de publicações com o tópico “nanoparticles” entre 2011 e 2020.



Fonte: *Web of Science*, 2020

Não existe uma norma específica sobre o tamanho das nanopartículas, normalmente o mais comum é utilizar o intervalo entre 1 e 100 nm, sendo que 1 nm corresponde a bilionésima parte de um metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Materiais nessa escala apresentam suas propriedades modificadas quando comparadas com o mesmo material na forma original. Dentre a grande variedade de metais, o cobre destaca-se devido às suas propriedades fungicidas que são amplamente exploradas na agricultura, uma vez que o metal é aplicado em plantações no controle de pragas.

A obtenção das nanopartículas pode ser feita de diversas maneiras. Dentre os métodos, inclui-se métodos físicos, químicos, emulsão/evaporação, emulsão/solvente difusão, nanoprecipitação, etc (ZHANG; SALTZMAN, 2013). A rota química é de fácil aplicação em escala laboratorial e a síntese pode ser feita através do uso de um sal precursor e um agente redutor.

Para a síntese específica de nanopartículas de cobre, dentre as diversas rotas de síntese apresentadas na literatura, apresenta-se na Tabela 1 as mais relevantes para o presente trabalho.

Tabela 1 – Métodos de síntese das Nanopartículas de cobre.

Sal precursor do cobre	Reagentes	Tamanho da partícula produzida	Referência
	Álcool polivinílico, ácido ascórbico, borohidreto de sódio	3,5 nm	(CHOWDHURY <i>et al.</i> , 2013)
Cloreto de cobre (II)	L-ácido ascórbico	50-60 nm	(UMER <i>et al.</i> , 2014)
Sulfato de cobre	Extrato de folha de manjeriço	5 – 10 nm	(ROY <i>et al.</i> , 2018)
Acetilacetato de cobre (II)	1,2-hexadecanediol	5 – 25 nm	(MOTT <i>et al.</i> , 2007)
Sulfato de cobre (II)	Ácido ascórbico, PVP, NaOH ou H ₂ SO ₄	157 - 300 nm	(LIU <i>et al.</i> , 2012)

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

De acordo com Chowdhury *et al.*, (2013), à medida que ocorria a adição do agente redutor, ocorreu a formação de nanopartículas. Isso acontece quando a solução de cloreto de cobre, que é azul, muda a cor para vermelho escuro.

Umer *et al.*, (2014) cita que é comum utilizar PVP (*Polyvinyl Pyrrolidone*) e Polietileno glicol para prevenir a aglomeração das nanopartículas. No mesmo

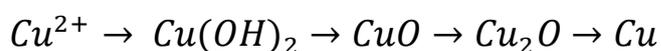
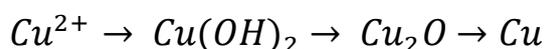
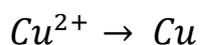
estudo, os autores reportaram uma estabilidade alta para as nanopartículas de cobre produzidas, uma vez que estas permaneceram estáveis por um período de 3 meses.

Mott *et al.*, (2007) estudaram o efeito da temperatura sobre o diâmetro das nanopartículas sintetizadas. Os mesmos autores reportaram um aumento de diâmetro de partícula conforme o aumento da temperatura. Na temperatura de 150 °C, os autores encontraram um diâmetro de partícula de $5 \pm 1,8$ nm e para a temperatura de 190 °C, encontraram $25 \pm 6,5$ nm de diâmetro de partícula.

Roy *et al.*, (2018) utilizaram uma rota verde para a síntese das nanopartículas de cobre. Rotas verdes são opções promissoras para o mercado atual por conta da busca cada vez mais intensa por produtos e rotas que tenham menos impacto ao meio ambiente, mas em contrapartida, a reprodutibilidade dos experimentos é comprometida devido às variações biológicas das plantas, já que a concentração desses ativos pode variar de acordo com as condições de estiagem, incidência solar e condições de cultivo da planta.

A metodologia utilizada por Khan *et al.*, (2016) obtiveram uma mistura de cobre metálico (Cu) e óxido de cobre (CuO₂). Além disto, no referido estudo, o diâmetro da partícula variou entre 28,73 a 25,19 nm.

Já na metodologia proposta por Liu *et al.*, (2012), os autores estudaram a influência de diferentes pHs (3, 5, 7, 9 e 11) na obtenção de nanopartículas de cobre. Foi concluído no mesmo trabalho que o pH 7 é o mais adequado por produzir partículas de menor diâmetro quando comparado com outros pHs. O mesmo trabalho sugeriu que as possíveis reações podem contribuir para a formação das nanopartículas:



No presente Capítulo, se utilizou a última metodologia mencionada (LIU *et al.*, 2012) para prosseguir o estudo devido à disponibilidade de reagentes e também por ser uma reação viável do ponto de vista metodológico, uma vez que foi possível reproduzir o experimento diversas vezes. Além disso, outro ponto observado foi o tempo de estabilidade das CuNP, as quais foram mantidas em temperatura ambiente durante meses. Após a síntese das nanopartículas, foram feitas as caracterizações das mesmas quanto à estabilidade, diâmetro de partícula e composição. Para tanto, nos próximos tópicos serão abordados aspectos teóricos das metodologias para a caracterização dessas CuNP.

2.1.7 Difração de Raios- X (DRX)

De uma forma geral, a Difração de Raios-X consiste na emissão de um feixe de raios-x, os quais são difratados em direções específicas, gerando um difratograma específico da amostra. A intensidade e ângulos que são difratados podem ser comparados, através de um banco de dados, com os padrões de cada material. Essa análise é de grande importância para a verificação da composição química dos materiais.

A técnica de DRX permite explorar o arranjo dos átomos em um sólido, cuja análise é fundamentada na Lei de Bragg. A intensidade dos picos, que aparecem no difratograma da amostra, depende do arranjo atômico da estrutura do cristal, ou seja, de sua forma (KULKARNI, 2015). Tal análise permite também fazer afirmações sobre a estrutura cristalina do material, que pode conter estrutura amorfa ou cristalina, por exemplo.

Por fim, a emissão de Raios-X é feita na direção do centro do equipamento, onde deve ser colocada a amostra. O detector se move de uma forma que o ângulo de incidência de Raios-X e a amostra é sempre metade do ângulo do detector 2θ . O difratograma com os picos obtidos precisa ser analisado e interpretado para prever a composição da amostra. Existem *softwares* disponíveis que possuem o

banco de dados necessários para comparação entre os picos do difratograma da amostra com os picos padrões de cada material, como é o caso do *software HighScore Plus*, utilizado no presente trabalho.

A Equação de Scherrer é normalmente aplicada para calcular a dimensão do cristalito por meio dos dados obtidos no difratograma. A Equação de Scherrer é apresentada na Equação (3).

$$FMHM(2\theta) = \frac{b \cdot \lambda}{D_c \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

Onde:

FWHM corresponde à largura total do pico;

θ ao ângulo de Bragg, que corresponde à posição do pico de máxima intensidade, em radiano;

λ ao comprimento de onda do Raio-X;

b corresponde a uma constante relacionada à forma da partícula, a qual normalmente varia entre 0,89 e 0,94. Para nanopartículas utiliza-se o valor de 0,9;

D_c à dimensão do cristalito.

2.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada ao Sistema Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura, diferente da microscopia óptica, que utiliza um sistema de lentes de vidro para focalizar as amostras, utiliza elétrons, os quais podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos, formando imagens. O princípio da microscopia eletrônica é a utilização da radiação eletromagnética para formar imagens, uma vez que, por conta da dualidade onda-partícula dos elétrons, a resolução das imagens da amostra pode ser melhorada mudando a radiação para comprimentos de onda menores que a luz visível (KULKARNI, 2015). A aplicação de altas voltagens permite

comprimentos de ondas curtos, que permitem poderes de resolução altos como fonte de iluminação (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; KULKARNI, 2015).

O microscópio eletrônico surge através da necessidade de analisar amostras muito pequenas, com aumentos de cerca de 300.000 vezes, uma vez que o microscópio óptico é limitado ao aumento máximo de 2.000 vezes (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A análise em EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) permite identificar a composição química, através de uma análise de uma área microscópica da amostra. Tal análise consiste na emissão de um feixe de elétrons em uma região microscópica, cujas linhas de raios-X produzidas são específicas do número atômico da amostra com a qual os elétrons interagem. Assim, a identificação do elemento químico da amostra se dá pelo comprimento de onda ou energia específica de tais elementos, cujas intensidades das energias são comparadas com os padrões já conhecidos de cada elemento (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; KULKARNI, 2015).

Por fim, a preparação das amostras realizadas nos equipamentos é de extrema importância, uma vez que a superfície do material precisa ser condutora, a fim de evitar a absorção dos elétrons pela amostra. Assim, normalmente realiza-se um pré-tratamento através do recobrimento da amostra com íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007), tornando a superfície condutoras e produzindo imagens de melhor resolução.

2.1.9 Carga da Partícula (Potencial Zeta) e Zeta Sizer

O potencial zeta corresponde a uma medida de estabilidade da partícula suspensa em um líquido que varia de acordo com o potencial eletrostático da sua superfície. Esta medida normalmente varia entre + 100 e - 100 mV (ALIOFKHAZRAEI, 2015), a qual corresponde à magnitude de repulsão ou

atração eletrostática entre as partículas. Altos valores de zeta indicam uma suspensão mais estável, enquanto baixos valores indicam instabilidade coloidal que pode levar a agregação.

A medida do potencial zeta baseia-se no movimento Browniano das partículas e o espalhamento dinâmico da luz é a técnica de medir a velocidade das mesmas. A velocidade das partículas é influenciada pelo seu tamanho e também pelas propriedades do solvente. Quanto menor o diâmetro da partícula, maior o movimento Browniano. Em contrapartida, quanto maior o diâmetro, menor a mobilidade e, conseqüentemente, menor o movimento Browniano das partículas. Outro parâmetro que influencia é a temperatura da amostra, uma vez que, quanto maior a temperatura, maior a agitação molecular e mais rápido o movimento Browniano das partículas.

A velocidade do movimento Browniano pode ser convertida em tamanho de partícula quando aplicada a Equação de Stokes-Einstein (Equação (4)), a qual introduz o coeficiente de difusão translacional (D).

$$d_H = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (4)$$

Onde

d_H corresponde ao diâmetro hidrodinâmico (m);

k_B à constante de Boltzmann ($1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$);

T à temperatura absoluta (K);

η à viscosidade dinâmica ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$);

D ao coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

O próprio equipamento fornece o valor do adimensional pdl , o qual corresponde a uma medida da amplitude da dispersão das partículas calculado de acordo com a amostra. A faixa ótima de operação deste coeficiente no equipamento é entre 0,08 a 0,7. Valores superiores a 0,7 indicam uma distribuição

heterogênea e ampla de tamanho de partícula. Valores acima de 1 indicam que a distribuição é tão polidispersa que as análises em espalhamento de luz dinâmico não são adequadas para a amostra.

O potencial zeta é medido através da eletroforese, ou seja, o movimento de partículas carregadas quando aplicado um campo elétrico, baseada na Equação de Henry, Equação (5). O diagrama esquemático da técnica do Zeta Sizer é apresentado na Figura 4.

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot z \cdot F(k a)}{3 \cdot \eta} \quad (5)$$

Onde

U_E corresponde a mobilidade eletroforética ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

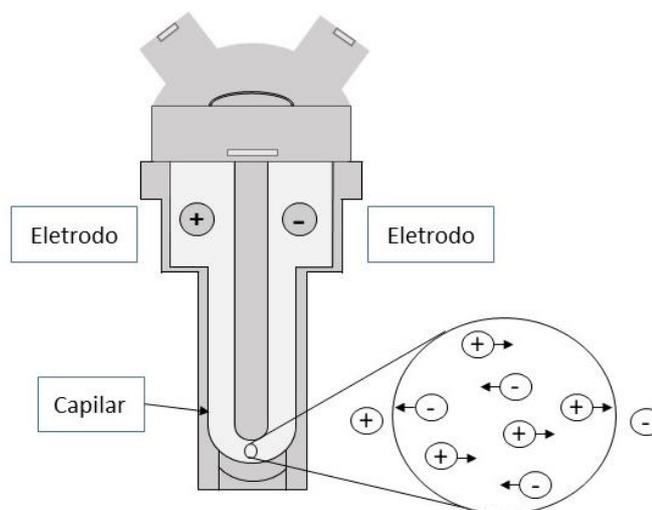
z ao zeta potencial (mV);

ε constante dielétrica;

η à viscosidade dinâmica ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$);

$F(k a)$ Função de Henry.

Figura 4 - Diagrama esquemático do princípio de funcionamento do Zeta Sizer, que consiste na aplicação de um campo elétrico entre os eletrodos da cubeta.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Em relação às medidas de espalhamento dinâmico de luz, o próprio equipamento exige requisitos da amostra, como por exemplo: as amostras devem estar dispersas em um líquido, o qual deve ser transparente e com índice de refração diferente das partículas. Além disso, o líquido dispersante deve ser compatível com as partículas, ou seja, não deve provocar a aglomeração e nem a dissolução e também deve ser limpo e filtrável. O limite inferior de detecção do equipamento são partículas de 2 nm. Por fim, o equipamento utilizado trabalha com amostras diluídas e, para o espalhamento de luz dinâmico apresentar resultados satisfatórios, a taxa de sedimentação da amostra deve ser muito menor que a taxa da difusão.

2.1.10 Permeabilidade/Queda de Pressão do Filtro e Desprendimento de Partícula

Para as medidas de queda de pressão no filtro utiliza-se um sistema com um suporte, onde é acoplado o meio filtrante, no qual uma corrente de ar é forçada a passar pelo filtro e, assim, são feitas medidas da queda de pressão (por meio de um manômetro) entre dois pontos: um a montante e outro a jusante do meio filtrante.

A permeabilidade é uma propriedade do filtro que indica a habilidade do filtro frente a passagem de ar. Essa propriedade é mensurada através da queda e pressão do fluxo de ar entre o filtro e pode ser calculada pela Equação (6), onde a equação é baseada na Lei de Darcy.

$$V_s = \frac{k}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (6)$$

Onde

V_s corresponde à velocidade do fluxo de ar (m.s^{-1});

k à constante de proporcionalidade (ou permeabilidade) Darciana;

μ corresponde à viscosidade dinâmica (Pa.s);

ΔP à queda de pressão (Pa);

Δx à espessura do filtro (m).

O mesmo sistema é utilizado para medidas de desprendimento de partícula. O meio filtrante comercial possui uma face, a qual é utilizada de forma que o fluxo de ar passe inicialmente por ela. Nessa mesma face, foram borrifadas as nanopartículas. Então, para as medidas de desprendimento, essa face do filtro foi colocada de forma contrária ao fluxo, de forma que o ar passe na direção contrária ao sentido da impregnação das nanopartículas. Assim, quando a força de arrasto é maior que a força de adesão entre a fibra e a nanopartícula, a nanopartícula se desprende e o equipamento faz a quantificação dessas partículas desprendidas.

2.1.11 Cálculo de Propagação de Erro

O cálculo da propagação do erro foi necessário para o cálculo do desvio padrão das medidas experimentais realizadas para a permeabilidade, uma vez que estes testes foram realizados em triplicata.

Quando tem-se uma grandeza arbitrária f , dependente de outras grandezas (a, b, \dots, z), independentes entre si, esta grandeza f pode ser representada sendo uma função das variáveis $f = f(a, b, \dots, z)$. Para calcular o desvio padrão da grandeza f , utiliza-se a equação da propagação do erro, calculada pela raiz quadrada da variância de f . A equação para o cálculo do desvio padrão de uma determinada grandeza é apresentada na Equação (7).

$$\sigma_f^2 = \left(\frac{df}{da}\right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{df}{db}\right)^2 \sigma_b^2 + \dots + \left(\frac{df}{dz}\right)^2 \sigma_c^2 \quad (7)$$

Esse cálculo foi utilizado para o cálculo da permeabilidade, uma vez que a equação apresenta um erro associado ao valor da curva de ΔP e da medida da espessura do filtro Δx .

Portanto, a função da permeabilidade é uma função das variáveis independentes $Q/\Delta P$ (coeficiente angular da reta) e Δx já que a viscosidade do ar e a vazão podem ser consideradas constantes.

Logo, a equação da permeabilidade pode ser representada pela Equação (8).

$$k = \frac{Q}{\Delta P} \cdot \Delta x \cdot \frac{\mu}{A} \quad (8)$$

Onde $Q/\Delta P$ e Δx podem ser consideradas variáveis independentes. Assim, $k = k(Q/\Delta P, \Delta x)$.

Portanto,

$$\frac{\partial k}{\partial \left(\frac{Q}{\Delta P}\right)} = \Delta x \cdot \frac{\mu}{A} \quad (9)$$

$$\frac{\partial k}{\partial (\Delta x)} = \frac{Q}{\Delta P} \cdot \frac{\mu}{A} \quad (10)$$

Utilizando-se as Equações (9) e (10), essas derivadas são substituídas na Equação (8) para o cálculo do desvio padrão.

2.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Conforme o exposto, o presente capítulo do trabalho teve por objetivo geral a síntese e caracterização de nanopartículas de cobre e a impregnação de tais

partículas em filtros comerciais de ar condicionado. Como objetivos específicos, está listado a seguir os principais tópicos do presente capítulo:

- Síntese das nanopartículas de cobre (CuNP) e caracterização química em DRX;
- Impregnação das CuNP em filtros comerciais de poliéster, com e sem pré tratamento químico do filtro com HCl;
- Caracterização física em MEV das nanopartículas sintetizadas e impregnadas às fibras do filtro, bem como o mapeamento químico em EDS;
- Análise de estabilidade quanto ao potencial zeta da suspensão, bem como análise de tamanho hidrodinâmico da partícula, em zeta sizer;
- Realizar análises de perda de carga e permeabilidade dos filtros: branco comercial, impregnado com e sem tratamento químico;
- Realizar o teste de desprendimento de partícula e quantificar a quantidade de material particulado desprendido do filtro.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os materiais e métodos para a execução das propostas listadas previamente nos objetivos. Será descrita a metodologia de síntese das nanopartículas, a impregnação e caracterização das mesmas no filtro comercial de ar condicionado.

2.3.1 Síntese das Nanopartículas de Cobre (PVP)

A síntese das partículas de cobre foi executada de acordo com a metodologia proposta por LIU *et al.*, (2012), a qual consistiu na pesagem de 0,166 g de Polivinilpirrolidona (PVP) como agente dispersante na concentração de 15 mmol.L⁻¹, 4,99 g de sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O) em 100 mL

de água para se obter uma solução de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuSO_4 . Em outro *Erlenmeyer*, pesou-se o ácido ascórbico em 40 mL de água destilada para a obtenção de uma solução de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os *Erlenmeyers* com as soluções foram mantidos em banho ultrassônico por, no mínimo, 10 min.

As soluções foram ajustadas até pH 7 utilizando NaOH para aumentar o pH e formar o precursor da reação, Cu(OH)_2 . Posteriormente foram submetidas a uma chapa aquecedora à temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções foram misturadas e mantida sob agitação e a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h (LIU *et al.*, 2012). A principal característica da reação é a sua mudança de cor, a qual passa de azul esverdeado para o marrom/vermelho escuro, que caracteriza a presença das nanopartículas de cobre.

Após completar a reação, a suspensão foi mantida a temperatura ambiente durante 24 h e, posteriormente, o sobrenadante foi cuidadosamente descartado e a suspensão foi lavada e centrifugada (DAIKI, 80-2B) a 4000 rpm durante 10 min por diversas vezes até a remoção completa do sobrenadante. Por fim, a suspensão de nanopartículas foi ressuspensa em água até a obtenção de uma solução $0,1 \text{ } \%$ *m/m*, cujo parâmetro de concentração foi escolhido com base em testes preliminares realizados pela autora.

A análise da concentração de partículas presentes na suspensão foi feita por meio da pesagem de $200 \text{ } \mu\text{L}$ em placas de Petri em triplicata. Estas placas foram mantidas em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h para a evaporação completa da água e posteriormente foram pesadas novamente para verificação da massa seca. A concentração foi calculada através da Equação (11).

$$C = \frac{m_{SUSP} - m_{SECA}}{m_{SUSP}} \quad (11)$$

Onde

m_{SUSP} corresponde à massa da suspensão (em g);

m_{SECA} à massa seca após o período da estufa (em g).

2.3.2 Impregnação das CuNP aos Filtros Comerciais de Ar Condicionado

O filtro de ar condicionado comercial utilizado no presente trabalho foi fornecido pela empresa FILTRACOM (Valinhos, SP), cuja ficha técnica está apresentada no Anexo I. O filtro é classificado, de acordo com a ficha técnica, como pré-filtro plano com fibras sintéticas de poliéster com densidade progressiva.

O filtro comercial de poliéster foi cortado em quadrados, com dimensões de 12 x 12 cm. Para a etapa de impregnação das nanopartículas, essa consistiu em borrifar 10 g da suspensão, conforme apresentada no tópico 2.3.1, ao longo da face principal do filtro por toda sua extensão, utilizando para tanto um borrifador comercial. Para a remoção do excesso de água, os filtros impregnados foram levados à estufa e mantidos por 24 h a 50 °C.

Depois de realizar alguns testes com o filtro impregnado com nanopartículas, notou-se que as mesmas não estavam bem aderidas às fibras, pois apresentava desprendimento detectado na embalagem onde os filtros foram mantidos. Devido à escassez de trabalhos realizando tratamentos em filtros de poliéster, especificamente do filtro comercial utilizado no presente trabalho, propôs-se um tratamento químico ácido, o qual está apresentado no tópico consequente.

2.3.3 Pré-tratamento Químico Ácido

O pré-tratamento químico ácido foi realizado por meio da preparação de uma solução de ácido clorídrico (HCl 37 %) na concentração de 0,01 M com o intuito de verificar a influência de tal tratamento no desprendimento de partículas do filtro.

O filtro comercial de poliéster foi cortado nas mesmas dimensões do tópico anterior (144 cm²). Após, mergulhou-se o filtro na solução de HCl durante

aproximadamente 5 min, retirou-se com o auxílio de uma pinça e o excesso da água ácida foi removida por mecanismo gravitacional. Logo após, a aplicação da suspensão seguiu a metodologia apresentada em 2.3.3. Vale ressaltar que essa metodologia foi feita com base em estudos prévios realizados pela autora do presente trabalho.

2.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de caracterização das nanopartículas foram feitas no Laboratório de Caracterização estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (LCE-DEMa) da UFSCar.

A preparação das amostras para o ensaio em DRX foi feita adicionando a suspensão de CuNPs em tubo *Ependorfe* mantido em estufa a 50 °C durante 24 h para a remoção completa da água. O equipamento (Bucker XRD D8 Advance) foi operado com potência de 1000 W (40 kV x 25 mA), comprimento de onda Cu K α (1.5418 Å), fenda soler de 0.6 mm e detector digital de 160 canais em modo SSD160. O intervalo de varredura 2Θ foi entre 20° e 70° e o tamanho do cristalito foi calculado pela Equação (3).

2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de caracterização das partículas em MEV foi feita no filtro branco comercial e nos filtros impregnados. Além de verificar o aspecto visual, utilizou-se o sistema de EDS para realizar o mapeamento químico dos filtros. Utilizou-se para tanto o microscópio eletrônico FEI Magellan 400 L, acoplado ao sistema EDS (*Energy Dispersive X-Ray*) para a quantificação e mapeamento químico da amostra.

2.2.6 Zeta Sizer e Potencial Zeta

Com a finalidade de verificar a estabilidade das nanopartículas em água e também mapear o diâmetro das partículas na suspensão, realizou-se a análise do potencial zeta da suspensão de nanopartículas, em triplicata.

Para tanto, utilizou-se o Zeta Sizer (NANO ZS90) presente no laboratório da Faculdade de Farmácia da USP em Ribeirão Preto, SP. Este equipamento possui a limitação de concentração para a leitura do tamanho de partícula. Como o equipamento opera apenas em faixas de concentrações de soluções diluídas, foram testadas diluições de 1:250, 1:500 e 1:1000 da suspensão inicial (com concentração de 0,01 % *m/m*).

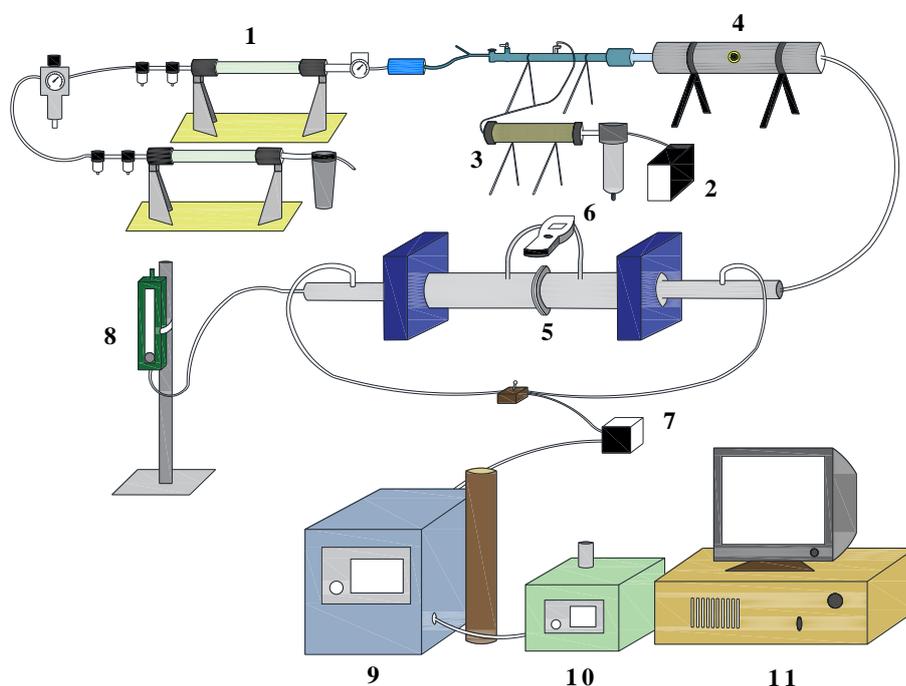
Caracterizadas as nanopartículas, a etapa seguinte foi dar início a caracterização dos filtros (branco comercial, impregnado com CuNP com e sem tratamento químico).

2.2.6 Caracterização dos Filtros: Permeabilidade e Queda de Pressão

2.2.5.1 Permeabilidade (Queda de Pressão)

Os ensaios de permeabilidade foram realizados em triplicata e executados no Laboratório de Controle Ambiental da Universidade Federal de São Carlos. Utilizou-se para análise de queda de pressão e desprendimento de partícula a linha do SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Equipamento utilizado para medidas de queda de pressão e verificação do desprendimento de partícula.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Onde (1) corresponde aos filtros de purificação, (2) ao gerador de aerossóis, (3) ao secador por difusão, (4) ao neutralizador radioativo (I), (5) ao suporte do meio filtrante, (6) ao manômetro, (7) ao neutralizador radioativo (II), (8) ao rotâmetro e (9) ao classificador (10) contador e (11) computador para a aquisição dos dados.

A medida de permeabilidade consiste em variar a vazão de ar (monitorada através do rotâmetro) e acompanhar a queda de pressão provocada devido à presença do filtro na linha. Os intervalos experimentais foram baseados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa da autora. Para isso, vazão de ar foi variada entre 0 e $14,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e, para cada vazão de ar, a queda de pressão foi medida por meio de um manômetro digital (TSI 9555 – P). Utilizou-se o valor de espessura do filtro (Δx) de $4,14 \pm 0,55 \text{ cm}$, para viscosidade do ar (μ) de $1,84 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ e para o cálculo da área perpendicular ao escoamento do equipamento, utilizou-se $7,20 \text{ cm}$ para o diâmetro da área perpendicular ao escoamento do equipamento. O valor de espessura do filtro utilizada para o cálculo foi uma média

entre 29 medidas de espessura dos filtros, uma vez que por se tratar de um filtro comercial, a espessura é variável ao longo do comprimento. Assim, através dos resultados apresentados nas curvas de queda de pressão pela vazão, foi possível calcular a permeabilidade dos filtros.

2.2.5.2 Teste de Desprendimento das Partículas

O mesmo equipamento apresentado na Figura 5 foi utilizado para a verificação do desprendimento de partículas. Para tanto, o filtro foi adicionado ao suporte do meio filtrante (Figura 5, representado por 5) de forma que a face contendo as nanopartículas impregnadas ao filtro fosse mantida de forma oposta a passagem do fluxo de ar. A quantificação dessas partículas desprendidas foi feita em triplicata (para três filtros diferentes), antes e depois do suporte do meio filtrante, utilizando um classificador eletrostático (TSI 3080), indicado na Figura 5 (representado por 9), acoplado ao contador de partículas (TSI 3776) indicado na mesma figura (representado por 10). Os dados de contagem de partículas foram lidos em computador (Figura 5, equipamento 11) e, posteriormente, analisados.

Os dados fornecidos pelo equipamento são em $dN/d\log D_p$, onde dN corresponde ao número de partículas no intervalo estudado e $d\log D_p$ à diferença no log da largura do canal estudado.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da rota de síntese proposta, a principal característica que indica a obtenção de nanopartículas de cobre é a mudança de coloração da solução, que muda do azul esverdeado para vermelho escuro após o tempo de reação de 4 h. Na Figura 6 apresenta-se o aspecto visual da solução de CuNP obtida após a centrifugação, lavagem e ressuspensão em água. A solução final com o sobrenadante apresentou coloração marrom avermelhada, que já era esperado por conta da metodologia seguida (LIU *et al.*, 2012).

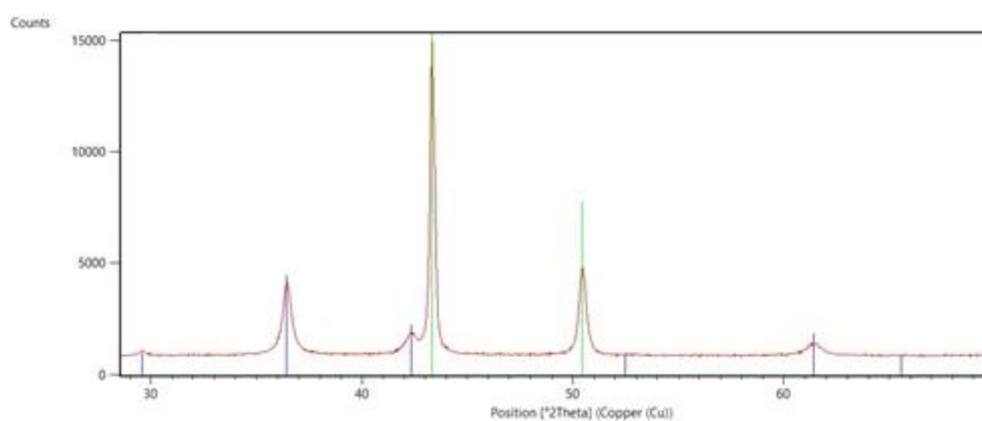
Figura 6 - Aspecto visual das CuNPs obtidas através da rota de síntese utilizando CuSO_4 , ácido ascórbico, PVP e NaOH.



Fonte: Acervo pessoal, 2020

Com o intuito de confirmar a composição das partículas obtidas, realizou-se a análise em DRX. Na Figura 7 apresenta-se o resultado após o tratamento desta análise utilizando o *software HighScore Plus*, onde foi feita a comparação entre os picos da amostra com os picos padrões do óxido de cobre (Cu_2O) e do cobre (Cu^0).

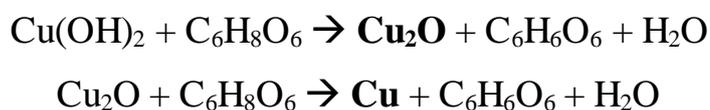
Figura 7 - Comparação entre os picos obtidos na análise em DRX com os picos padrão do óxido de cobre (Cu_2O em azul) e cobre (Cu^0 em verde).



Fonte: Acervo pessoal, 2020

Comparando os picos obtidos na análise em DRX da síntese de nanopartículas sintetizadas no presente trabalho com os picos teóricos do cobre e

do óxido de cobre, observou-se que a suspensão de partículas apresenta em sua composição uma mistura de Cu e Cu₂O. Tais resultados foram tratados e analisados no *software HighScore Plus*. De acordo com o difratograma apresentado, os picos em 29, 36, 42 e 61 ° indicam a presença de Cu₂O na amostra, já os picos em 43 e 50 ° indicam a presença de cobre metálico (Cu⁰). Tais picos correspondem aos planos cristalográficos [110], [111], [200], [220] para o óxido de cobre, respectivamente. Já para o cobre metálico, os picos correspondem aos planos cristalográficos [111] e [200], respectivamente. As análises obtidas no difratograma estão de acordo com a metodologia seguida como referência no presente trabalho, onde os autores também encontraram uma mistura de óxido de cobre e cobre metálico na suspensão obtida (LIU *et al.*, 2012). Além disso, os mesmos autores também sugerem que o sulfato de cobre é transformado em Cu(OH)₂ como precursor após o ajuste do pH da solução com NaOH. O ácido ascórbico reduz o Cu(OH)₂ em Cu₂O para finalmente reduzir para Cu⁰, indicando a presença das nanopartículas. Tal reação química é apresentada abaixo.



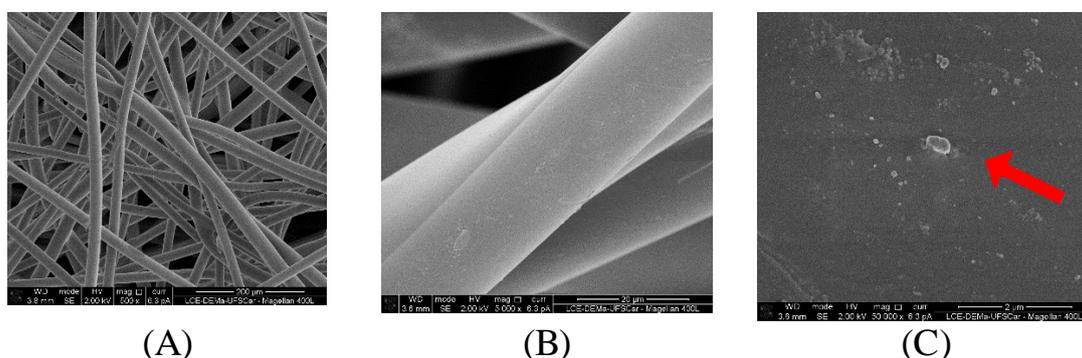
Portanto, o precursor do cobre metálico (Cu) é o óxido cuproso (Cu₂O) e na suspensão de nanopartículas obtidas no presente trabalho foi possível obter uma mistura desses dois componentes.

Através da Equação (3) foi calculado o tamanho médio do cristalito das partículas obtidas através da análise em DRX. Obteve-se que o diâmetro aparente do cristalito foi de 37,89 ± 14,32 nm, cujo valor de diâmetro médio obtido foi inferior ao encontrado por LIU *et al.*, (2012), de 137 nm, cuja metodologia foi seguida no presente trabalho. Justifica-se a diferença entre os valores pelos próprios procedimentos e equipamentos experimentais. Outro motivo que pode ter influenciado a obtenção de cristais menores é por conta do efeito térmico do

processo. No presente trabalho, as soluções de ácido ascórbico e de CuSO_4 foram aquecidas até a temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ para posteriormente fazer a mistura e manter à temperatura da reação ($60\text{ }^\circ\text{C}$). O trabalho supracitado não faz menção a como é feita a mistura das soluções, no entanto, sabe-se a temperatura corresponde a um parâmetro termodinâmico que pode influenciar no processo de nucleação e crescimento dos cristais. Outro motivo que justifica a diferença entre os valores é relacionado a técnica de medição do tamanho das partículas, já que no artigo não fica claro se foi pela equação de Scherrer, por DRX ou medidas do tamanho aparente das nanopartículas, medidos em MEV.

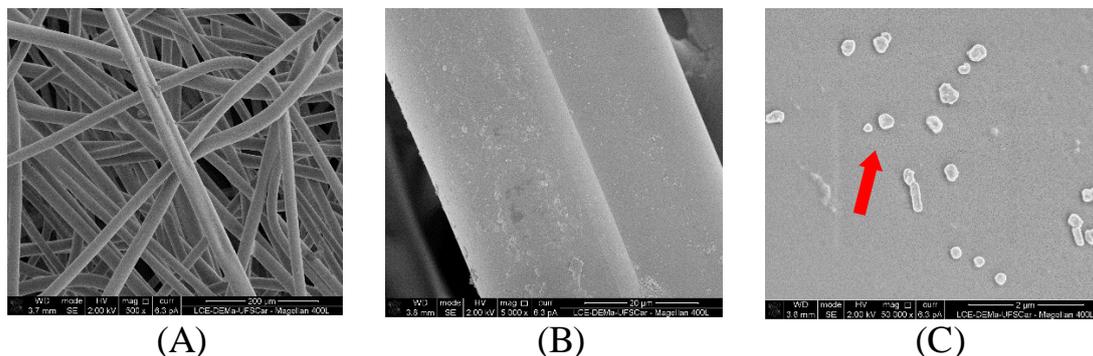
Quanto à concentração de nanopartículas impregnadas aos filtros de ar condicionado, obteve-se que a concentração de nanopartículas por cm^2 de filtro foi de $0,08\text{ mg}_{\text{CuNP}}.\text{cm}^{-2}$ utilizando-se 10 mL da suspensão sintetizada. Esta concentração fora estabelecida de acordo com o aspecto visual do filtro impregnado, uma vez que essa quantidade foi suficiente para cobrir toda a superfície do filtro de uma forma homogênea (levando em consideração nesse caso que fora utilizado um borrifador comercial para tal procedimento). Nas figuras subsequentes apresenta-se as imagens em MEV em 3 diferentes escalas do filtro branco e dos filtros impregnados com e sem tratamento químico.

Figura 8 - Imagens de MEV do filtro branco (A) $200\text{ }\mu\text{m}$; (B) $20\text{ }\mu\text{m}$; (C) $2\text{ }\mu\text{m}$.



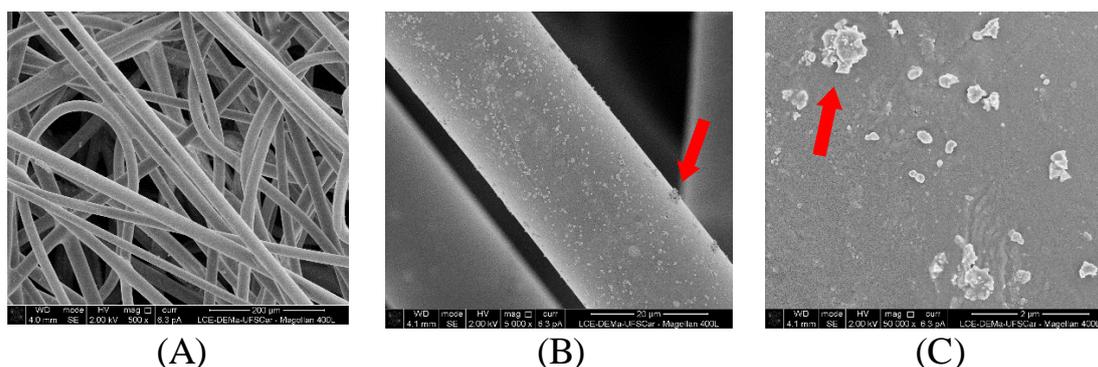
Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Figura 9 – Imagens em MEV do filtro impregnado com CuNP (PVP) sem tratamento químico (A) 200 μm ; (B) 20 μm ; (C) 2 μm .



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Figura 10 – Imagens em MEV do filtro impregnado com CuNP com tratamento químico (A) 200 μm ; (B) 20 μm ; (C) 2 μm .



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Na Figura 8 (C) foi possível verificar a presença de material particulado nas fibras do filtro e que provavelmente corresponde a sujidade, já que o filtro utilizado corresponde a um filtro comercial. Tal afirmação é comprovada pela ausência do cobre nas análises feitas em EDS, apresentada na

Tabela 2 e no Apêndice 1 (Figura A1). Nas imagens com ampliação de 200 μm foi possível verificar a disposição das fibras de forma aleatória. Obteve-se uma média do diâmetro da fibra do filtro, a qual foi de $24,65 \pm 5,26 \mu\text{m}$.

Em relação ao formato, observou-se que as nanopartículas sintetizadas não apresentam um formato específico, mas sim um conjunto de aleatório de esferas e pirâmides, representados na Figura 9 (C) e Figura 10 (C). Observou-se também

que existem diversos aglomerados destas nanopartículas ao longo da fibra do filtro, as quais podem ser confirmadas através da análise em EDS disponível na Tabela 2 e no Apêndice 1 (Figuras A2 e A3). A média do diâmetro das nanopartículas de cobre obtidas na análise em MEV foi de $90,32 \pm 46,42$ nm. Esse valor apresentou-se superior ao encontrado na análise de DRX, que foi de 37,89 nm. A diferença de valor se deve pela própria metodologia de análise, uma vez que a análise em DRX permite estimar o diâmetro de um cristalito perfeito com base na Equação de Scherrer (Equação (3)), enquanto a análise em MEV considera o conjunto de aglomerados, constituído de vários cristalitos. Acredita-se que o próprio borrifador utilizado na metodologia do presente trabalho gera um perfil heterogênea de dispersão de velocidades. Assim, alguns pontos não atingem velocidades altas, levando a pequenas aglomerações das nanopartículas em determinadas áreas. Uma possibilidade para evitar aglomerados seria atomizar a suspensão no meio filtrante.

Os resultados obtidos na análise em EDS estão apresentados no Anexo. Na

Tabela 2 apresenta-se a análise percentual mássica obtida na análise em EDS, seguida do erro padrão para as amostras com e sem tratamento químico e também para o filtro branco. A análise em EDS foi realizada em uma pequena área do filtro (ordem de micrométrica).

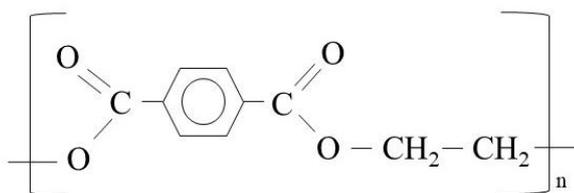
Tabela 2 - Análise em EDS do mapeamento químico da amostra dos filtros.

Amostra	C (%)	O (%)	Cu (%)
Filtro branco	$61,97 \pm 0,77$	$37,89 \pm 0,67$	$0,14 \pm 0,80$
Sem tratamento químico	$72,00 \pm 0,95$	$26,17 \pm 0,91$	$1,83 \pm 1,20$
Com tratamento químico	$62,55 \pm 0,70$	$36,37 \pm 0,64$	$1,08 \pm 0,98$

Fonte: Acervo pessoal, 2020

Na Figura 11 apresenta-se a estrutura química do poliéster, que corresponde ao polímero presente na composição do filtro.

Figura 11 - Estrutura química do poliéster.



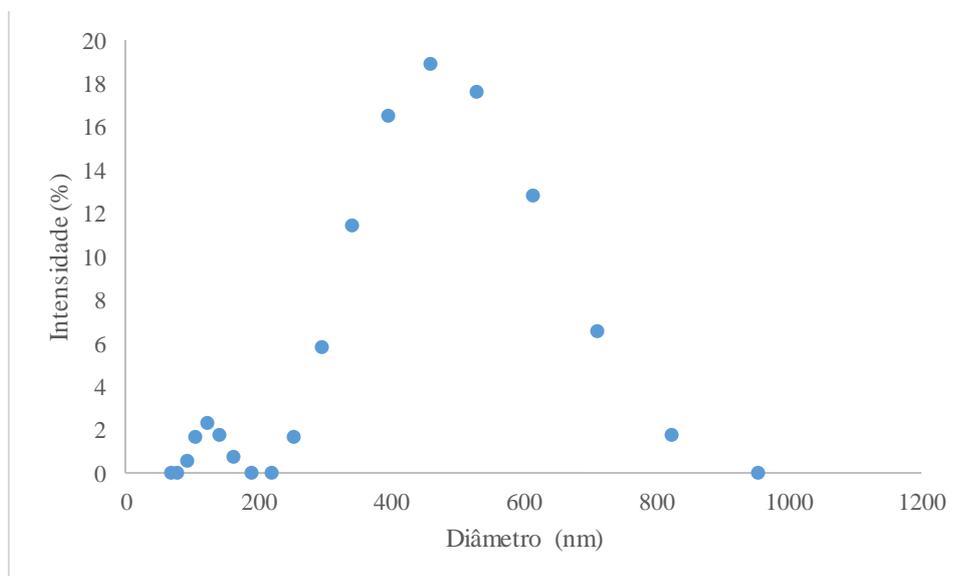
Fonte: Acervo pessoal, 2020.

Através das análises realizadas, não foi possível estimar a concentração mássica de cobre e de óxido de cobre presente na suspensão. Assim, os resultados apresentados pelas análises em DRX e em EDS mostraram que a metodologia de síntese das nanopartículas empregada no presente trabalho leva a uma mistura de óxido de cobre (Cu_2O) e cobre metálico (Cu^0).

2.4.1 Zeta Sizer

O perfil da distribuição das partículas obtidas na análise do Zeta Sizer está apresentado na Figura 12 (a e b). A diluição que apresentou melhores resultados (melhor coeficiente *pdl*) foi a 1:500.

Figura 12 - Perfil de distribuição da nanopartículas de cobre do presente trabalho.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Através dos dados obtidos no Zeta Sizer, constatou-se que a distribuição das nanopartículas obtidas no presente trabalho apresentou faixa de tamanho variada. O valor do parâmetro *pdl* da distribuição de partículas foi de 0,594, que corresponde a faixa ideal de operação do equipamento. O primeiro pico de menor intensidade foi no tamanho de partícula de aproximadamente 130 nm, já o segundo pico de maior intensidade foi em aproximadamente 500 nm.

Os valores obtidos no presente trabalho para diâmetro de partícula foram superiores aos encontrados por Liu *et al.*, (2012) e que os próprios resultados encontrados no presente trabalho em DRX e em MEV. Tal diferença justifica-se pelo próprio método de análise, uma vez que o potencial zeta estima o tamanho das partículas da suspensão estimados a partir da sua mobilidade, enquanto MEV o diâmetro aparente e DRX o tamanho do cristalito. Além disso, acredita-se que ocorre a aglomeração das partículas durante a análise, uma vez que ao final das medidas, se observou a presença de material precipitado no fundo da cubeta.

Além do perfil de distribuição, obteve-se que o Potencial Zeta apresentou valor de $-32,4 \pm 2,66$ mV. Devido às forças de Wan der Walls, as nanopartículas

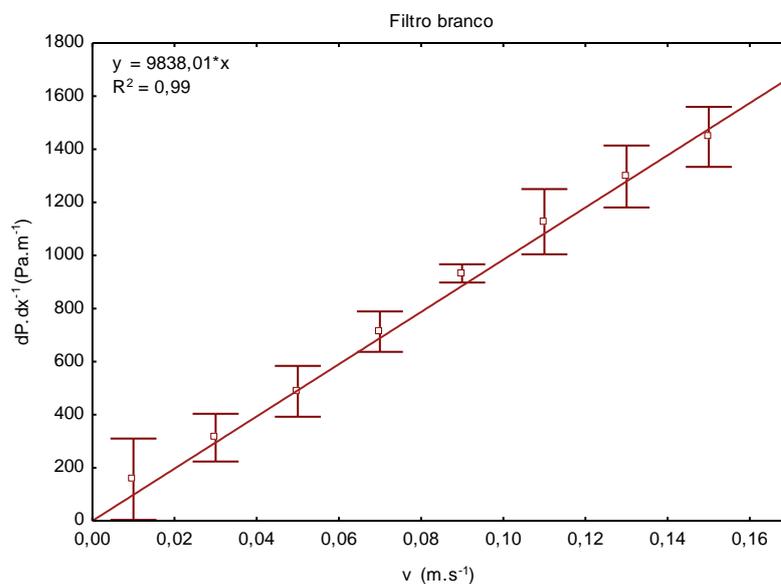
quando suspensas em água apresentam uma certa tendência de agregar e formar aglomerados. Este valor apresentou-se inferior em relação a outros trabalhos, os quais encontraram valores de -20,6 mV para uma suspensão de óxido de cobre (ANANDHAVALLI *et al.*, 2014). Os mesmos autores justificaram o valor negativo por conta da formação de grupos hidroxila que promovem cargas negativas para a suspensão. Valores de Potencial Zeta acima de +30 ou inferiores a -30 mV indicam suspensões estáveis, já valores entre -30 e +30 mV indicam suspensões mais instáveis e com tendência em formar aglomerados.

Neste contexto, observou-se que as nanopartículas sintetizadas no presente trabalho apresentaram valores de suspensão relativamente estáveis, no entanto o método de análise ainda deve ser mais profundamente explorado para poder justificar a presença de precipitado no fundo da cubeta.

2.4.2 Permeabilidade

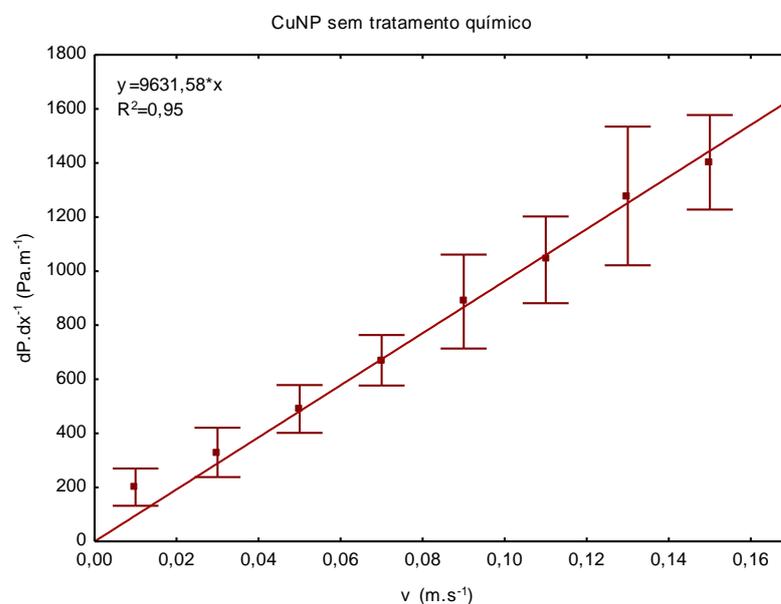
O aumento da queda de pressão devido à presença do meio filtrante pode influenciar no aumento dos custos associados ao processo de filtração, no entanto o gasto energético não é o foco do presente trabalho. As curvas de queda de pressão estão apresentadas nas figuras subsequentes, onde os desvios associados aos pontos correspondem ao desvio entre os filtros em triplicata e as curvas com as análises em triplicata estão disponíveis no Apêndice 2. Na Tabela 3 apresenta-se a gramatura dos filtros que foram utilizados para as análises (em triplicata), com a respectiva gramatura desses filtros e os dados de permeabilidade, calculados pelo coeficiente angular apresentados nas Figuras 13 a 15.

Figura 13 - Curva $\Delta P \cdot \Delta x^{-1}$ versus v , filtro branco, onde os desvios padrão estão associados às triplicatas.



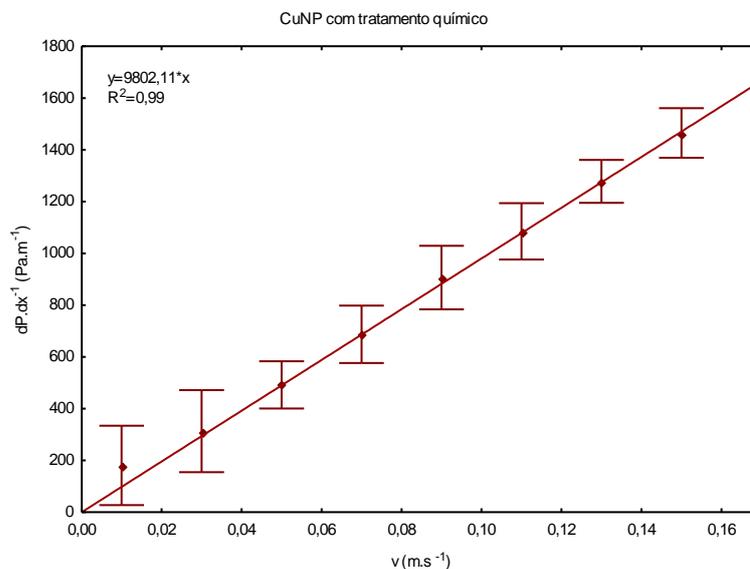
Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Figura 14 - Curva $\Delta P \cdot \Delta x^{-1}$ versus v , filtro sem tratamento químico impregnado com CuNP, onde os desvios padrão estão associados às triplicatas.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Figura 15 - Curva $\Delta P \cdot \Delta x^{-1}$ versus v , filtro com tratamento químico impregnado com CuNP, onde os desvios padrão estão associados às triplicatas.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Tabela 3 - Gramatura dos filtros cuja queda de pressão foi coletada e dados de permeabilidade.

Meio filtrante	Gramatura* (g/m ²)	k (m ²)
Filtro branco	183,52 ± 3,79	1,8198·10 ⁻⁹ ± 3,5451·10 ⁻¹⁰
Filtro impregnado (CuNP) sem tratamento químico	181,79 ± 17,32	1,8387·10 ⁻⁹ ± 8,0963·10 ⁻¹⁰
Filtro impregnado (CuNP) com tratamento químico	181,94 ± 2,19	1,8241·10 ⁻⁹ ± 4,3355·10 ⁻¹⁰

*média da medida de massa de três filtros dividido pela área dos filtros ($6,64 \cdot 10^{-3}$ m²) utilizada para as análises.

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Através das figuras apresentadas, observou-se que os maiores desvios dos pontos da curva estão nos pontos de maiores valores de queda de pressão e vazão. O aumento da vazão, implica em maiores números de *Reynolds*, que aumenta a

instabilidade no flutuador do rotâmetro, provocando erros observacionais pela dificuldade na aferição da vazão para essas faixas.

Observou-se também que a curva que apresentou maiores desvios entre si foi a do filtro sem tratamento químico (Apêndice 2, Figura A7). Tal desvio pode ser justificado pela gramatura do filtro, uma vez que quanto maior a presença de fibras, maior a gramatura e assim o ar apresenta maior resistência física para permear por entre o filtro. Isso indica que em maiores velocidades do ar, maior a queda de pressão. Esses resultados estão de acordo com os valores apresentados com os dados apresentados na Tabela 3, indicando que quanto a maior diferença entre a gramatura dos filtros, maior o desvio padrão associado ao procedimento experimental de queda de pressão. Além disso, é importante ressaltar a importância de realizar tal procedimento com filtros de gramatura semelhante para melhor ajuste dos dados.

Os dados apresentados indicam que, quando considerado o desvio padrão, não há diferença entre a permeabilidade do filtro branco e os filtros impregnados com e sem tratamento químico. Por se tratar de um filtro específico de poliéster, a comparação de tais resultados com a literatura é limitada. No entanto, filtros HEPA de composição de vidro apresentaram menor permeabilidade à passagem do ar, com valor de $4,99 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ (REMIRO, 2018). Já para um filtro de espessura de 0,20 mm composto por nanofibras, o valor encontrado pela autora foi de $2,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ (SALUSSOGLIA, 2016). Ao comparar o valor obtido com valores da literatura, o filtro de poliéster utilizado no presente trabalho apresenta maior permeabilidade à passagem do ar. Tal diferença é esperada, já que o filtro HEPA possui menor espessura e possui menos vazios. O filtro composto por nanofibras apresenta espessura de 0,20 mm e o de poliéster utilizado no presente trabalho, 41,4 mm. Além da espessura ser um fator que influencia o cálculo da permeabilidade, o filtro HEPA é menos poroso que o filtro de poliéster, impactando diretamente na habilidade do ar permear por entre esses espaços.

Portanto, já que o incremento da queda de pressão do filtro está associado a um incremento de gasto energético do equipamento, se a presença das nanopartículas não influencia nessa propriedade, então é indiferente utilizar o filtro branco ou o filtro impregnado com as CuNP. Assim, para uma possível aplicação do produto final, o mesmo poderá ter uma maior aceitação por conta disso.

2.4.3 Teste do desprendimento das CuNP ao filtro

O teste para verificar o desprendimento das CuNP aos filtros de ar condicionado foi feito para verificar a quantidade de partículas que são desprendidas do filtro impregnado quando o mesmo é submetido a uma corrente de ar. Esse desprendimento ocorre quando a força de arraste é maior que a força de adesão da partícula ao filtro.

Observou-se que visualmente a amostra apresentava desprendimento das partículas pois, os filtros impregnados foram armazenados em sacos herméticos e foi possível observar que o desprendimento era maior no filtro sem tratamento químico. Na Figura 16 apresenta-se o aspecto visual do filtro impregnado com e sem tratamento químico, respectivamente.

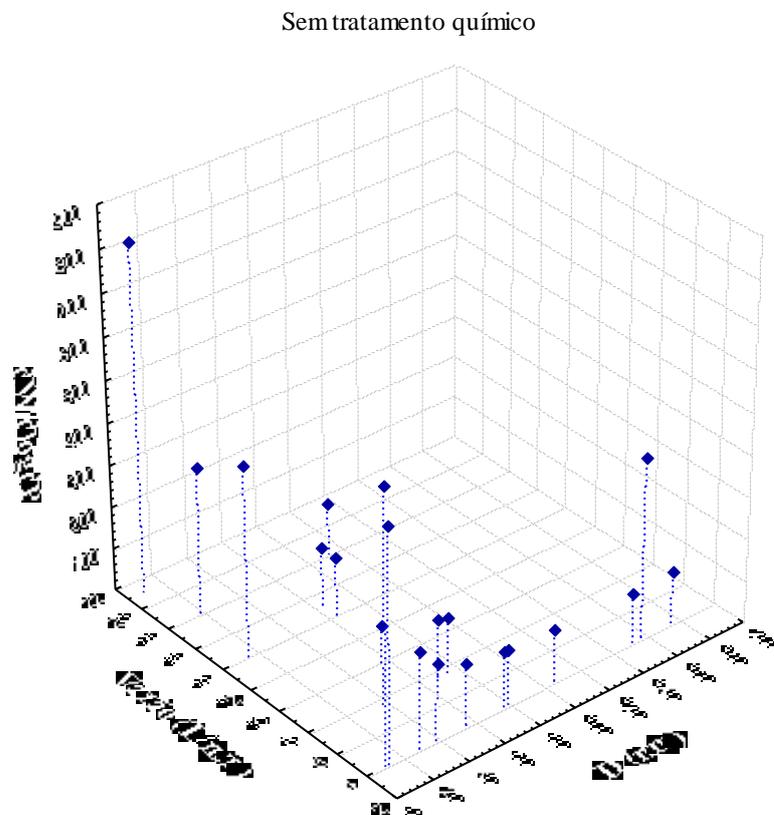
Figura 16 - Aspecto visual do desprendimento das partículas no filtro impregnado com e sem tratamento químico.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

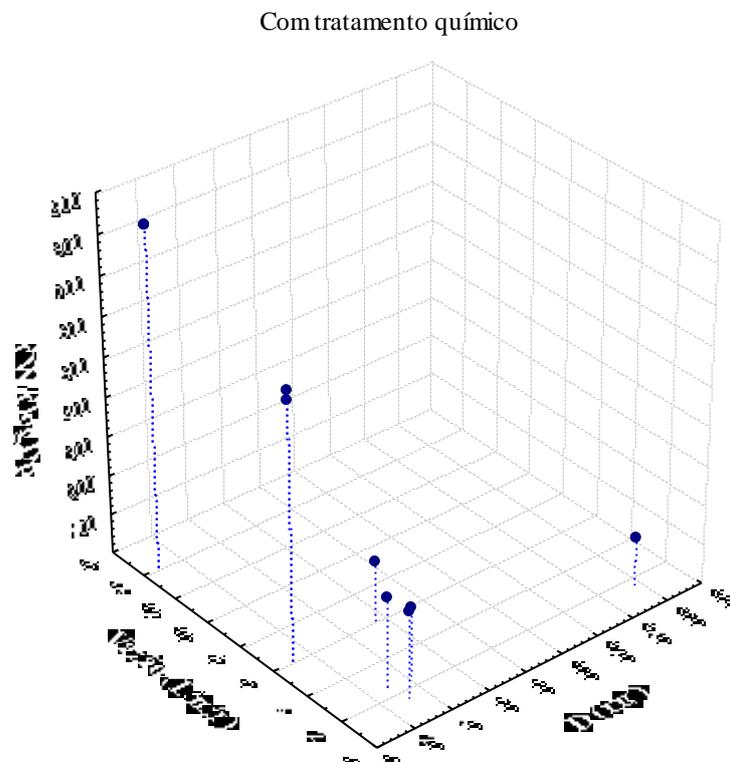
Observou-se que o filtro submetido ao tratamento químico visualmente não desprende uma quantidade tão elevada de CuNP quanto sem tratamento químico. O desprendimento das partículas do filtro sem tratamento químico evidencia a baixa atração entre a ligação entre a nanopartícula de cobre com as fibras do filtro de poliéster. Devido à falta de trabalho na literatura que aborda tal assunto, acredita-se que justificativas para a efetividade do tratamento químico nesse processo incluem, primeiramente por uma possível reação entre a estrutura molecular do poliéster com o ácido clorídrico, que permite sítios ativos para a ligação entre a fibra e o cobre. Em estudos futuros sugere-se análises que permitam verificar as ligações entre o filtro e as nanopartículas, como em FTIR. Levando em consideração a estrutura química do poliéster (Figura 11), uma possível reação que ocorre neste processo é a quebra das duplas ligações do carbono com oxigênio e, posteriormente, os átomos de cobre ligam-se a este oxigênio. Por este motivo também pode ter ocorrido a mudança de coloração do filtro quando comparado ao filtro sem tratamento químico. Por fim, acredita-se que a carga elétrica das fibras de poliéster após o tratamento químico seja modificada de modo que as cargas das nanopartículas de cobre sejam fortemente atraídas pela fibra, diminuindo assim o efeito de desprendimento. Esses resultados são promissores uma vez que o desprendimento não é desejável. Para poder afirmar quais dos fenômenos que ocorrem entre a fibra do filtro e as nanopartículas, seriam necessárias outras análises mais específicas em tal assunto. Conforme mencionado no tópico 2.2.5.2, realizou-se a contagem das partículas desprendidas do meio filtrante. O intervalo de varredura de tamanho de partícula foi entre 7,37 e 299,6 nm para garantir que as partículas sintetizadas no presente trabalho fossem detectadas. Na Figura 17 apresenta-se o perfil de desprendimento das partículas do filtro sem tratamento químico e na Figura 18 para o filtro com tratamento químico.

Figura 17 – Concentração em $dW/d\log D_p$ do desprendimento de partícula (diâmetro (D) em nm) para cada vazão testada para o filtro sem tratamento químico. Leituras após o filtro.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Figura 18 - Concentração em $dW/d\log D_p$ do desprendimento de partícula (diâmetro (D) em nm) para cada vazão testada para o filtro com tratamento químico. Leituras após o filtro.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

A tabela com a relação do desprendimento total do filtro sem tratamento químico está apresentada na Tabela 4, enquanto para o filtro sem tratamento químico, na Tabela 5.

Tabela 4 – Média global (em $\#/cm^3$) do desprendimento de partícula para cada vazão para o filtro sem tratamento químico. Leituras feitas na saída do filtro e na entrada.

Vazão (L/min)*	Média global do desprendimento ($\#/cm^3$)*	
	Depois do filtro	Antes do filtro
4	12,60 ± 3,12	0,66 ± 1,15
7,5	2,43 ± 2,20	1,30 ± 1,13
11	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
14	3,12 ± 3,65	0,00 ± 0,00
15	0,74 ± 1,28	0,68 ± 1,18
18	2,51 ± 4,34	0,00 ± 0,00
18,4	0,00 ± 0,00	5,60 ± 6,50
21	4,29 ± 7,42	0,00 ± 0,00

*experimentos realizados com dois filtros diferentes

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Tabela 5 – Média global (em $\#/cm^3$) do desprendimento de partícula para cada vazão para o filtro com tratamento químico. Leituras feitas na saída do filtro e na entrada.

Vazão (L/min)*	Média global do desprendimento ($\#/cm^3$)*	
	Depois do filtro	Antes do filtro
1,5	1,79 ± 1,72	1,47 ± 1,30
2,5	6,41 ± 0,00	1,97 ± 0,00
6	3,37 ± 5,85	0,00 ± 0,00
6	4,30 ± 5,52	7,05 ± 7,28
9	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
9	2,99 ± 5,19	0,00 ± 0,00
14	6,86 ± 11,87	0,00 ± 0,00
14,5	0,00 ± 0,00	3,02 ± 2,87

*experimentos realizados com dois filtros diferentes

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Observou-se que as maiores concentrações de partículas desprendidas no filtro ocorrem em vazões mais altas. Além disso, a maior parte do tamanho de partícula desprendida está entre 0 e 180 nm, por conta da maior parte das partículas da suspensão estarem nessa faixa de tamanho, conforme apresentado nos tópicos anteriores. Com base nos dados apresentados na Figura 17, na Figura 18, na Tabela 4 e na Tabela 5, observou-se que o desprendimento de partículas no filtro é mais pronunciado no filtro sem tratamento químico, pois a detecção das partículas desprendidas ocorrem com maior frequência e com maior concentração que no filtro com tratamento químico. Quando se observa a média global do desprendimento, verifica-se que esse dado é irrisório quando comparado a concentração de nanopartículas aderidos ao meio filtrante. Foi verificado também que o equipamento faz algumas leituras de partículas antes do filtro, que podem ser justificadas pela presença de algum material particulado indesejado na linha. Por fim, quando observado a média e o desvio padrão da média global das partículas desprendidas, tais valores tornam-se irrisórios.

2.5 CONCLUSÃO

Com base no exposto, o presente trabalho apresentou a síntese das CuNP, cuja suspensão final corresponde a uma mistura de cobre metálico e óxido de cobre, com partículas de cristalito médio de 37 nm. Já o potencial zeta da suspensão apresentou valor de -32 mV, indicando uma suspensão relativamente estável. Por fim, verificou-se que a impregnação das CuNP aos filtros apresentou menor desprendimento para o filtro com tratamento químico e que a permeabilidade do filtro não foi afetada pela presença de nanopartículas. Tais resultados são importantes, uma vez que a presença de nanopartículas em filtros de ar condicionado pode conferir efeito biocida e as análises físicas são de grande importância para caso o filtro seja disponibilizado comercialmente.

REFERÊNCIAS

- ALIOFKHAZRAEI, M. **Handbook of nanoparticles**. [S.l: s.n.], 2015.
- ANANDHAVALLI, N.; MOL, B.; SIVASUBRAMANIAN, M.; *et al.* **Green Synthesis of Cupric Oxide Nanoparticles Using Water Extract of *Murrya koenigi* and its Photocatalytic Activity**. Asian Journal of Chemistry, v. 27, p. 2523-2526. DOI: 10.14233/ajchem.2015.17966.
- CHOWDHURY, M. N. K.; BEG, M. D. H.; KHAN, M. R., *et al.* **Synthesis of copper nanoparticles and their antimicrobial performances in natural fibres**, Materials Letters, v. 98, p. 26–29, 2013. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.02.024.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- KULKARNI, S. K. **Nanotechnology: Principles and Practices**. [S.l: s.n.], 2015.
- LIU, Q. M.; YASUNAMI, T.; KURUDA, K.; *et al.* **Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method**, Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), v. 22, n. 9, p. 2198–2203, 2012. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61449-0.
- MOTT, D.; GALKOWSKI, J.; WANG, L.; *et al.* **Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles**, Langmuir, v. 23, n. 10, p. 5740–5745, 2007. DOI: 10.1021/la0635092.
- REMIRO, P. de F. R., **Modificação de Meios filtrantes com Nanomateriais para Controle de Bioaerossóis**. 2018. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2018.
- SALUSSOGLIA, A. I. P., **Métodos para Caracterização de Meios Filtrantes contendo Nanofibra**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade

Federal de São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8321>. Acesso em: 05 de jul. de 2020.

SPURNY, K. R. **Advances in Aerosol Filtration**. Schmallenberg, Germany: Lewis Publishers, 1997.

UMER, A.; NAVEED, S.; RAMZAN, N. *et al.* **A Green Method for the Synthesis of Copper Nanoparticles Using L-ascorbic Acid**, *Revista Matéria*, v. 19, n. 3, p. 197–203, 2014.

ZHANG, J.; SALTZMAN, W. M. **Engineering Biodegradable Nanoparticles for Drug and Gene Delivery**. *Chemical Engineering Progress*, 109, 25-30, 2013.

3. CAPÍTULO 3 – EFEITO BACTERICIDA DA PRESENÇA DE CUNP IMPREGNADAS A FILTROS DE AR CONDICIONADO

3.1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional incentivou o crescimento vertical de cidades e, com isto, a ventilação natural foi substituída por ar condicionado em ambientes *indoor*. A poluição ambiental cresceu também nas últimas décadas com o crescimento de zonas industriais e o aumento da circulação de carros. Como consequência, a qualidade do ar foi afetada, impactando diretamente na qualidade de vida das pessoas. De acordo com uma pesquisa do Ministério da Saúde do governo Brasileiro, entre os períodos de 2006 e 2016 houve um aumento de 38.782 para 44.228 mortes em decorrência da poluição atmosférica, correspondendo a um aumento de 14 % em 10 anos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019).

A principal causa de infecções de vias aéreas inferior está relacionada com a má qualidade do ar, incluindo a presença de aerossóis, material particulado, fungos, ácaros, bactérias. Essas infecções incluem pneumonia, bronquiolite, bronquite aguda, gripe e tosse convulsa. De acordo com um estudo realizado em 2017 (GBD, 2018), por órgãos mundiais associados a Organização Mundial da Saúde, foram investigadas as principais causas dos óbitos mundiais. Esse estudo demonstrou que a morte por infecções de via aérea inferior, que está associada também a poluição atmosférica, ocupou o quarto lugar das principais causas dos óbitos do mundo, sendo essa responsável pela morte de aproximadamente 3 milhões de pessoas.

Atualmente, a pandemia atual provocada pelo SARS-CoV-2 intensifica tal preocupação com problemas respiratórios, uma vez que a COVID-19 é responsável pela síndrome respiratória aguda grave e o principal grupo de risco

são portadores de doenças crônicas e idosos. Assim, a redução de poluentes atmosféricos bem como a redução da concentração de contaminantes em ambientes internos é de extrema importância para o controle de doenças e para a melhoria da saúde humana (SIEGEL, 2016).

Por definição, a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2005) definiu PM_{10} e $PM_{2.5}$ as partículas de tamanhos de até 10 e 2.5 μm , respectivamente. Essa faixa de diâmetro deve ser analisada nos sistemas de filtração, já que o material particulado nessa faixa de diâmetro pode facilmente chegar ao trato respiratório.

Em 2018 a ABNT sancionou uma norma para aparelhos de ar condicionado em ambientes coletivos, normatizando parâmetros básicos para edifícios de uso público e coletivo a fim de minimizar riscos à saúde (ABNT, 2018). A limpeza e manutenção dos filtros de ar condicionado reduz significativamente os riscos de contaminação, formação e multiplicação de fungos, bactérias e ácaros, uma vez que os filtros de ar condicionados são responsáveis pela remoção de aerossóis e material particulado do ambiente (incluindo poeira, fumo, poluição industrial, ácaros, fungos e bactérias). Ainda assim, em ambientes residenciais ainda a manutenção e limpeza de filtros de ar condicionado é negligenciada por grande parte da população.

Nesse contexto, a filtração adequada do ar em ambientes internos e a Qualidade do Ar Interior (QAI) é um fator de qualidade de vida e uma questão de saúde pública. Em sistemas de filtração como em sistemas de ar condicionado, a remoção de poluentes externos pode variar conforme a velocidade de filtração (SIEGEL, 2016). Além disso, um dos grandes desafios para os fornecedores de ar condicionados é de desenvolver produtos cada vez mais eficientes e econômicos, aumentando a eficiência de coleta (retenção de partículas menores) com consumo energético cada vez menor. Para um determinado sistema de filtração, a deposição de partícula nas fibras do filtro e o aumento da torta pode impactar em uma maior eficiência de filtração, no entanto leva a um aumento da queda de pressão do filtro e a diminuição da velocidade de filtração (SIEGEL, 2016).

Uma maior queda de pressão no filtro pode impactar na diminuição velocidade de escoamento da tubulação, aumentando gastos de filtração. A queda de pressão dos filtros está relacionada com o próprio processo de fabricação dos mesmos, os quais podem diferir na composição da fibra (pode ser de celulose, polietileno, algodão, poliéster, fibra de vidro, etc) na espessura do filtro, disposição das fibras, na presença ou não de tratamento químico, físico, térmicos e outros. A utilização destes filtros varia de acordo com a necessidade do consumidor e do ambiente que o meio filtrante se encontra.

A nanotecnologia está em grande ascensão na ciência e nas engenharias de um modo geral devido às propriedades modificadas dos materiais nesta escala e também devido ao aumento da área superficial de contato. O material na escala nano (10^{-9} m) apresenta suas propriedades ópticas e eletrônicas modificadas quando comparadas com a forma usual do mesmo composto (HUSSIAN, 2020).

O cobre é um material conhecido principalmente devido a sua condutividade elétrica, mas também é explorado na agricultura uma vez que apresenta propriedades fungicidas. A síntese das nanopartículas de cobre pode ser feita de diversas formas, as quais diferem quanto ao uso de reagentes e obtenção de diferentes tamanhos de partícula (CHOWDHURY *et al.*, 2013; ZEEBARE; ZEEBARE, 2019; UMER *et al.*, 2014).

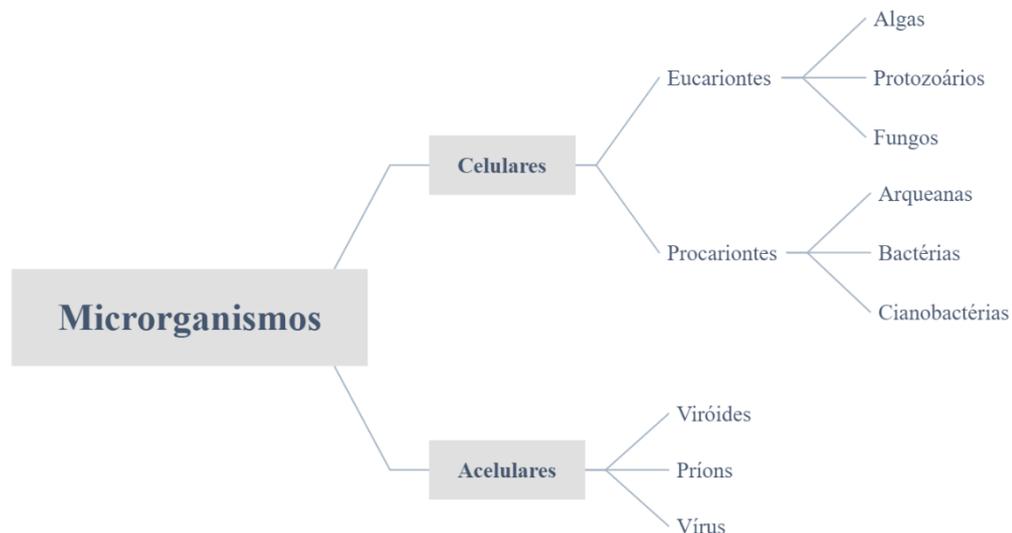
Neste contexto, com o intuito de melhorar a QAI reduzindo a quantidade de microrganismos presentes em *indoor rooms*, o presente trabalho procurou estudar o efeito combinado de nanopartículas de cobre impregnados em filtros de ar condicionado visando a redução de bactérias e fungos presentes em ambientes internos. Sendo assim, nos tópicos subsequentes objetivou-se estudar a parte microbiológica, a fim entender a estrutura dos microrganismos, para posteriormente tentar compreender o efeito tóxico das nanopartículas nos mesmos. Diversos autores já exploraram o efeito biocida de nanopartículas de cobre sobre fungos e bactérias, no entanto não é totalmente claro o mecanismo tóxico sobre estes microrganismos.

3.1.1 Microrganismos: Fungos e Bactérias

A grande classificação dos microrganismos consiste na presença ou não de células, sendo estes classificados em microrganismos acelulares e celulares. O microrganismo acelular mais conhecido é o vírus, o qual possui genes que são protegidos por uma capa proteica. Já os microrganismos celulares são divididos em eucariontes e procariontes. Os procariontes são microrganismos mais simples, compreendendo as bactérias. Os microrganismos eucariontes são mais complexos, os quais apresentam um núcleo verdadeiro e o RNA envolvido por uma membrana celular. Nesse último grupo estão inclusos fungos, protozoários e algas.

Na Figura 19 apresenta-se o diagrama esquemático dos microrganismos celulares e acelulares.

Figura 19 - Diagrama esquemático da divisão geral de microrganismos celulares e acelulares.



Fonte: Modificado de Burton e Engelkirk, 2005

Bactérias são organismos celulares, procariontes que se reproduzem através de divisão binária. Possuem células mais simples e menores que organismos

eucariontes, apresentando na membrana celular proteínas e fosfolipídios. Os fosfolipídios contêm glicerol, ácidos graxos, grupamentos fosfatos e um álcool.

Organismos eucariontes, como fungos, apresentam na sua célula uma estrutura mais complexa, contendo material genético, núcleo verdadeiro, retículo endoplasmático, aparelho de golgi e mitocôndrias. A parede celular dos eucariontes é mais complexa do que dos procariontes, contendo celulose, pectina, lignina, quitina e sais minerais (principalmente em algas) na composição. Fungos são considerados células filamentosas que possuem material genético revestido por uma membrana celular. A célula dos fungos (organismos eucariontes) podem ser até 10 vezes maiores que as células de organismos procariontes (BURTON; ENGELKIRK, 2005).

Bactérias são microrganismos vivos invisíveis ao olho nu que não são considerados somente patógenos, as bactérias também estão presentes na nossa flora intestinal, sendo responsáveis pela digestão. Algumas doenças infecciosas provocadas por bactérias são: tuberculose, cólera, tétano e difteria. A *S. aureus* é responsável por doenças como furúnculo, carbúnculo, pneumonia e septicemia, já a *E. coli* provoca infecções no trato urinário e apresenta tamanho aproximado de 1 μm de largura e de 2 a 3 μm de comprimento.

3.1.2 Bactérias Gram-positivas e Gram-negativas

A diferença entre bactérias gram-positivas e gram-negativas está principalmente na camada de peptidoglicano na parede celular. Bactérias gram-positivas apresentam uma espessa camada de peptidoglicano, presença de ácidos teicóico e lipoprotecóico nas paredes celulares. Já as gram-negativas possuem uma fina camada de peptidoglicano e presença de lipossacarídeos nas paredes celulares. As bactérias gram-negativas possuem múltiplas camadas, onde os componentes externos consistem em lipoproteína, membrana externa e lipossacarídeo. A membrana externa da gram-negativa consiste em uma dupla camada composta de fosfolipídeos, proteínas e lipopolissacarídeo.

Staphylococcus aureus e *Escherichia coli* são exemplos comuns de bactérias gram-positivas e gram-negativas, respectivamente (BURTON; ENGELKIRK, 2005).

3.1.3 Fungos

Fungos são microrganismos filamentosos, celulares e eucariontes. A principal característica do crescimento destes microrganismos são os filamentos (chamados de hifas). Os fungos apresentam parede celular contendo quitina e, podem ser úteis ao ser humano desde o seu consumo em alimentos (*Agaricus campestris* e *Lentinus edodes* são fungos popularmente conhecidos como champignon e shitake, respectivamente) até mesmo provocar doenças como a meningite fúngica ou candidíase.

3.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito frente a bactérias gram-positivas e gram-negativas da presença de nanopartículas de cobre impregnadas às fibras ao filtro comercial de ar condicionado, conforme apresentado no Capítulo 2. Como objetivos específicos, cita-se:

- Testar o método de poços, o método de difusão e o método de contato para a verificação da inibição bacteriana das nanopartículas de cobre;
- Realizar um teste em ambiente real, utilizando um protótipo de um sistema de filtração para a verificação da inibição do crescimento microbiano na superfície do meio filtrante em um determinado ambiente;
- Comprovar a eficácia da impregnação das nanopartículas de cobre obtidas no presente trabalho frente a microrganismos.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese, impregnação das nanopartículas de cobre ao filtro comercial de ar condicionado e caracterização das CuNP foi realizada conforme apresentado no Capítulo 2, nos tópicos 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.3, respectivamente. Para o presente Capítulo, utilizou-se os dados já apresentados no Capítulo 2 e para o presente tópico foram incluídas as análises microbiológicas através do teste de contato e as análises em ambiente real, que serão apresentadas nos tópicos subsequentes.

3.3.1 Método de Poços

Ágar Müller-Hinton foi preparado conforme as especificações do fabricante, autoclavado e distribuído em placas de Petri até preencher 1/3 da altura da placa. O cultivo das bactérias foi feito utilizando para bactérias gram-positivas a *Staphylococcus aureus* (ATCC 6535) e para gram-negativas a *Escherichia coli* (ATCC 8739). Tais bactérias foram utilizadas por serem mais comuns dentre análises microbiológicas. As bactérias foram cultivadas/semeadas em caldo Triptona Soja (TSB) durante 24 h. Passado o período de tempo, o caldo foi centrifugado a 5000 rpm por 5 min e o sobrenadante foi descartado. O sedimento foi ressuspensionado em Suspensão Salina Tampão Fosfato (PBS). A turvação do inóculo foi ajustada para a escala 0,5 de *McFarland* e aferido em espectrofotômetro no comprimento de onda de 600 nm para a obtenção de uma concentração bacteriana de 10^6 UFC.mL⁻¹.

Com *swab* esterilizado, os cultivos foram espalhados na superfície do meio de cultura e poços de 8 mm de diâmetro foram feitos com perfurador de metal esterilizado no ágar. Adicionou-se 25 µL da suspensão de nanopartículas (0,01 % *m/m*) de cobre em cada orifício a fim de verificar a formação do halo de inibição. As placas foram mantidas em incubadora a 30 °C durante 24 h.

3.3.2 Método de Difusão

A preparação, a distribuição nas placas do ágar Müller-Hinton e a preparação do cultivo bacteriano foram feitas conforme especificado no tópico 3.3.1. O cultivo das bactérias *S. aureus* e *E. coli* foram espalhadas com *swab* esterilizado sobre o meio de cultura. Amostras de 1,5 cm de diâmetro do filtro controle e dos impregnados com nanopartículas foram depositadas em contato com a suspensão bacteriana e o ágar para verificar a formação de halo de inibição. As placas foram incubadas a 30 °C durante 24 h e posteriormente foi verificado a presença do halo de inibição.

3.3.3 Método de Contato

Para as análises microbiológicas, preparou-se o meio de cultura *Tryptone Soya Agar* (TSA) seguindo as especificações do fabricante. Para a diluição do meio de cultura em água, a mistura foi aquecida em micro-ondas até a diluição completa dos grumos. O mesmo foi mantido em autoclave durante 15 min, mantidos em um banho a temperatura de 50 até ser distribuído em Placas de Petri descartáveis, preenchendo aproximadamente 1/3 da altura da placa com o meio de cultura. As placas contendo o Agar foram mantidas em geladeira até o uso. O cultivo bacteriano supracitado no tópico 3.3.1 foi preparado também para o método de contato tanto para *S. aureus* quanto para *E. coli*.

Essa metodologia consistiu em manter os filtros impregnados em contato com a suspensão bacteriana para verificar a diminuição da concentração bacteriana na suspensão (BORTOLASSI *et al.*, 2019). Os filtros (branco e impregnado com e sem tratamento químico) foram cortados em quadrados (1,5 x 1,5 cm) em triplicata, esterilizados em capela de fluxo laminar com luz UV e posteriormente em tubos *Falcon* previamente autoclavados. Para esses testes e para fins de controle, em um tubo *Falcon* manteve-se a suspensão bacteriana sem nenhum filtro, o qual foi chamado de controle ao longo do texto. Com auxílio de uma micropipeta, adicionou-se alíquotas de 2 mL da suspensão bacteriana aos

tubos *Falcon* contendo os filtros e levados à agitação em mesa *Shaker* a temperatura ambiente a 160 rpm durante 4 h. Cada tubo com a referida área de filtro foi feita em triplicata.

Após o período de agitação, foram retiradas alíquotas de 100 μL e diluídas em 900 μL de PBS para garantir que o inóculo fosse diluído 10^5 vezes. Distribuiu-se 25 μL das soluções nas diferentes concentrações de bactérias nas Placas de Petri (que foram divididas em 4 partes iguais) contendo o Ágar. Para o espalhamento do volume de bactérias, utilizou-se uma Alça de *Drigalski*. Posteriormente as placas foram levadas para incubadora e mantidas a 37 °C por 24 h. A contagem de unidades formadoras de colônia (UFC) foi feita através da contagem de colônias formadas após 24 h de incubação.

A porcentagem da redução bacteriana (R) foi calculada através da Equação (12).

$$R(\%) = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

Em que:

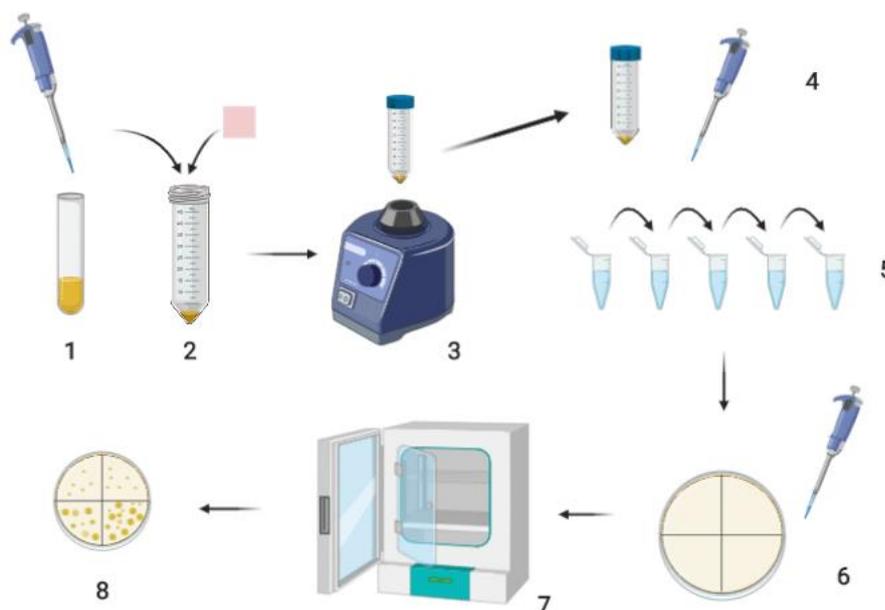
R: redução bacteriana, em %;

C_o : concentração bacteriana inicial (UFC.mL⁻¹);

C: concentração bacteriana após incubação (UFC.mL⁻¹).

Na Figura 20 apresenta-se o diagrama esquemático do procedimento experimental realizado para as análises microbiológicas através do método de contato.

Figura 20 - Diagrama esquemático do procedimento experimental das análises microbiológicas pelo método de contato.

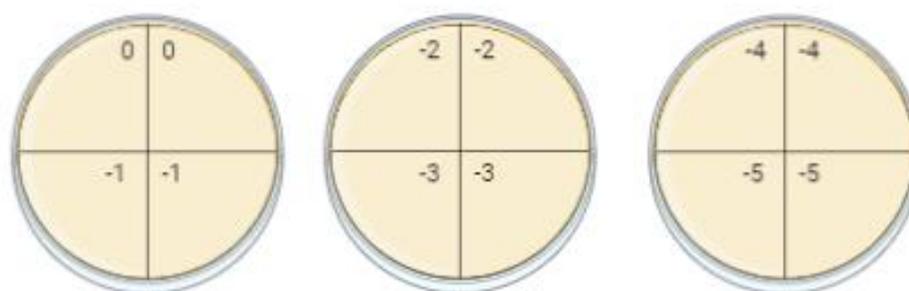


Fonte: Acervo Pessoal, 2020

No diagrama esquemático apresentado na Figura 20, (1) corresponde a suspensão bacteriana de 10^6 UFC.mL⁻¹, (2) ao tubo *Falcon* contendo 2 mL da suspensão bacteriana, onde adicionou-se 2,25 cm² do filtro. Após o sistema ser mantido sob agitação por 4 h em mesa *Shaker*, o filtro foi removido do contato com a suspensão, a suspensão foi homogeneizada (3). Com o auxílio de uma micropipeta (4), a suspensão iniciada foi diluída (5) até 10^5 vezes a suspensão inicial. As suspensões diluídas (5) e a solução concentrada (4) foram pipetadas (25 μ L) em uma placa de Petri (6) (em duplicata para cada concentração) e espalhadas com uma alça de *Drigalski*. As placas foram mantidas em incubadora (7) por 24 h e posteriormente foi feita a contagem das colônias formadas (8).

Na Figura 21 apresentam-se detalhes das placas de Petri onde foram semeadas as suspensões nas diferentes diluições.

Figura 21 - Ilustração esquemática das placas de Petri com as respectivas divisões das diluições cuja suspensão bacteriana foi semeada.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

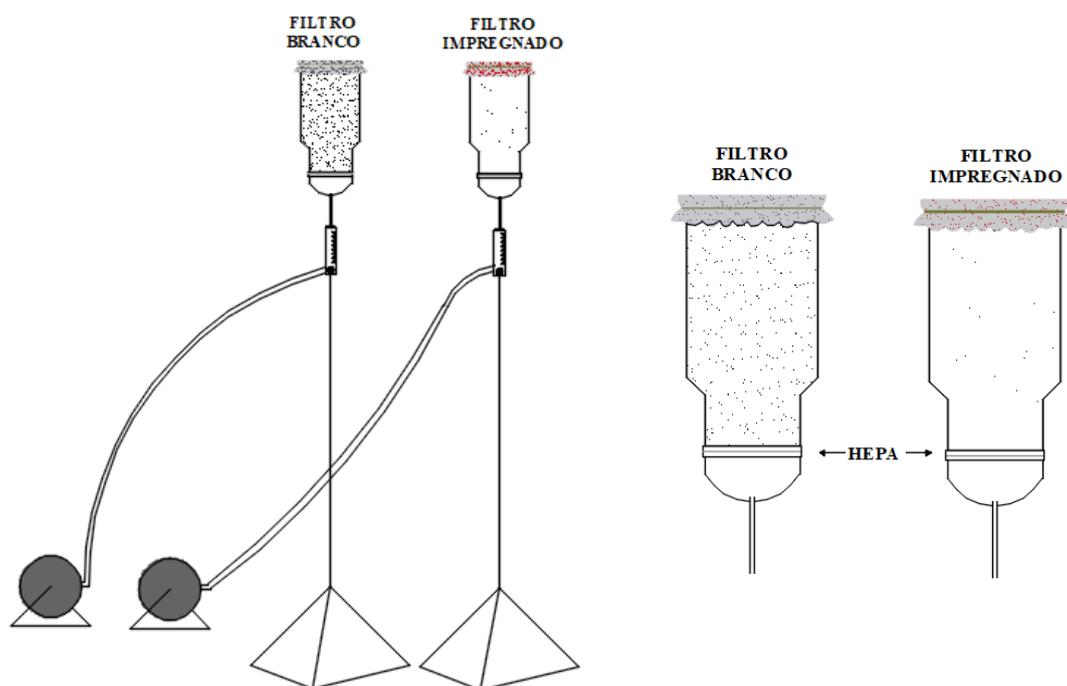
3.3.4 Análise em Ambiente Real

As análises em ambiente real foram realizadas a fim de verificar o efeito biocida em ambiente real provocado pela presença das CuNP no filtro impregnado, simulando um protótipo de filtração de ar condicionado. Conforme os resultados apresentados no Capítulo 2, verificou-se que o filtro mais adequado para as referidas análises seria o impregnado com nanopartículas de cobre com tratamento químico, uma vez que se observou menor desprendimento das partículas no referido meio filtrante.

O teste consiste em um sistema (CATRANIS *et al.*, 2006) cuja análise é feita através da comparação entre dois filtros dispostos em paralelo, o filtro controle e o impregnado. Esse sistema foi submetido ao ambiente de forma simultânea para que, idealmente, quantidades equivalentes de microrganismos presentes no ar sejam retidas tanto no filtro controle quanto no filtro impregnado. Posteriormente, os filtros foram removidos, foi adicionado um certo volume de PBS e os filtros imersos em PBS foram submetidos à agitação e a um banho ultrassônico, para garantir que houvesse a remoção dos microrganismos das fibras do filtro para o PBS. Posteriormente, os microrganismos diluídos na solução de PBS, foram semeados em Placas de Petri contendo Ágar TSA e SAB, mantidos em estufa e

quantificados quanto às unidades formadoras de colônia de cada filtro. A ilustração do equipamento utilizado é apresentada na Figura 22.

Figura 22 - Ilustração esquemática do sistema utilizado no teste em ambiente real e detalhes do componente da filtração.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Conforme ilustrado no diagrama esquemático supracitado, foram dispostos, simultaneamente, o filtro branco e o filtro impregnado no suporte. O fluxo de ar regulado teve por objetivo simular a respiração de um humano em repouso, para o qual utilizou-se a vazão de ar de 600 L/min (ROSA *et al.*, 2017).

A determinação dos locais de coleta seguiu o mesmo protocolo utilizado por ROSA *et al.*, (2017), cujo sistema foi inicialmente alocado dentro do banheiro. Os locais, a vazão de ar e os referidos locais e tempos de coleta estão compilados na Tabela 6.

Tabela 6 - Experimento, vazão utilizada, local da alocação do suporte e respectivo tempos de coleta para cada análise em ambiente real realizada.

Experimento	Vazão (L/min)	Local	Tempo de coleta
(1)	600	Banheiro do DEQ	1 h
(2)	600	Saída do banheiro do DEQ	6 h
(3)	600	Fundos do DMP	24 h

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

O protótipo de filtração alocado dentro do banheiro feminino do Departamento de Engenharia Química (DEQ) durante 1 h pode ser observado na Figura 23.

Figura 23 - Esquema da análise em ambiente real alocado dentro do banheiro do DEQ durante 1 h.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Na Figura 24 apresenta-se o esquema da segunda análise realizada em ambiente real durante 6 h.

Figura 24 - Esquema do ambiente real alocado na saída do banheiro (corredor do DEQ) durante 6 h de funcionamento.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Assim, o sistema foi realocado para os fundos do Departamento de Morfologia e Patologia (DMP), onde o local dispõe de um telhado que possui dimensões suficientes para proteger de chuva, uma vez que o sistema manteve-se funcionando durante 24 h. Na Figura 25 apresenta-se o esquema disposto nos fundos do DMP.

Figura 25 - Esquema da análise em ambiente real alocado nos fundos do Departamento de Morfologia e Patologia durante 24 h.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Após o tempo de coleta dos bioaerossóis presente no ar, o suporte contendo os filtros foi removido e levado a capela de fluxo laminar para posterior remoção, que foi feita com auxílio de utensílios esterilizados em autoclave e pinças flambadas para evitar quaisquer contaminações paralelas. Os filtros foram adicionados à *Erlenmeyers* contendo PBS.

Ao filtro branco e impregnado, utilizou-se um volume de 50 mL de PBS (tampão fosfato salino) para a diluição do material microbiológico coletado durante o experimento. Para os filtros HEPA, utilizou-se 10 mL da solução PBS. Estes volumes foram adicionados até que a solução embebedasse completamente o material poroso. Posteriormente, estes *Erlenmeyers* foram levados à agitação (60 rpm) a temperatura ambiente durante 30 min e, após, levados ao ultrassom para que ocorresse a diluição do material microbiológico presente nas fibras do filtro para a solução de PBS.

O procedimento experimental consistiu na preparação de uma solução de *Tryptone Soya Agar* (TSA - CM0131) e outra de *Sabouraud Dextrose Agar* (SAB - CM0041) de acordo com as especificações do fabricante. Distribuiu-se estes meios em placas de Petri descartáveis completando aproximadamente 1/3 da altura da placa e posteriormente estas placas foram mantidas sob refrigeração (4 °C) até o uso.

A solução foi transferida do *Erlenmeyers* para tubos de ensaios estéreis e foi feita a diluição de 100 µL da solução em 900 µL de PBS até garantir a diluição de 3 x a suspensão inicial. Após esta etapa, utilizou-se 100 µL de cada diluição e distribuiu-se nas placas de Petri com o auxílio de uma alça de *Drigalski* espalhou-se o volume por toda placa.

As placas contendo TSA foram incubadas em estufa a 37 °C até o crescimento de microrganismos. O meio de cultura e a temperatura utilizada favorecem o crescimento de bactérias.

Já as placas contendo SAB foram incubadas em estufas a 27 °C, cujas condições favorecem o crescimento de fungos. Após o período de incubação, observou-se as colônias formadas.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme apresentado no Capítulo 2, a suspensão de nanopartículas sintetizadas corresponde a uma mistura de cobre metálico (Cu^0) e óxido de cobre (Cu_2O), cujo difratograma está apresentado na Figura 7. Como já mencionado anteriormente, o tamanho do cristalito foi de $37,89 \pm 14,32$ nm a concentração de nanopartículas por cm^2 de filtro de $0,08 \text{ mg}_{\text{CuNP}}.\text{cm}^{-2}$. As análises microbiológicas foram realizadas com *E. coli* e *S. aureus* para o filtro branco, impregnados com e sem tratamento químico. Já o teste em ambiente real foi realizado com o filtro impregnado com tratamento químico, uma vez que na Figura 16 foi possível verificar que o desprendimento das nanopartículas foi acentuado para o filtro impregnado sem tratamento químico.

3.4.1 Método de Poços

Testou-se o método de poços para verificação da inativação de bactérias gram-negativas e gram-positivas. Esperava-se de tal metodologia que as nanopartículas depositadas nos poços gerasse de um halo de inibição. No entanto, tal metodologia não foi efetiva para as CuNP pois a placa não apresentou halo de inibição frente às bactérias no entorno do poço com nanopartículas. Isso provavelmente ocorreu porque, para a formação do halo de inibição, a substância deve ter afinidade com a água e apresentar propriedades difusivas, que é o caso, por exemplo, de óleos. Portanto, observou-se que o método de poços não foi o melhor método para verificação da efetividade bactericida das CuNP e testou-se o método de difusão.

3.4.2 Método de difusão

Realizou-se também o método de difusão com uma alíquota (1,5 cm de diâmetro) do filtro branco e impregnado com nanopartículas a fim de verificar a inibição de bactérias frente às CuNP. Verificou-se que, onde o filtro estava em contato com a suspensão bacteriana semeada no ágar, houve inibição bacteriana. No entanto, pelos mesmos motivos apresentados no método de poços, as nanopartículas não apresentam propriedades difusivas, limitando essa metodologia quanto ao halo de inibição. Outra grande limitação foi a elevada porosidade do meio filtrante, onde o meio filtrante não ficou totalmente em contato com a placa. Portanto, com base em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa da autora, optou-se por testar o método de contato. Em tal metodologia, o filtro impregnado com as nanopartículas de cobre fica imerso com a suspensão bacteriana sob agitação, para posteriormente semear tal suspensão no ágar e comparar o crescimento de colônia com o controle bacteriano e também a suspensão em contato com o filtro branco. Assim, a metodologia subsequente pode ser empregada, por exemplo, para meios filtrantes impregnados com nanopartículas, a qual não demanda a difusividade de tais partículas, diferentemente das metodologias apresentadas anteriormente.

3.4.3 Método de contato

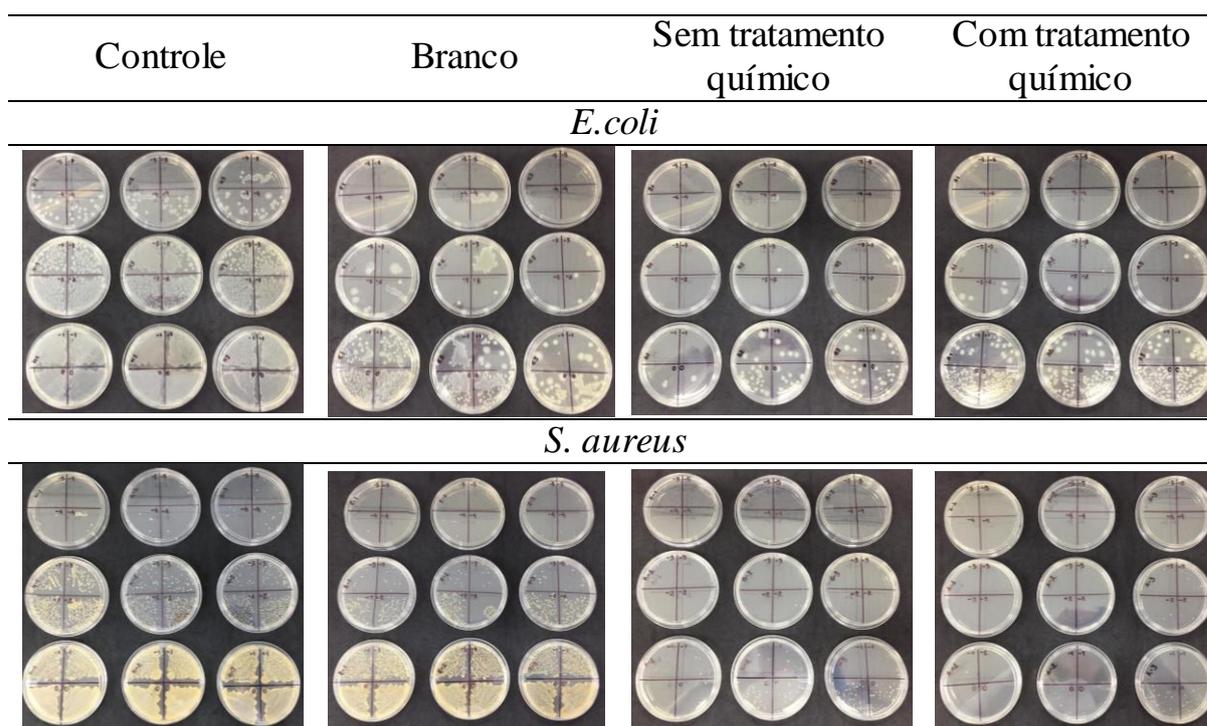
Os dados obtidos de crescimento bacteriano nessa metodologia para bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*E. coli*) estão apresentados na Tabela 7. Já na Figura 26 apresenta-se as imagens das placas semeadas com a suspensão bacteriana diluídas em PBS.

Tabela 7 - Resultado das análises microbiológicas das amostras para bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*E. coli*) e percentual de redução.

Amostra	UFC/mL	% Redução em relação ao controle	% Redução em relação ao filtro branco
<i>E. coli</i>			
Controle	$6,80 \cdot 10^6 \pm 1,07 \cdot 10^6$	0	-
Filtro branco	$2,63 \cdot 10^4 \pm 4,28 \cdot 10^4$	99,61	0
CuNP sem tratamento químico	520 ± 396	99,99	98,02
CuNP com tratamento químico	$3,67 \cdot 10^3 \pm 1,11 \cdot 10^3$	99,95	86,04
<i>S. aureus</i>			
Controle	$2,39 \cdot 10^6 \pm 8,08 \cdot 10^5$	0	-
Filtro branco	$5,40 \cdot 10^5 \pm 1,63 \cdot 10^5$	77,37	0
CuNP sem tratamento químico	826 ± 637	99,96	99,85
CuNP com tratamento químico	480 ± 435	99,98	99,91

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Figura 26 - Aspecto visual* das placas contendo suspensão bacteriana.

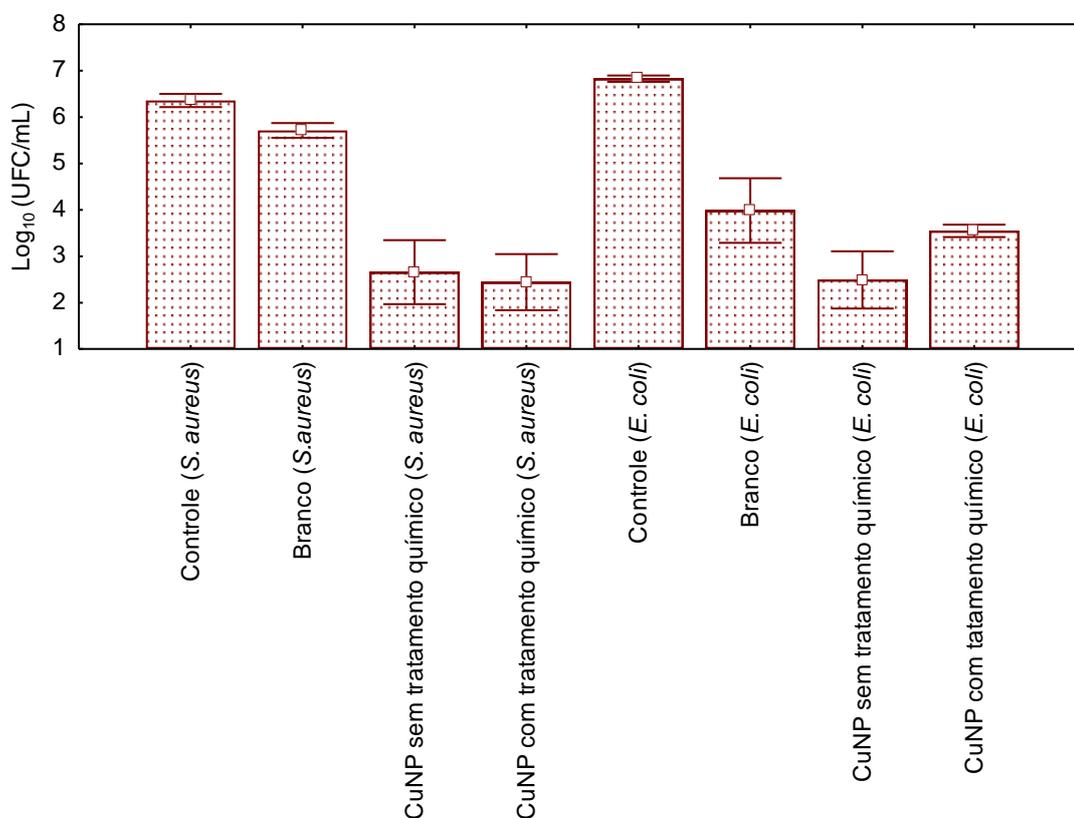


*diluições (da parte inferior ao topo) aumentam de 10^0 a 10^{-5} , ou seja, da suspensão pura até uma 10^5 mais diluída.

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Na Figura 27 apresenta-se a contagem de bactérias na forma de gráfico com o respectivo desvio padrão na escala logarítmica.

Figura 27 - Contagem de bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*E. coli*) para as amostras estudadas em escala logarítmica.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Através dos resultados supracitados, observou-se que a presença da mistura de nanopartículas de cobre e óxido de cobre nos filtros impregnados influenciaram na redução de bactérias presentes na suspensão bacteriana inicial. Por conta da escassez de número de trabalhos que façam impregnação de nanopartículas de cobre a meios filtrantes, a comparação dos resultados com a literatura acaba sendo limitada.

Observou-se que a redução bacteriana foi mais pronunciada em bactérias gram-positivas. O mecanismo tóxico e a interação entre nanopartícula-bactéria são ainda assuntos que os pesquisadores não têm total clareza de como acontece. Sabe-se, no entanto, que essa interação existe e que conforme apresentado no tópico 3.1.2, bactérias gram-positivas apresentam uma espessa camada de peptidoglicano, que no presente trabalho foi mais sensível às interações com as

nanopartículas sintetizadas (Cu e Cu₂O). Enquanto as gram-negativas, que apresentam uma fina camada de peptidoglicano e a presença de lipossacarídeos na parede celular foram mais resistentes. Outros autores que realizaram a impregnação de nanopartículas de cobre e prata em tecidos, verificaram o mesmo efeito do presente trabalho, onde o crescimento de bactérias foi menor para bactérias gram-negativas. Tais autores justificam esse efeito devido a interação entre os cátions (Cu⁺) e os grupos fósforo presente na camada externa de fosfolípídeos da membrana celular. Assim, a concentração de cátions que passa pela membrana acaba sendo menor em bactérias gram-negativas. Já bactérias gram-positivas não apresentam a camada externa para interagir com o cátion, apresentam apenas uma camada espessa de peptidoglicano e acabam sendo alvo de maior efeito microbiano frente a nanopartículas metálicas (HONG *et al.*, 2018).

Esse mecanismo tóxico das nanopartículas frente às bactérias já foi investigado por autores, uma vez que o cobre foi o primeiro metal sólido com efeito antimicrobiano registrado na Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (MATHEWS *et al.*, 2013). Bogdanovi e colaboradores investigaram o efeito das nanopartículas de cobre frente a *E. coli*, *S. aureus* e *C. albicans* e observaram que o efeito de tais fora mais pronunciado frente a *E. coli*, com aproximadamente 99,9 % de redução com apenas 2 h de contato (BOGDANOVI *et al.*, 2014). A investigação do efeito tóxico sobre *E. coli* é de que os íons de cobre Cu⁺ conseguem permear a bicamada lipídica da bactéria, gerando espécies reativas de oxigênio, levando a uma peroxidação lipídica e oxidação de proteínas (BOGDANOVI *et al.*, 2014). Outros autores consideraram que o efeito tóxico do mesmo metal sobre bactérias ocorre devido a uma superfície ativa e vulnerável a reações de oxirredução sob condição ambiente, além de também da liberação de íons de cobre serem tóxicos para as células (MATHEWS *et al.*, 2013). Os mesmos autores observaram um potencial de redução para íons de cobre de -0,52 e 0,35 V para Cu/Cu⁺ e Cu/Cu²⁺, respectivamente, onde tais potenciais de redução se encontram na faixa de potenciais de redução biológica, fazendo com que o metal

possa perturbar nas reações de redox celulares ou ainda catalisar reações na superfície celular.

Nesse contexto, as partículas impregnadas ao filtro estão na forma de óxido cuproso (Cu_2O), onde o cobre está na sua forma monovalente. De acordo com HASHIMOTO e colaboradores (2017), essa forma do material ainda é pouco explorada, uma vez que grande parte dos trabalhos mencionam a forma divalente do mesmo material (CuO). A forma monovalente do mesmo metal se mostrou mais efetiva contra vírus e bactérias do que o material na forma metálica (Cu) e na forma divalente (CuO) (HASHIMOTO *et al.*, 2017). Os mesmos autores realizaram um estudo frente a bactérias e vírus e verificaram que o cobre na forma divalente, quando em contato com o vírus da influenza, reduziu dramaticamente a infecção, enquanto o cobre na forma monovalente não apresentou resultados satisfatórios em 30 min. Esses dados corroboram com estudos de WARNES *et al.*, (2015), os quais sugerem que a inativação de microrganismos ocorre pela liberação de íons e pela geração de espécies reativas de oxigênio. Os mesmos autores sugerem que a inativação por íons de Cu (II) afeta a destruição do microrganismo a curto prazo, enquanto íons Cu (I) a longo prazo (WARNES *et al.*, 2015).

Já outros autores utilizaram a técnica de microscopia de epifluorescência para a verificação da estrutura celular e verificaram que o efeito da presença do cobre interrompe a cadeia respiratória, levando a morte celular (WEAVER *et al.*, 2010). Assim, no trabalho supracitado, os autores não observaram danos significativos na membrana celular, em contraste, concluíram que o contato do cobre com *S. aureus* possivelmente leva a uma perturbação na cadeia respiratória e/ou dano do DNA genômico (WEAVER *et al.*, 2010).

Conforme o exposto, observou-se que a impregnação de CuNP em filtros de ar condicionado pode ser uma alternativa promissora para o mercado, uma vez que a presença deste metal é capaz de reduzir significativamente a presença de patógenos em ambientes internos, além de prolongar o tempo de uso destes filtros

devido à diminuição do risco de contaminação. O uso do cobre já vem sendo investigado por diversos autores na composição de superfícies, sendo um metal responsável pela redução de patógenos, atuando até mesmo na inativação de vírus (WARNES *et al.*, 2015; HASHIMOTO *et al.*, 2017), no entanto o número de trabalhos que façam menção de modificação de meios filtrantes com nanopartículas de cobre e análise bactericida e/ou virucida ainda é escasso. Por isso vale ressaltar o impacto tecnológico e inovador do presente projeto de pesquisa, cujas propostas de escalonamento, aplicação industrial e depósito de patente pretendem ser estudados no projeto de doutorado da autora.

A fim de confirmar os resultados apresentados nessa seção, procurou-se simular uma filtração de um ambiente real, no qual é possível encontrar diversas espécies de microrganismos, enquanto nos experimentos realizados até o momento, o ambiente é controlado e apresenta-se o crescimento apenas de bactérias gram-positivas e gram-negativas. Assim, no tópico a seguir é apresentado o sistema de filtração em ambiente real realizado no presente trabalho.

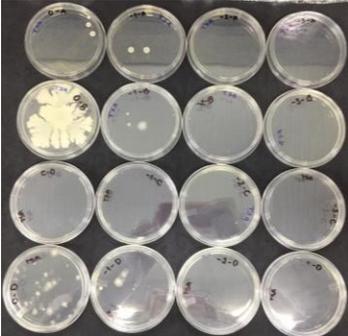
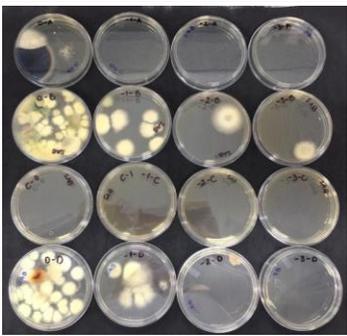
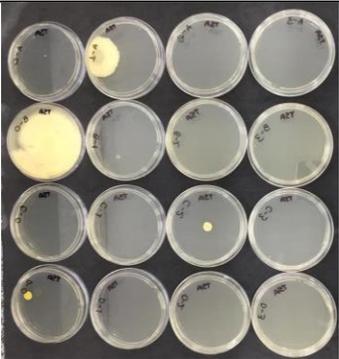
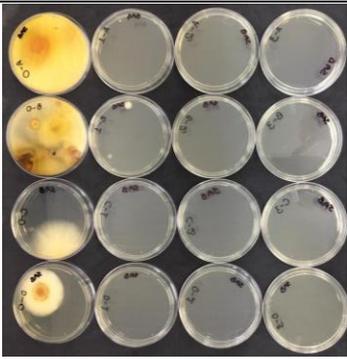
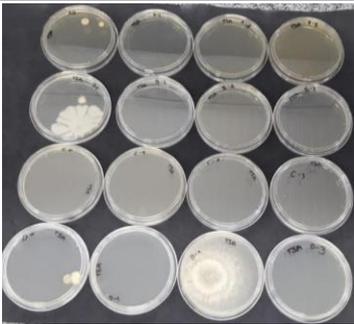
3.4.4 Análise em ambiente real

Após a análise realizada durante 1 h dentro do banheiro do DEQ, verificou-se que havia a necessidade de um local com maior concentração de microrganismos ou com maior fluxo de pessoas. Isso porque os microrganismos, por gravidade, tendem a se depositar no chão quando não há fluxo de pessoas no local. Determinou-se assim, que o sistema seria alocado na saída do mesmo banheiro e que o tempo de coleta seria por um tempo maior (mudou-se de dentro para fora do banheiro devido a poluição sonora provocado pelas bombas de vácuo, que iria atrapalhar caso fosse mantida por muito tempo dentro do local). Após 6 h de coleta, o tempo ainda não foi suficiente para o crescimento significativo de colônias de fungos e bactérias, conforme apresentado na Figura 28. Por fim, tornou-se necessário também um ambiente externo de coleta, uma vez que o ar

coletado e filtrado pelo ar condicionado corresponde a um ambiente externo. Assim, o local de coleta escolhido foi aos fundos do Departamento de Morfologia e Patologia da Universidade Federal de São Carlos, que consiste em um ambiente aberto com um telhado longo o suficiente para que não molhasse o experimento em caso de chuva. Além disso, como foi necessário manter duas bombas ligadas durante a noite, e o local apresentava acesso restrito, que foi importante para a segurança das bombas.

Os testes em ambiente real foram realizados conforme apresentado no tópico 3.3.4. Em cada local de coleta estudado, realizou-se as análises microbiológicas, as quais estão apresentadas na Figura 28.

Figura 28 – Placas com o crescimento dos microrganismos presentes no ambiente real coletados.

Tempo de incubação	TSA*	SAB*
1 h dentro do banheiro do Departamento de Engenharia Química		
Após 5 dias		
	(I)	(II)
6 h na saída do banheiro do Departamento de Engenharia Química		
Após 7 dias		
	(III)	(IV)
24 h nos fundos do Departamento de Morfologia e Patologia		
Após 6 dias		
	(V)	(VI)

*as placas superiores à inferiores correspondem as amostras de filtro: (A) filtro branco; (B) filtro HEPA do filtro branco; (C) filtro impregnado com CuNP; (D) filtro HEPA do filtro impregnado com CuNP, respectivamente.

*As placas da esquerda para a direita correspondem às diluições 10^0 , 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , respectivamente.

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Conforme os resultados expostos na Figura 28, grande limitação dessa análise é por conta do crescimento descontrolado de diversas espécies de microrganismos. Observou-se o crescimento de espécies diferentes de fungos e também de bactérias, limitando a quantificação do crescimento de tais microrganismos. Por isso, apresenta-se tais resultados qualitativamente, a fim de verificar que, de fato, a presença das nanopartículas de cobre impregnadas ao filtro apresentou efeito contra microrganismos presentes no ambiente.

Com base nos resultados apresentados na Figura 28, observou-se que, quando comparando os filtros principais (branco e impregnado), houve uma diminuição no crescimento de microrganismos, com exceção das amostras nas diluições de 10^{-2} de 6h da saída do banheiro (Figura 28 (III)) e 10^{-3} após 24 h nos fundos do DMP (Figura 28 (VI)), que podem ter ocorrido devido às próprias diluições, contaminações ou erros de manuseio, principalmente devida à baixa concentração de microrganismos presentes nas amostras coletadas no ambiente.

Quando se observa a Figura 28, observou-se que o tempo de 24 h de coleta adotado na metodologia ainda não foi suficiente para obter o crescimento recomendado de microrganismos para ser estatisticamente significativo, já que o adequado é que a contagem do crescimento microbiano esteja entre 25 e 250 ou entre 30 e 300 UFC (COLLINS; LYNE'S, 2004). Além disso, observou-se que houve um crescimento de diferentes espécies de microrganismos, indicado pela diferença entre a morfologia colonial das colônias formadas. Fungos, indicados pelo crescimento filamentosos (hifas), e bactérias, pelo crescimento colonial comumente de formato esférico. Ainda assim, foi possível detectar uma diminuição no crescimento de microrganismos entre o filtro branco e o filtro impregnado, que corrobora com os resultados já explorados anteriormente, os quais se referem a toxicidade das nanopartículas de cobre presentes em filtros de ar condicionado frente a bactérias (tópico 3.4.1).

Observou-se também, conforme os resultados apresentados na Figura 28, que o crescimento de colônia de fungos nos ambientes coletados foram mais pronunciados do que o crescimento de colônias de bactérias. De acordo com QIAN *et al.* (2012), esporos de fungos apresentam diâmetro maior que 10 μm , enquanto bactérias apresentaram diâmetro aerodinâmico entre 3 e 5 μm . Portanto, conforme a ficha técnica do filtro apresentado no Anexo 1, a retenção de fungos nas fibras do filtro deve ser maior do que de esporos de bactérias por conta do tamanho. Os mesmos autores constataram que, em um ambiente interno com pessoas, a emissão de bactérias é maior do que a emissão de fungos, isso porque possuímos no nosso corpo grande quantidade de bactérias (QIAN *et al.*, 2012). Com isso se reitera a importância do desenvolvimento de novas tecnologias a fim de minimizar a transmissão e contaminação de doenças infecciosas em *indoor rooms*, principalmente ambientes públicos. Verificou-se que a redução do crescimento de fungos foi bastante pronunciada no presente trabalho, indicando que a presença das CuNP em superfícies de meios filtrantes pode ajudar na redução do crescimento desses microrganismos.

Tais resultados se mostram promissores, uma vez que a presença de nanopartículas de cobre nos filtros de ar condicionado apresentou efeito tóxico frente a fungos e bactérias, uma vez que a contaminação de ambientes internos por patógenos é um problema que pode intensificar ou agravar problemas respiratórios. Assim, a simples impregnação de nanopartículas de cobre pode diminuir consideravelmente a presença de patógenos no filtro, podendo contribuir com a melhoria da qualidade do ar interno (QAI) de ambientes. Por fim, o uso dessa tecnologia pode ajudar na redução de infecções nosocomiais, a redução da contaminação em transportes públicos e em sistemas de aviação, por exemplo.

3.5 CONCLUSÃO

Conforme apresentado no presente capítulo, obteve-se que a suspensão de CuNP obtidas no presente trabalho não foi efetiva no método de poços e no de difusão por conta das propriedades dessas nanopartículas. Além disso, verificou-se que a impregnação das CuNP ao meio filtrante foi responsável pela redução de até 99,99 % de bactérias pelo método de contato e que essa redução foi mais pronunciada em bactérias gram-positivas. As análises realizadas em ambiente real corroboraram com as análises do método de contato, indicando que a presença das CuNP às fibras foi responsável também pela redução da concentração de fungos, indicando que a impregnação de CuNP à filtros comerciais podem ajudar no combate de microrganismos na superfície das fibras, já que esses são locais que favorecem reações químicas e crescimento microbiológico. Com isso, o impacto social do desenvolvimento da presente pesquisa é grande, uma vez que a aplicação de filtros modificados com nanopartículas em sistemas de filtração de transporte público, em sistemas de aviação e até mesmo em hospitais a fim de se evitar contaminações nosocomiais.

REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Ar Condicionado – Instalação e Manutenção – Coletânea de Normas**. Disponível em: <http://www.abnt.org.br/noticias/5761-ar-condicionado-instalacao-e-manutencao-coletanea-de-normas>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2020.

BOGDANOVI, U.; LAZI, V.; VODNIK, V., *et al.* **Copper Nanoparticles With High Antimicrobial Activity**, *Materials Letters*, v. 128, p. 75–78, 2014.

BORTOLASSI, A. C. C.; NAGARAJAN, S.; DE ARAÚJO LIMA, B.; *et al.* **Efficient Nanoparticles Removal And Bactericidal Action Of Electrospun Nanofibers Membranes For Air Filtration**, *Materials Science and Engineering C*, v. 102, n. April, p. 718–729, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2019.04.094.

BURTON, G. R. W.; ENGELKIRK, P. G. E. **Microbiologia: para as ciências da saúde**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2005.

CATRANIS, C. M.; ANAGNOST, S. E.; ZHANG, L.; *et al.* **A New Sub-Sampling Method For Analysis Of Air Samples Collected With The Andersen Single-Stage Sampler**, *Aerobiologia*, v. 22, n. 3, p. 177–184, 2006. DOI: 10.1007/s10453-006-9030-2.

CHOWDHURY, M. N. K.; BEG, M. D. H.; KHAN, M. R.; *et al.* **Synthesis Of Copper Nanoparticles And Their Antimicrobial Performances In Natural Fibres**, *Materials Letters*, v. 98, p. 26–29, 2013. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.02.024.

COLLINS, C. H.; LYNE, P. M.; GRANGE, J. M.; FALKINHAM III, J. O. **Microbiological Methods**. 8th ed. Euston Road: London NW1 3BH, 2004.

GLOBAL BURDEN OF DISEASE STUDY. Causes of Death Collaborators. **Global, regional, and national age-sex-specific mortality for 282 causes of death in 195 countries and territories, 1980–2017: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2017**. *The Lancet*: 10 Nov 2018; v. 392, p. 1736-1788, 2018.

HASHIMOTO, K.; SUNADA, K.; MIYAUCHI, M. *et al.*, **Method for**

Inactivating a Virus. Depositante: The University of Tokyo. Tokyo (JP); Kanagawa Academy of Science and Technology. Kanagawa (JP). US 9,572,347 B2. Depósito: Dec. 22, 2010. Concessão: Feb. 21, 2017.

HONG, H. R.; KIM, J.; PARK, C. H. **Facile Fabrication of Multifunctional Fabrics: use of Copper and Silver Nanoparticles for Antibacterial, Superhydrophobic, Conductive Fabrics.** RSC. Adv., 8, 41782-41794, 2018.

HUSSIAN, C. M. **Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications**, 1st Ed. Institute of Technology: Newark, United States, 2020.

JAVADHESARI, S. M.; ALIPOUR S.; MOHAMMADNEJAD, S.; *et al.* **Antibacterial Activity Of Ultra-Small Copper Oxide (II) Nanoparticles Synthesized By Mechanochemical Processing Against *S. aureus* and *E. coli*,** Materials Science and Engineering C, v. 105, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110011.

KHAN, A.; RASHID, A.; YOUNAS, R.; *et al.* **A Chemical Reduction Approach To The Synthesis Of Copper Nanoparticles,** International Nano Letters, v. 6, n. 1, p. 21–26, 2016. DOI: 10.1007/s40089-015-0163-6.

LIU, Q. M.; YASUNAMI, T.; KURUDA, K.; *et al.* **Preparation Of Cu Nanoparticles With Ascorbic Acid By Aqueous Solution Reduction Method,** Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), v. 22, n. 9, p. 2198–2203, 2012. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61449-0.

MATHEWS, S.; HANS, M.; MÜCKLICH, F.; *et al.* **Contact Killing Of Bacteria On Copper Is Suppressed If Bacterial-Metal Contact Is Prevented And Is Induced On Iron By Copper Ions,** Applied and Environmental Microbiology, v. 79, n. 8, p. 2605–2611, 2013. DOI: 10.1128/AEM.03608-12.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, **Mortes devido à poluição aumentam 14 % em dez anos no Brasil.** 2019. Disponível em:

<https://www.saude.gov.br/noticias/agencia-saude/45500-mortes-devido-a-poluicao-aumentam-14-em-dez-anos-no-brasil>. Acesso em: 14 de julho de 2020.

QIAN, J.; HOSPODSKY, D.; YAMAMOTO, N.; *et al.*, **Size-resolved emission rates of airborne bacteria and fungi in an occupied classroom**, *Indoor Air*, v. 22, n. 4, p. 339-351, 2012.

ROSA, P. de F.; AGUIAR, M. L.; BERNARDO, A.. **Modification of Cotton Fabrics with Silver Nanoparticles for Use in Conditioner Air to Minimize the Bioaerosol Concentration in Indoor Environments**, *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 228, n. 7, 2017. DOI: 10.1007/s11270-017-3429-y.

SIEGEL, J. A. **Primary And Secondary Consequences Of Indoor Air Cleaners**. *Indoor Air*, v. 26, n. 1, p. 88–96, 2016.

HASHIMOTO, K.; SUNADA, K.; MIYAUCHI, M. *et al.*, **Method for Inactivating a Virus**. Depositante: The University of Tokyo. Tokyo (JP); Kanagawa Academy of Science and Technology. Kanagawa (JP). US 9,572,347 B2. Depósito: Dec. 22, 2010. Concessão: Feb. 21, 2017.

UMER, A.; NAVEED, S.; RAMZAN, N. **A Green Method For The Synthesis**, p. 197–203, 2014.

WARNES, S. L.; LITTLE, Z. R.; KEEVIL, C. W. **Human Coronavirus 229E Remains Infectious On Common Touch Surface Materials**. *mBio*, v. 6, n. 6, 2015.

WEAVER, L.; NOYCE, J. O.; MICHELS, H. T.; *et al.* **Potential action of copper surfaces on meticillin-resistant *Staphylococcus aureus***. *Journal of Applied Microbiology*. [S.l: s.n.], 2010.

ZEEBAREE, S. Y. S.; ZEEBAREE, A. Y. S. **Synthesis of copper nanoparticles as oxidising catalysts for multi-component reactions for synthesis of 1,3,4- thiadiazole derivatives at ambient temperature**, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 13, n. June, p. 100155, 2019. DOI: 10.1016/j.scp.2019.100155. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100155>.

4. CAPÍTULO 4 – MODIFICAÇÃO DE MEIOS FILTRANTES COM EFEITO BIOCIDA UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE COBRE SINTETIZADAS ATRAVÉS DE UMA ROTA “VERDE”

4.1 INTRODUÇÃO

Com o aumento acelerado da população mundial, desenvolvimento de indústrias e aumento na circulação de carros nas últimas décadas, a qualidade do ar foi comprometida pela elevada emissão de material particulado. A nova geração, que compreende os anos de 1990 até o presente momento, tem enfrentado diversos problemas de saúde associados à problemas respiratórios, uma vez que infecções respiratórias de trato inferior ocupam, desde 1990, as principais causas de óbitos mundiais (GLOBAL BURDEN OF DISEASE, 2018). Essas infecções podem ser desencadeadas ou agravadas pela má qualidade do ar, incluindo doenças como bronquite, asma e tosse convulsa.

A pandemia provocada pelo novo coronavírus (SARS-CoV-2) reforça a importância da saúde pulmonar. Os grupos de risco da doença (COVID-19) correspondem a pacientes idosos e portadores de doenças crônicas (diabetes, hipertensão, asma). Esse vírus provoca síndrome respiratória aguda grave, já que a estrutura viral apresenta afinidade com células pulmonares para sua replicação, e pacientes com pré-disposição podem necessitar de respiradores artificiais para o combate à doença. De acordo com os relatórios diários da Organização Mundial da Saúde (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2020) relativos à doença, no final de julho a COVID-19 provocou mais de 650 mil mortes dentre 16 milhões de casos. Uma vez que essa doença é transmitida por emissão de gotículas através da fala, tosse, espirro de pessoas contaminadas, diversos órgãos mundiais impuseram a obrigatoriedade da máscara, a fim de conter a disseminação do vírus.

No entanto, foi comprovado que em aerossóis (partículas $< 5 \mu\text{m}$), o vírus pode se manter reativo durante até 3 horas (NEELTJE *et al.*, 2020).

Uma vez que os filtros de ar condicionado são a principal barreira física contra poluentes atmosféricos, esporos de microrganismos, uma medida preventiva para a contaminação de ambientes internos por microrganismos é justamente evitar que haja a multiplicação desses microrganismos nos filtros. Assim, a impregnação de nanopartículas às fibras do filtro permite a utilização menor de massa de um determinado material quando comparado a forma *bulk* por conta da elevada área superficial. O cobre é um metal amplamente conhecido por sua condutividade elétrica, utilizado em fios de transmissão elétrica, e que também tem sido amplamente explorado por apresentar efeito bactericida (BOGDANOVI *et al.*, 2014) e até mesmo virucida (WARNES; LITTLE; KEEVIL, 2015).

4.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar e impregnar nanopartículas de cobre a filtros comerciais de ar condicionado a fim de verificar o efeito biocida dos filtros modificados frente a bactérias gram-positivas e bactérias gram-negativas. Para a síntese de tais nanopartículas, visou-se utilizar uma rota de síntese que fosse menos agressiva ao meio ambiente, utilizando para tanto reagentes que podem ser considerados “verdes”, bem como a caracterização físico-química de tais partículas. Como objetivos específicos, cita-se:

- Sintetizar as nanopartículas de cobre através de uma rota de síntese utilizando amido como agente dispersante e caracterizar tais partículas em DRX, em MEV e em EDS;
- Impregnar as nanopartículas de cobre a filtros comerciais de ar condicionado com e sem pré-tratamento químico;

- Testar e quantificar a inibição os filtros modificados frente a bactérias gram-negativas (*E. coli*) e gram-positivas (*S. aureus*).

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

A rota de síntese das CuNP com amido foi utilizada por aproximadamente 5 meses, que renderam o presente capítulo da dissertação. Neste capítulo serão apresentadas as análises realizadas com a síntese das nanopartículas de cobre utilizando amido como agente dispersante. Cita-se também que tal rota utiliza “reagentes verdes”, que consiste em sulfato de cobre, ácido ascórbico e amido. A impregnação das CuNP aos filtros do presente capítulo foi feita da mesma maneira da apresentada no Capítulo 2 (item 2.2.2). Foram feitas análises de composição através de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao sistema *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS), cuja metodologia também já foi apresentada no Capítulo 2 (tópico 2.2.3). Assim, foi possível verificar a composição química (DRX), visualizar o aspecto visual das CuNP aderidas às fibras do filtro (MEV) e realizar o mapeamento químico das partículas (EDS) para posteriormente realizar as análises pelo método de contato. A análise microbiológica segue a mesma metodologia apresentada no Capítulo 3 (tópico 3.3.3).

4.2.1 Síntese das nanopartículas de cobre utilizando amido como agente dispersante

Para a síntese das nanopartículas de cobre, foi reproduzido o método utilizado por (KHAN *et al.*, 2016). Para tanto, presou-se 2,99 g de sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em um béquer (solução de 0,1 M). No mesmo recipiente, completou-se a solução com amido de 1,2 % em massa. A solução foi colocada sob agitação (70 rpm) à 50 °C durante 30 min. Passado este período, a

temperatura da mesa agitadora foi alterada para 80 °C. Enquanto a solução aumentava a temperatura, 50 mL de uma solução de ácido ascórbico (0,2 M) também foi adicionado à mesa de aquecimento para atingir a mesma temperatura da solução. Paralelamente, ajustou-se uma bomba dosadora para dosar 30 mL uma solução 1 M de hidróxido de sódio na vazão de 1 mL.min⁻¹. Quando a solução atingiu a temperatura de 80 °C, adicionou-se rapidamente a solução de 0,2 M de ácido ascórbico e a bomba dosadora foi ligada. A solução foi mantida sob agitação (70 rpm) e temperatura (80 °C) durante 2 h. A síntese das CuNP é considerada completa quando a coloração da solução muda de azul para vermelho escuro.

Posterior à síntese das CuNP, o béquer com a solução foi mantido a temperatura ambiente durante 24 h para a sedimentação das CuNP. Após, o sobrenadante foi cuidadosamente descartado e a solução das nanopartículas foi centrifugada (DAIKI, 80-2B) a 4000 rpm durante 10 min e lavada com água deionizada até a remoção completa do sobrenadante. Por fim, as partículas obtidas foram ressuspensas em 50 g de água destilada, até se obter uma suspensão de 1 % *m/m*.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 29 apresenta-se o aspecto visual das CuNP sintetizadas e na

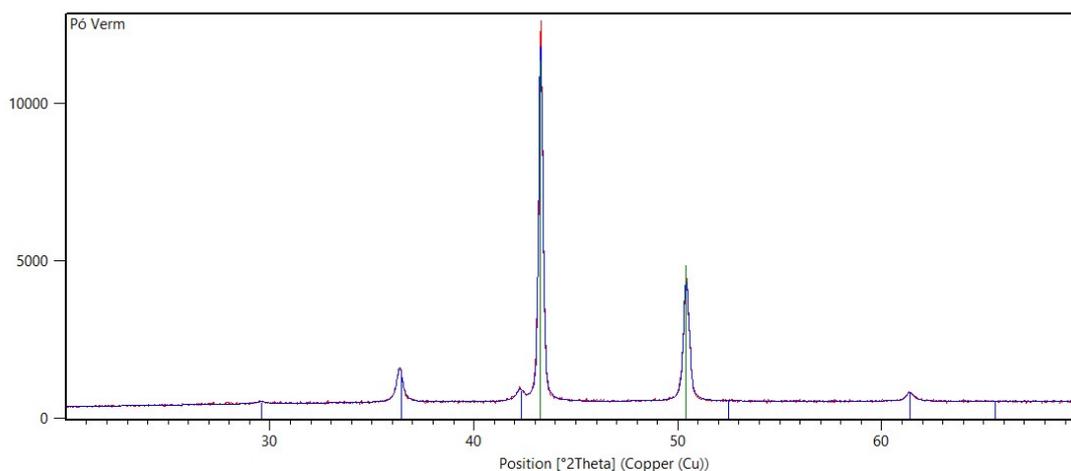
Figura 30 apresenta-se o difratograma da análise em DRX das partículas sintetizadas através da reação de redução.

Figura 29 - Aspecto visual da suspensão das CuNP obtidas através da rota de síntese utilizando amido como agente dispersante.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Figura 30 - Análise em DRX das amostras sintetizadas. Comparação entre o difratograma obtido com os picos padrão do cobre (Cu^0 em verde) e do padrão do óxido de cobre (Cu_2O em azul).



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

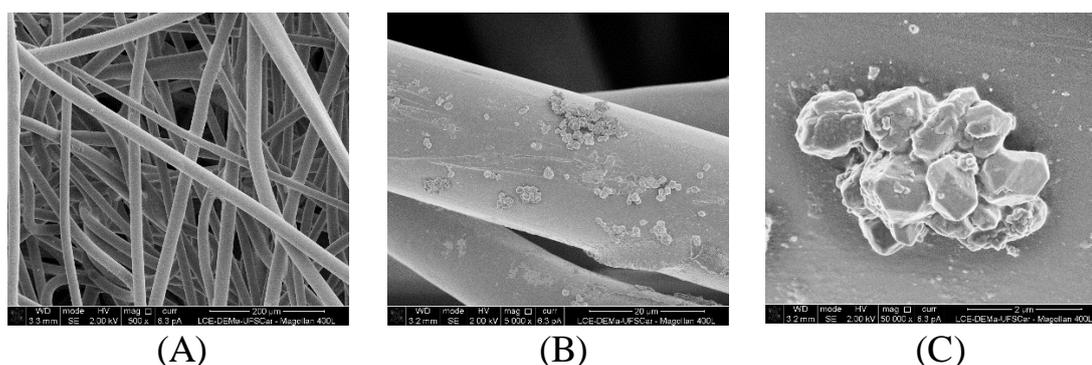
Os resultados apresentados na

Figura 30 foram tratados e analisados no *software HighScore Plus*. De acordo com o difratograma obtido, os picos em 29, 36, 42 e 61 ° indicam a presença de Cu_2O na amostra, já os picos em 43 e 50 ° indicam a presença de cobre metálico (Cu^0). Tais picos correspondem aos planos cristalográficos [110],

[111], [200], [220] para o óxido de cobre, respectivamente. Já para o cobre metálico, os picos correspondem aos planos cristalográficos [111] e [200], respectivamente. Observou-se que, embora as metodologias empregadas no Capítulo 2 e 3 e no Capítulo 4 sejam diferentes, obteve-se como produto final uma mistura equivalente aos capítulos supracitados, de Cu^0 e Cu_2O . A metodologia empregada no Capítulo 4 difere no método de adição do hidróxido de sódio, que é acrescentado a mistura ao longo de 30 min, enquanto nos capítulos anteriores, a adição de NaOH foi de modo a atingir pH 7. A temperatura de reação também foi diferente entre as metodologias. Acredita-se que a reação ocorre de forma semelhante a discutida anteriormente, uma vez que a adição de NaOH deve transformar CuSO_4 em $\text{Cu}(\text{OH})_2$ como agente precursor. Já a presença do ácido ascórbico reduz $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em Cu_2O para, por fim, ser reduzido a Cu^0 . A diferença entre os agentes dispersantes deve influenciar na formação de aglomerados. Observou-se no presente trabalho que a síntese com PVP apresentou menores aglomerados, conforme observado nas imagens em MEV.

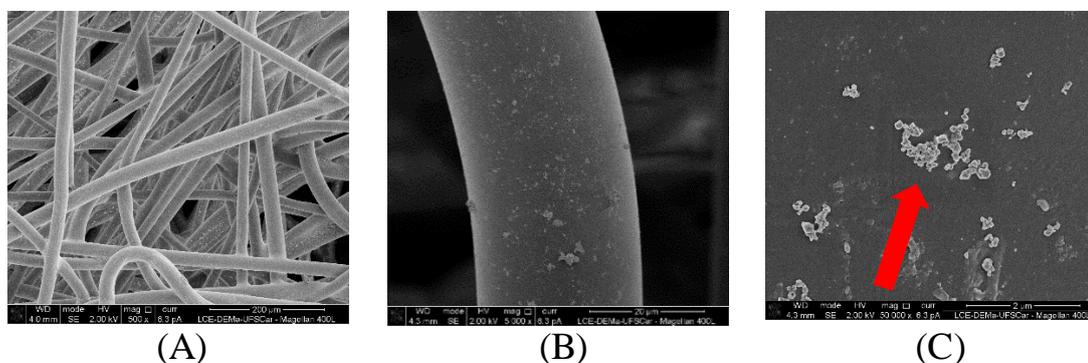
As análises em MEV das fibras do filtro impregnado com CuNP sintetizadas através da rota de síntese apresentada no presente capítulo estão apresentadas nas figuras subsequentes. Vale ressaltar que o filtro branco já foi apresentado no Capítulo 3, mais especificamente na Figura 8.

Figura 31 – Análise em MEV do filtro impregnado com CuNP sintetizadas com amido e sem tratamento químico, nas ampliações de (A) 200 μm , (B) 20 μm , (C) 2 μm .



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Figura 32 – Análise em MEV do filtro impregnado com CuNP sintetizadas com amido com pré-tratamento químico, nas ampliações de 200 μm , 20 μm , (C) 2 μm .



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Através do cálculo do diâmetro aparente do cristalito pela Equação de Scherrer, verificou-se que tal valor corresponde a $27,47 \pm 9,91$ nm, ligeiramente inferior ao cristalito obtido no Capítulo 2, que foi de $37,89 \pm 14,32$ nm. Considerando o desvio padrão associado às medidas, não é possível afirmar que há diferença entre os valores. Já o valor do diâmetro aparente medido pelo MEV, o valor foi de $97,00 \pm 40,97$ nm, ligeiramente superior ao valor do Capítulo 2 de $90,32 \pm 46,42$ nm, que quando considerado o desvio padrão, também não é possível afirmar a diferença entre tais valores. A diferença entre as dimensões calculadas através da Equação de Scherrer e as análises em MEV se deve pela própria premissa de Scherrer, que relaciona o tamanho do cristalito com a largura do pico do difratograma obtido, baseado na Lei de Bragg. Além disso, observou-se que as amostras das CuNP apresentaram diversos aglomerados, como apresentado na Figura 31 (C), os quais aumentam a média do diâmetro da amostra em MEV. Por fim, quando se observa as nanopartículas da Figura 32 (C), a seta indica a presença das CuNP nas fibras, onde visualmente é possível verificar que as partículas tendem a ficar próximas umas às outras. A composição do material particulado presente nas amostras é confirmado pelas análises em EDS, indicado pela Figura A4 para o filtro sem tratamento químico e Figura A5 para o filtro com

tratamento químico. Semelhante ao Capítulo 2, observou-se que o mapeamento químico em EDS detectou a presença dos elementos cobre, oxigênio e carbono. Essa composição química se deve pela estrutura do poliéster (presença de C e O) e pelas nanopartículas impregnadas ao meio filtrante (presença de Cu e O).

4.4.1 Análises microbiológicas

Na Tabela 8 apresenta-se os resultados obtidos pela quantificação de microrganismos comparando a redução entre o controle e os filtros branco e impregnados com CuNP com e sem tratamento químico. Já na Figura 33 apresenta-se o aspecto visual das placas de Petri com as colônias formadas após o período de incubação das placas. Na

Através dos resultados apresentados na Figura 33 e **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** (abaixo), foi possível verificar que há uma diminuição significativa da presença de microrganismos quando se compara o controle com os filtros impregnados. Além disso, foi possível verificar que, para as bactérias gram-negativas (*E. coli*), houve uma diminuição na contagem de microrganismos entre o controle e o filtro branco, indicando que possivelmente pode ocorrer uma interação entre as bactérias da suspensão e o material do filtro (poliéster).

Observou-se também que o efeito tóxico da presença das CuNP impregnadas ao filtro foi mais significativo para bactérias gram-positivas, já que essas são mais vulneráveis a interações com nanopartículas metálicas por conta da sua única camada de peptidoglicano (HONG *et al.*, 2018). Conforme discutido anteriormente, bactérias gram-negativas apresentam múltiplas camadas e, assim, a concentração de cátions que conseguem permear a parede celular é menor do que em bactérias gram-positivas. Esse efeito também foi observado no Capítulo 3 do presente trabalho, indicando que as nanopartículas de cobre possuem um efeito tóxico maior sobre *S. aureus* do que para *E. coli*. O mecanismo tóxico entre as CuNP e as bactérias já fora discutido no Capítulo 3. Além disso, observou-se que as nanopartículas sintetizadas no Capítulo 3 foram mais efetivas na redução de

microrganismos quando comparadas com as do Capítulo 4, embora no Capítulo 4 a concentração de nanopartículas seja maior do que no filtro do Capítulo 3. Acredita-se que o agente dispersante PVP é mais efetivo em manter as nanopartículas dispersas, mantendo partículas menores ao longo das filtras, sem grandes aglomerados, e fazendo com que a interação partícula-bactérias seja maior. Outra possibilidade que ainda deveria ser estudada com maior detalhe é da concentração que cada reação química produz de óxido de cobre e cobre metálico, que pode levar a influenciar no efeito bactericida.

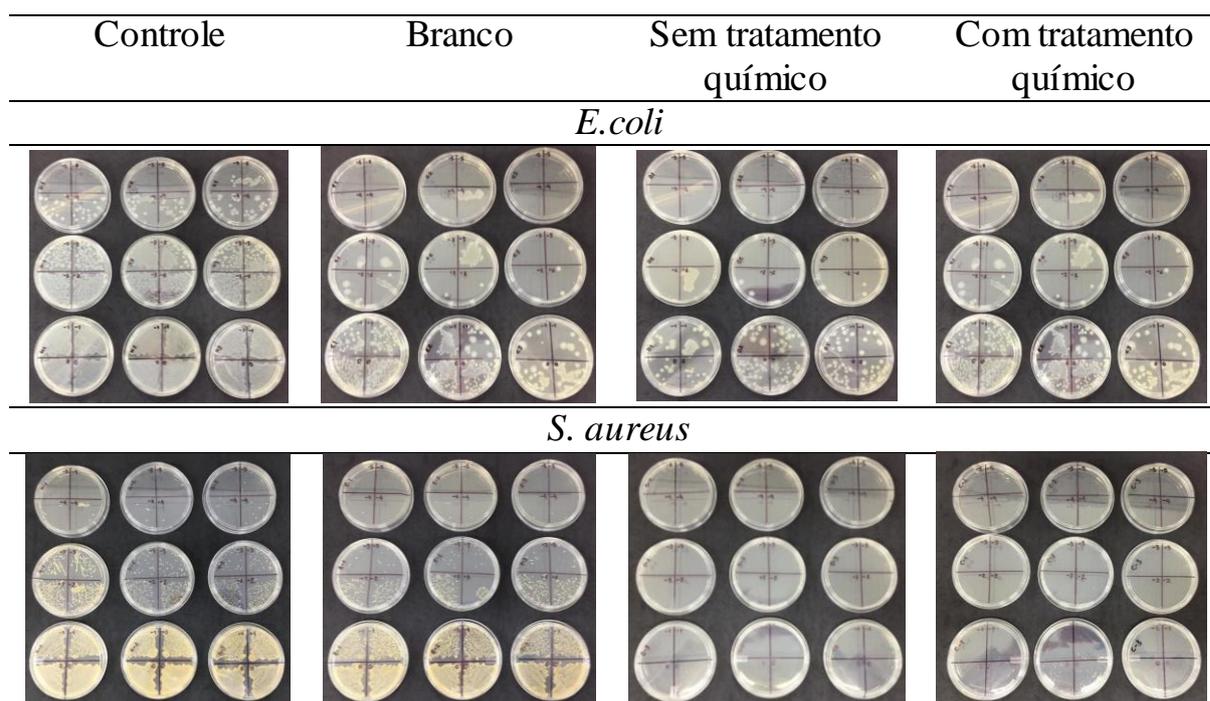
Figura 34 apresenta-se os dados de redução das UFC/mL após o contato com os filtros.

Tabela 8 - Resultados comparativos entre o crescimento de microrganismos no controle, no filtro branco e nos filtros impregnados com CuNP com e sem tratamento químico.

Amostra do filtro	UFC/mL	% Redução em relação ao controle	% Redução em relação ao filtro branco
<i>E. coli</i>			
Controle	$6,80 \cdot 10^6 \pm 1,07 \cdot 10^6$	0	-
Filtro Branco	$2,60 \cdot 10^4 \pm 4,30 \cdot 10^4$	99,62	0
CuNP com tratamento químico	$2,68 \cdot 10^3 \pm 3,16 \cdot 10^3$	99,96	89,69
CuNP sem tratamento químico	$4,73 \cdot 10^3 \pm 2,00 \cdot 10^3$	99,93	81,79
<i>S. aureus</i>			
Controle	$2,39 \cdot 10^6 \pm 8,08 \cdot 10^5$	0	-
Filtro Branco	$5,40 \cdot 10^5 \pm 1,63 \cdot 10^5$	77,37	0
CuNP com tratamento químico	$4,27 \cdot 10^2 \pm 6,12 \cdot 10^2$	99,98	99,92
CuNP sem tratamento químico	$4,67 \cdot 10^1 \pm 1,63 \cdot 10^1$	99,99	99,99

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Figura 33 – Imagens das placas semeadas com a suspensão bacteriana*.



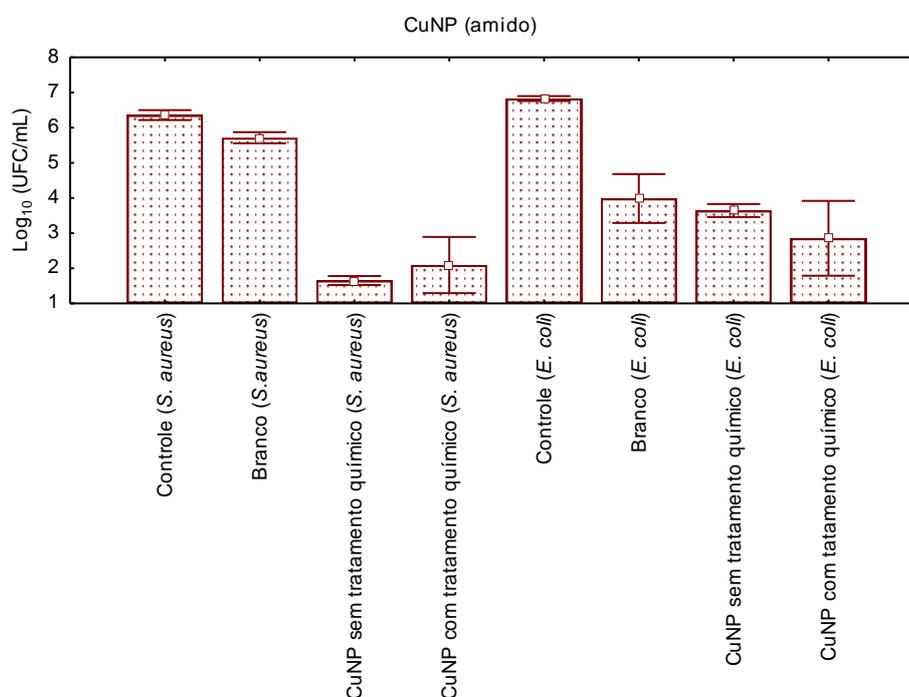
*as diluições (da parte inferior ao topo) aumentam de 10^0 a 10^{-5} , ou seja, da suspensão mais concentrada para a suspensão 10^5 vezes mais diluída.

Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Através dos resultados apresentados na Figura 33 e **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** (abaixo), foi possível verificar que há uma diminuição significativa da presença de microrganismos quando se compara o controle com os filtros impregnados. Além disso, foi possível verificar que, para as bactérias gram-negativas (*E. coli*), houve uma diminuição na contagem de microrganismos entre o controle e o filtro branco, indicando que possivelmente pode ocorrer uma interação entre as bactérias da suspensão e o material do filtro (poliéster). Observou-se também que o efeito tóxico da presença das CuNP impregnadas ao filtro foi mais significativo para bactérias gram-positivas, já que essas são mais vulneráveis a interações com nanopartículas metálicas por conta da sua única camada de peptidoglicano (HONG *et al.*, 2018). Conforme discutido anteriormente, bactérias gram-negativas apresentam múltiplas camadas e, assim, a concentração de cátions que conseguem permear a parede celular é menor do que em bactérias gram-positivas. Esse efeito também foi observado no Capítulo 3

do presente trabalho, indicando que as nanopartículas de cobre possuem um efeito tóxico maior sobre *S. aureus* do que para *E. coli*. O mecanismo tóxico entre as CuNP e as bactérias já fora discutido no Capítulo 3. Além disso, observou-se que as nanopartículas sintetizadas no Capítulo 3 foram mais efetivas na redução de microrganismos quando comparadas com as do Capítulo 4, embora no Capítulo 4 a concentração de nanopartículas seja maior do que no filtro do Capítulo 3. Acredita-se que o agente dispersante PVP é mais efetivo em manter as nanopartículas dispersas, mantendo partículas menores ao longo das fitras, sem grandes aglomerados, e fazendo com que a interação partícula-bactérias seja maior. Outra possibilidade que ainda deveria ser estudada com maior detalhe é da concentração que cada reação química produz de óxido de cobre e cobre metálico, que pode levar a influenciar no efeito bactericida.

Figura 34 - Dados da diminuição das unidades formadoras de colônias por mL do controle para os filtros impregnados para bactérias gram-negativas (*E. coli*) e gram-positivas (*S. aureus*) em escala logarítmica.



Fonte: Acervo Pessoal, 2020

Conforme o que foi apresentado, se pode concluir que a presença de nanopartículas de cobre em filtros de ar condicionado corresponde a uma aplicação promissora para o mercado, uma vez que meios filtrantes são ambientes favoráveis para reações químicas e para o crescimento de microrganismos patógenos. Além da grande vantagem da utilização de nanopartículas de cobre pelo seu efeito tóxico, a rota de síntese utilizada no presente trabalho corresponde a uma rota de fácil obtenção, utilizando para tanto reagentes químicos que não são considerados agressivos ao ambiente, incluindo o ácido ascórbico, hidróxido de sódio e o amido.

4.5 CONCLUSÃO

Verificou-se que as partículas sintetizadas no presente capítulo apresentaram diâmetro médio de 27 nm, cuja composição foi feita por DRX e apontou a presença de cobre e óxido de cobre. A presença de oxigênio e de cobre foram confirmadas pelo mapeamento químico em EDS e a impregnação das nanopartículas de cobre aos filtros comerciais de ar condicionado foi capaz de reduzir até 99,99 %. Por fim, a aplicação de nanopartículas à filtros de ar condicionado apresenta-se como uma opção promissora para o mercado no controle de microrganismos de meios filtrantes, como em meios filtrantes de sistemas de aviação, de transporte público e até mesmo em hospitais, já que esses locais são mais propícios para a dispersão de microrganismos patógenos devido à movimentação de pessoas.

REFERÊNCIAS

ASHARANI, P. V.; MUN, G. L. K.; HANDE, M. P.; *et al.* **Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells**, ACS Nano, v. 3, n. 2, p. 279–290, 2009. DOI: 10.1021/nm800596w.

BOGDANOVI, U.; LAZI, V.; VODNIK, V.; *et al.* **Copper nanoparticles with high antimicrobial activity**, Materials Letters, v. 128, p. 75–78, 2014.

BORTOLASSI, A. C. C.; NAGARAJAN, S.; DE ARAÚJO LIMA, B.; *et al.* **Efficient nanoparticles removal and bactericidal action of electrospun nanofibers membranes for air filtration**, Materials Science and Engineering C, v. 102, n. April, p. 718–729, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2019.04.094.

GLOBAL BURDEN OF DISEASE STUDY. Causes of Death Collaborators. **Global, regional, and national age-sex-specific mortality for 282 causes of death in 195 countries and territories, 1980–2017: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2017**. *The Lancet*: 10 Nov 2018; v. 392, p. 1736-1788, 2018.

HONG, H. R.; KIM, J.; PARK, C. H. **Facile Fabrication of Multifunctional Fabrics: use of Copper and Silver Nanoparticles for Antibacterial, Superhydrophobic, Conductive Fabrics**. RSC. Adv., 8, 41782-41794, 2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, **Mortes devido à poluição aumentam 14 % em dez anos no Brasil. 2019**. Disponível em: <https://www.saude.gov.br/noticias/agencia-saude/45500-mortes-devido-a-poluicao-aumentam-14-em-dez-anos-no-brasil>. Acesso em: 14 de jul. de 2020.

NEELTJE, v.D.; MORRIS, D.H.; HOLBROOK, M.G.; *et al.* **Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1**. Correspondence. The New England Journal of Medicine, v. 382, n. 16, 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Coronavirus disease (COVID-19) – Situation Report – 190**. Disponível em: <<https://www.who.int/docs/default-source/coronaviruse/situation-reports/20200728-covid-19-sitrep->

190.pdf?sfvrsn=fec17314_2>. Acesso em: 28 de jul. de 2020.

5. CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Com base no exposto no presente trabalho de dissertação de mestrado, concluiu-se que as nanopartículas de cobre sintetizadas foram efetivas na inibição do crescimento de bactérias gram-positivas e gram-negativas. Tais resultados se mostram promissores, uma vez que bactérias são responsáveis por doenças graves que podem ser transmitidas pelo ar, como a tuberculose, provocada pela bactéria *Mycobacterium tuberculosis*. As nanopartículas sintetizadas seguiram duas metodologias, a primeira delas utilizando o polímero PVP como agente dispersante e a segunda utilizando amido para a mesma finalidade. As análises em DRX detectaram a presença de óxido de cobre (Cu_2O) e de cobre metálico no conjunto de partículas sintetizadas para ambas metodologias. O óxido de cobre corresponde ao precursor do cobre metálico, onde o Cu_2O é reduzido a Cu^0 pela utilização do ácido ascórbico como agente redutor. As análises em DRX também permitiram calcular o tamanho do cristalito, os quais foram de 37,89 e 27 nm para a síntese com PVP e amido, respectivamente. Tal diferença, quando analisada com o desvio padrão dos valores, não apresenta diferença entre si. As análises em MEV permitiram verificar a morfologia das nanopartículas impregnadas ao filtro, as quais não apresentaram uma forma característica, mas sim, um conjunto de formas lembrando esferas e pirâmides. O sistema EDS permitiu o mapeamento químico da amostra em uma determinada região, onde no filtro branco foi possível verificar que não há presença de cobre na amostra, enquanto nos filtros impregnados o sistema detectou a presença de tal metal.

A análise do filtro comercial quanto a permeabilidade permitiu verificar que a presença das nanopartículas não resulta em um acréscimo de perda de carga.

Isso porque a concentração de CuNP no filtro é irrisória frente ao peso do filtro, assim, para o caso de o filtro impregnado vir a ser comercializado, esse não apresentará um acréscimo do gasto energético quando comparado com o branco, que já é comercializado.

Frente a bactérias gram-negativas e gram-positivas, a impregnação das nanopartículas de cobre demonstrara efeito biocida, com inibição de até 99,9 %. A impregnação de CuNP a filtros de ar condicionado pode promover benefícios importantes para a manutenção da qualidade do ar interno de *indoor rooms*. Não somente em filtros de ar condicionado, mas também em outros meios filtrantes, como máscaras, equipamentos individuais de segurança, jalecos, toucas e máscaras para profissionais da saúde. Doenças patológicas como a legionelose, provocada pela bactéria gram-negativa *Legionella pneumophila*; a tuberculose, causada pela bactéria *Mycobacterium tuberculosis*; e até mesmo doenças virais, como sarampo, gripe e até mesmo Síndrome Respiratória Aguda grave (SARS), Síndrome Respiratória do Oriente Médio (MERS) podem ser evitadas com a impregnação de nanopartículas de cobre a meios filtrantes. No entanto, a constatação da efetividade das CuNP frente a tais bactérias e vírus supracitados, específicos para cada doença, ainda devem ser investigas em trabalhos futuros.

Por fim, o presente trabalho testou um protótipo de filtração em ambiente real a fim de verificar se, em um determinado ambiente com ventilação natural, o filtro impregnado com as CuNP seria capaz de inibir o crescimento de microrganismos. Observou-se que o emprego do filtro impregnado foi efetivo não somente na inibição do crescimento de bactérias, mas também de fungos, indicando que tal metal na escala nanométrica é efetivo contra esses microrganismos.

Visto que as nanopartículas de cobre são efetivas contra bactérias e até mesmo fungos, somado a revisão da literatura feita no presente trabalho, é provável que o mesmo metal apresente efeito também contra vírus. Nesse contexto, os testes contra vírus serão realizados em etapas futuras pela autora.

Ainda no contexto da pandemia atual provocada pelo SARS-CoV-2, se reforça a importância do desenvolvimento de meios filtrantes com efeito bactericida, fungicida e virucida, já que a propagação do vírus pode ser evitada pelo uso de meios filtrantes, como máscaras.

Por fim, o presente trabalho apresenta resultados relevantes para a sociedade como um todo, como por exemplo a aplicação das nanopartículas de cobre sintetizadas em filtros de ar condicionado visando, principalmente, transportes públicos, como ônibus, táxis e sistema de aviação. Outra possível aplicação das CuNP é em tecidos para utilização por profissionais da área da saúde, como em jalecos, toucas e máscaras cirúrgicas. A simples modificação desses tecidos poderia diminuir a contaminação em ambientes hospitalares por microrganismos patógenos.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nos itens subsequentes segue a lista de sugestões para trabalhos futuros:

- Testar as nanopartículas de cobre frente a microrganismos específicos, como a bactéria causadora da legionelose, tuberculose e também testar o cobre frente a fungos;
- Testar o efeito de diferentes tamanhos de nanopartículas frente a microrganismos;
- Avaliar o efeito das nanopartículas de cobre frente a diferentes tipos de vírus, como do SARS-CoV-2 e também frente à vírus não envelopados;
- Avaliar uma nova metodologia para análise de partículas em zeta sizer, uma vez que o equipamento possui limitação de partículas que refletem luz, que é o caso das nanopartículas de cobre;
- Avaliar a eficiência de coleta do filtro comercial branco e impregnado;

- Testar outras modificações no filtro para a impregnação das CuNP, como tratamentos térmicos, com outros ácidos ou até mesmo tratamento básico;
- Realizar análises de concentração mínima inibitória frente a bactérias para otimizar a quantidade de nanopartículas impregnadas ao filtro;
- Otimizar as análises em ambiente real de forma a se obter elevado crescimento de microrganismos, seja aumentando a vazão do sistema como mantendo o mesmo durante mais tempo em ambiente real;
- Quantificar o número de partículas por área da fibra e também testar uma metodologia eficiente para a impregnação das CuNP almejando sua homogeneidade pela área do filtro;
- Testar as CuNP frente a ácaros;
- Testar a síntese das CuNP com extratos vegetais;

ANEXO 1

Ficha técnica do filtro utilizado



FILTRACOM
*Filtros, sistemas e equipamentos para
controle de contaminação*

DIVISÃO DE FILTROS E SISTEMAS

- ⇒ **DESCRIÇÃO:** Pré-filtro plano, meio filtrante em manta de fibras sintéticas com densidade progressiva.
- ⇒ **PRODUTO:** FSN 180gr – FILTRACOM
- ⇒ **DIMENSÕES DO ROLO:**
 - ✓ **Altura:** 700 mm
 - ✓ **Largura:** 100.000 mm
 - ✓ **Espessura:** 5,5 ±1,5 mm
- ⇒ **TIPO DE FILTRO:** Filtro Fino Plano
- ⇒ **CLASSE DE FILTRAGEM:** Classe F7 conforme NBR 16101:2012 da ABNT.
- ⇒ **CARACTERÍSTICAS DO MEIO FILTRANTE:**
 - ✓ **Meio Filtrante Poliéster**
 - ✓ **Composição:** 100% Poliéster
 - ✓ **Cor Predominante:** Branco
 - ✓ **Gramatura:** 180 ±10% g/m²
 - ✓ **Eficiência de filtragem fracional para ar:** 80 ≤ ef ≤ 90 para partículas acima 0,4µm
 - ✓ **Espessura:** 5,5 ±1,5 mm

APÊNDICE 1

Neste apêndice serão apresentadas as análises em EDS do filtro branco, impregnado com nanopartículas com e sem tratamento químico.

Figura A1 – Análise em EDS do filtro branco.

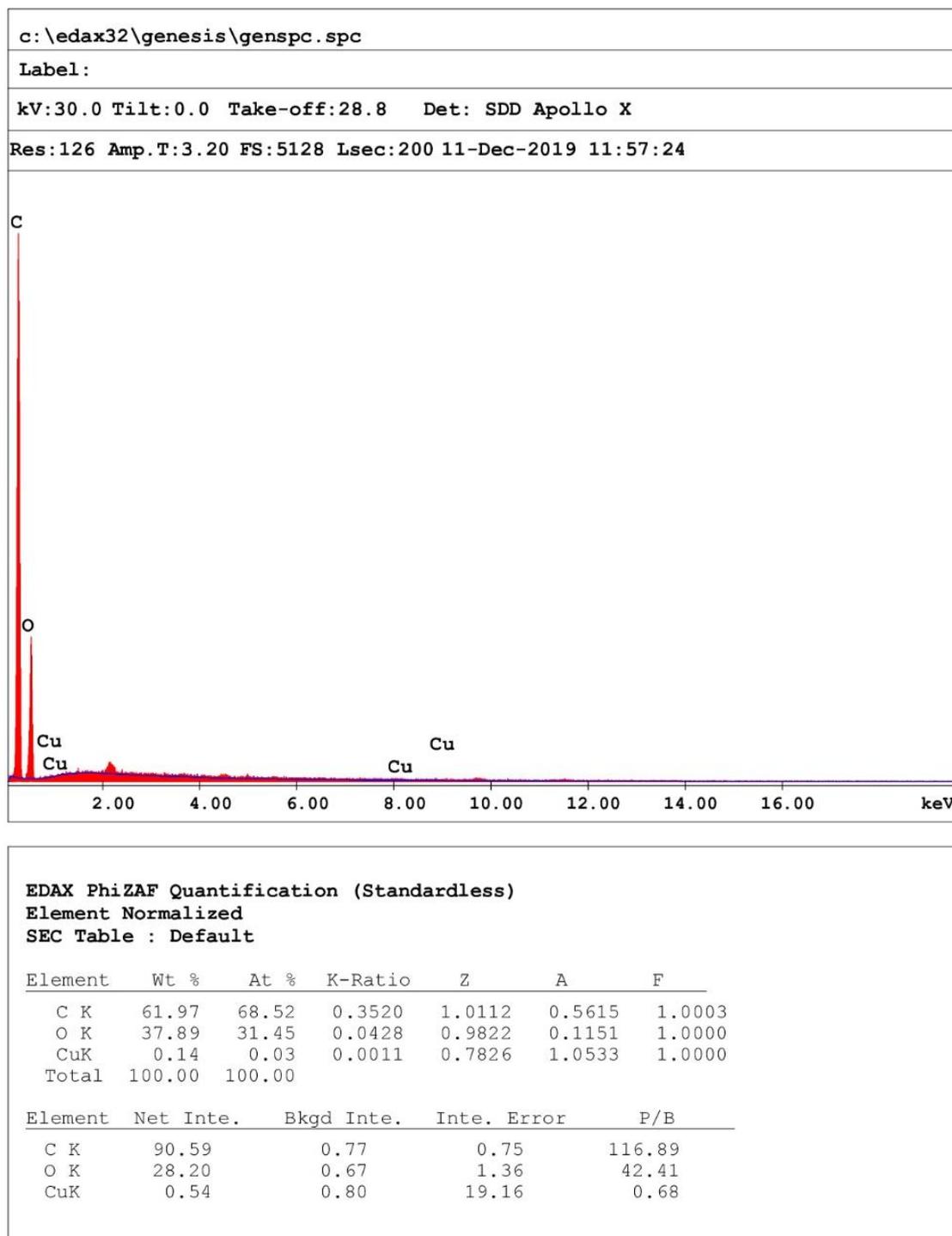


Figura A2 – Resultados da análise em EDS do filtro comercial de poliéster impregnado com as CuNP (PVP) sem tratamento químico.

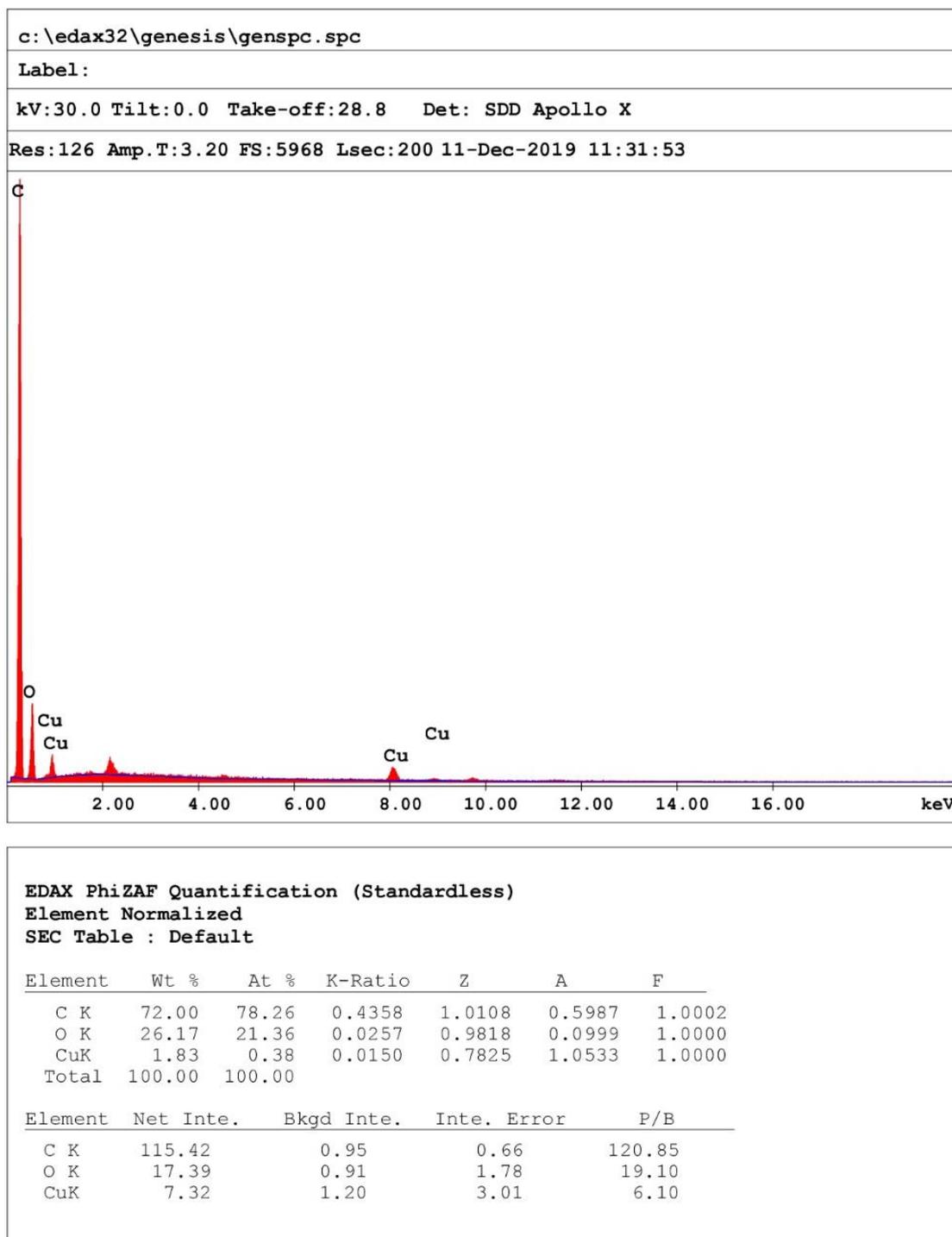


Figura A3 – Análise em EDS do filtro comercial de poliéster impregnado com as CuNP (PVP) com tratamento químico.

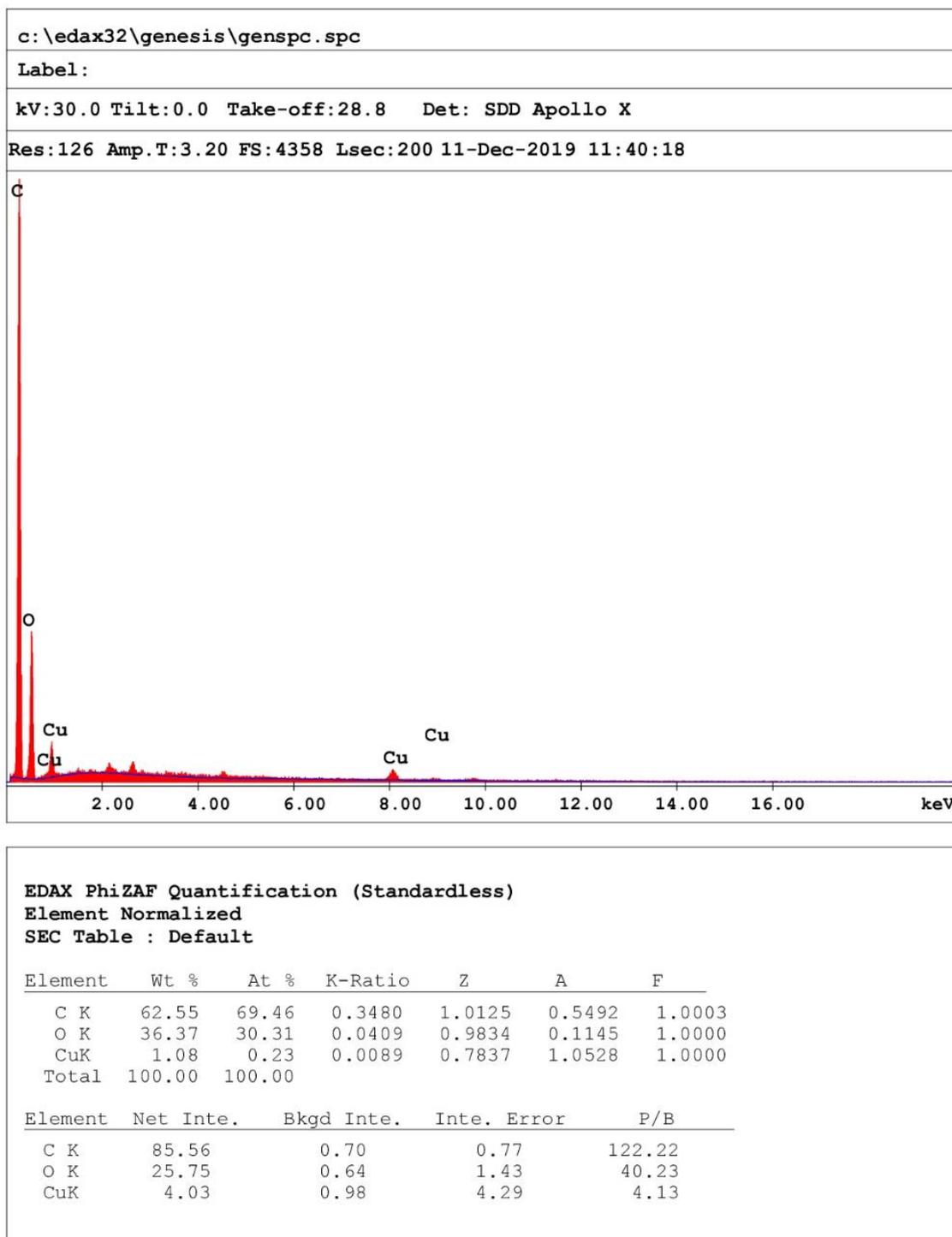


Figura A4 – Análise em EDS do filtro comercial de poliéster impregnado com as CuNP (amido) sem tratamento químico.

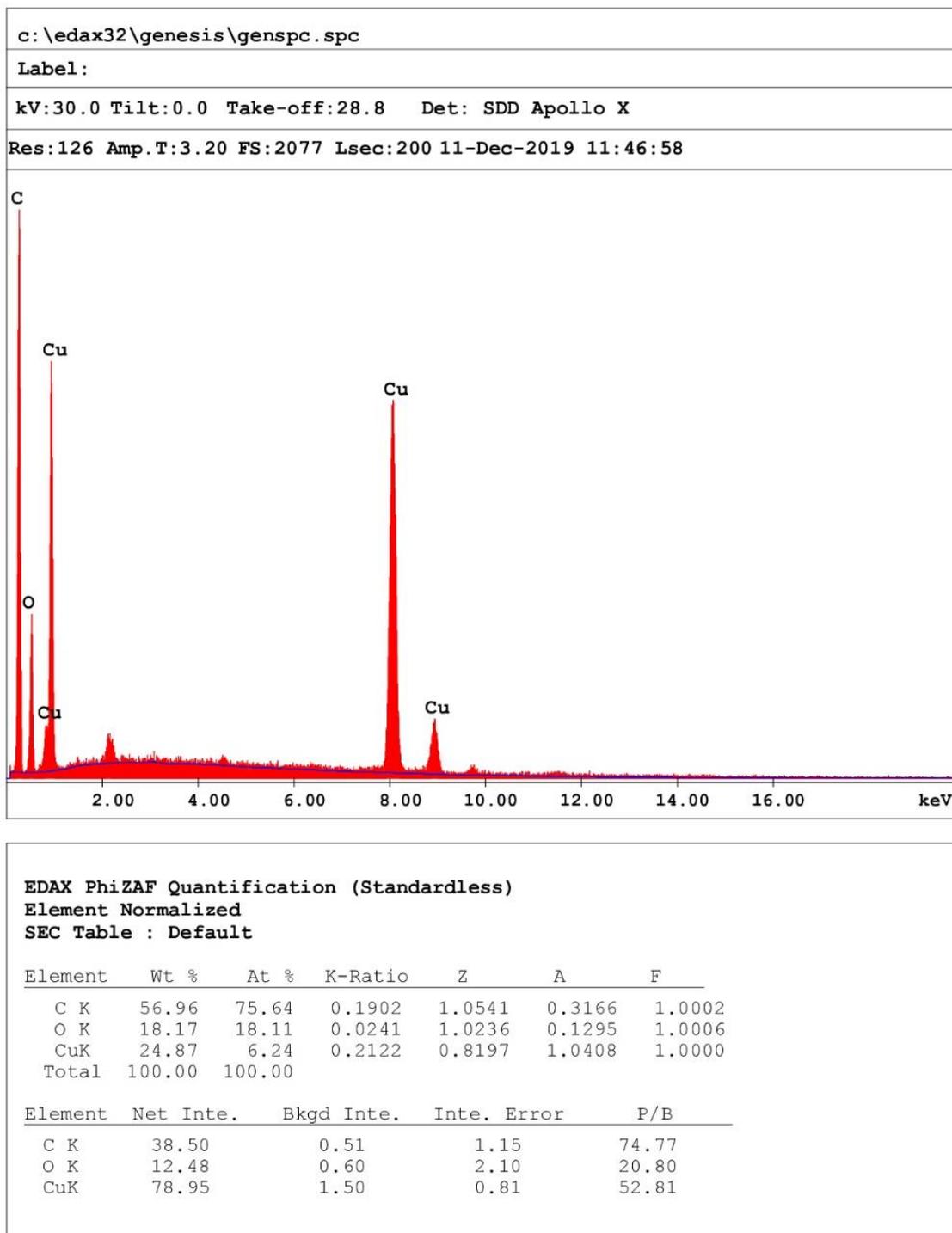
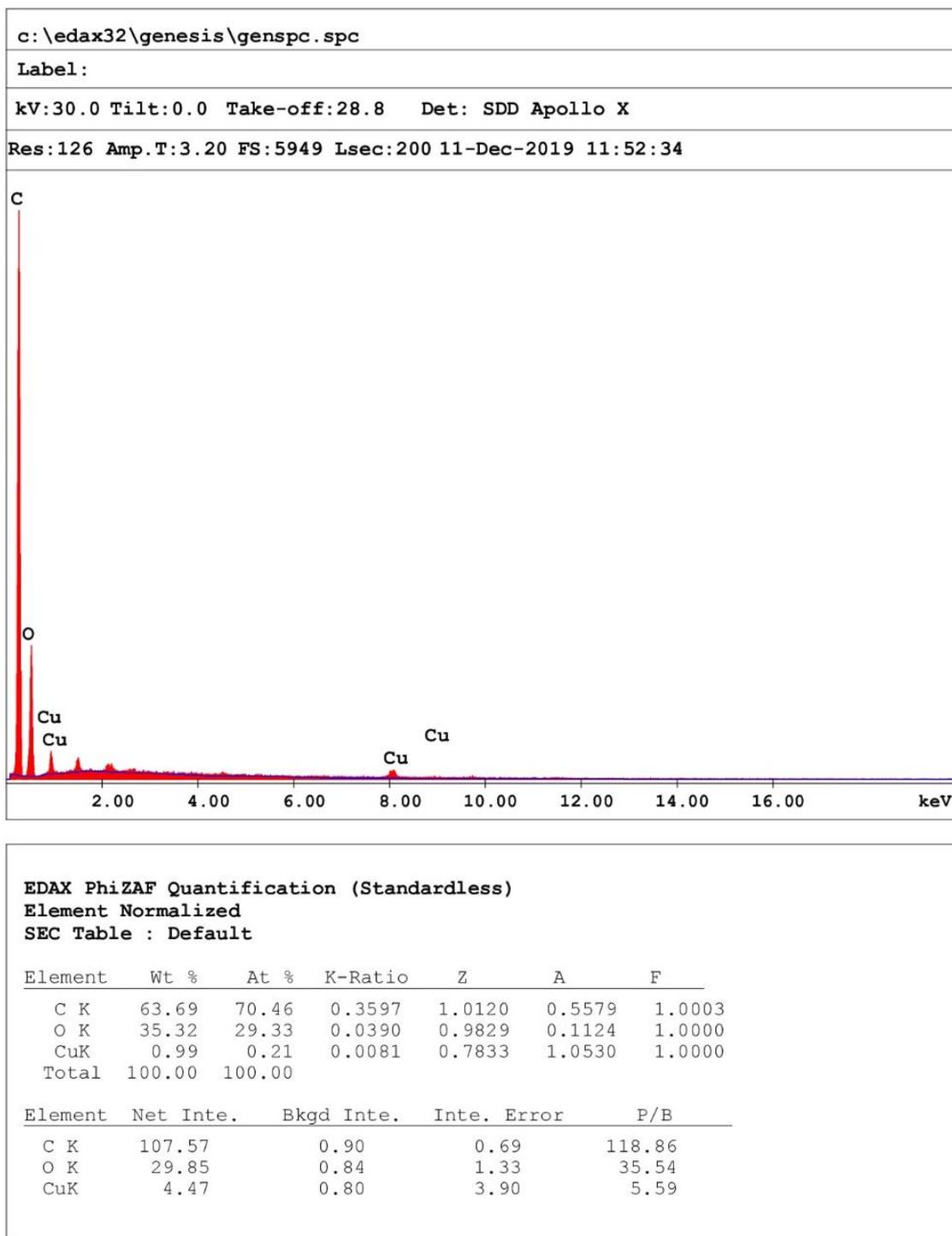


Figura A5 – Análise em EDS do filtro comercial de poliéster impregnado com CuNP (amido) com tratamento químico.



APÊNDICE 2

Neste apêndice serão apresentadas as curvas de queda de pressão pela velocidade do fluxo de ar.

Figura A6 – Curva de queda de pressão sobre a espessura do filtro *versus* velocidade do fluxo de ar do filtro comercial de poliéster branco.

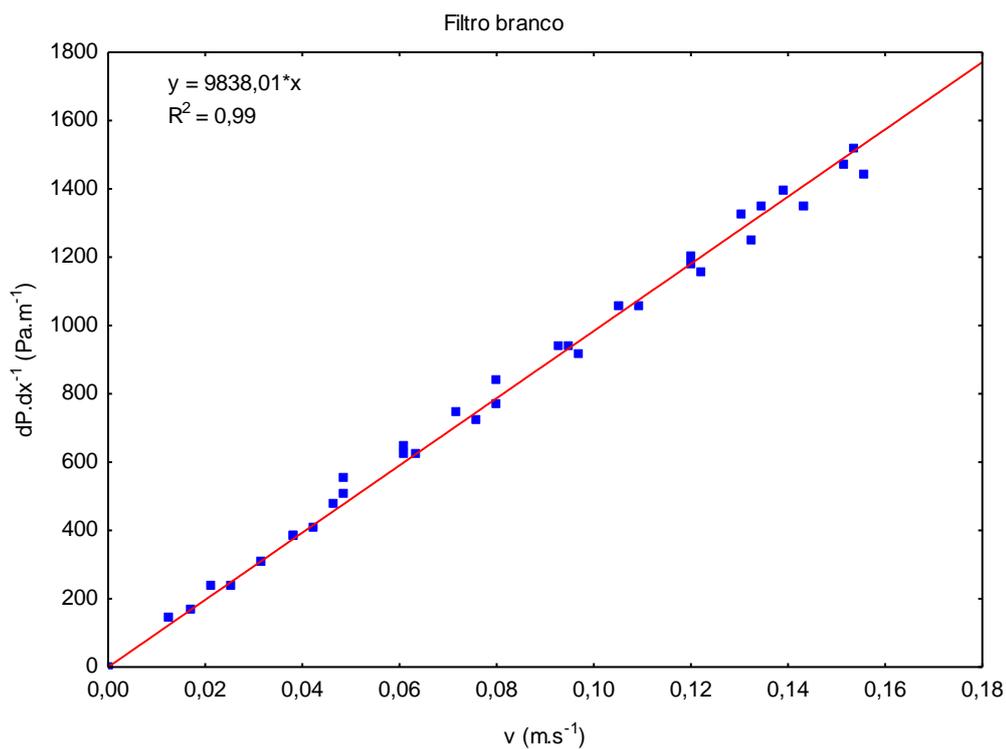


Figura A7 - Curva de queda de pressão sobre a espessura do filtro *versus* velocidade do fluxo de ar do filtro comercial de poliéster impregnado com CuNP (PVP) sem tratamento químico.

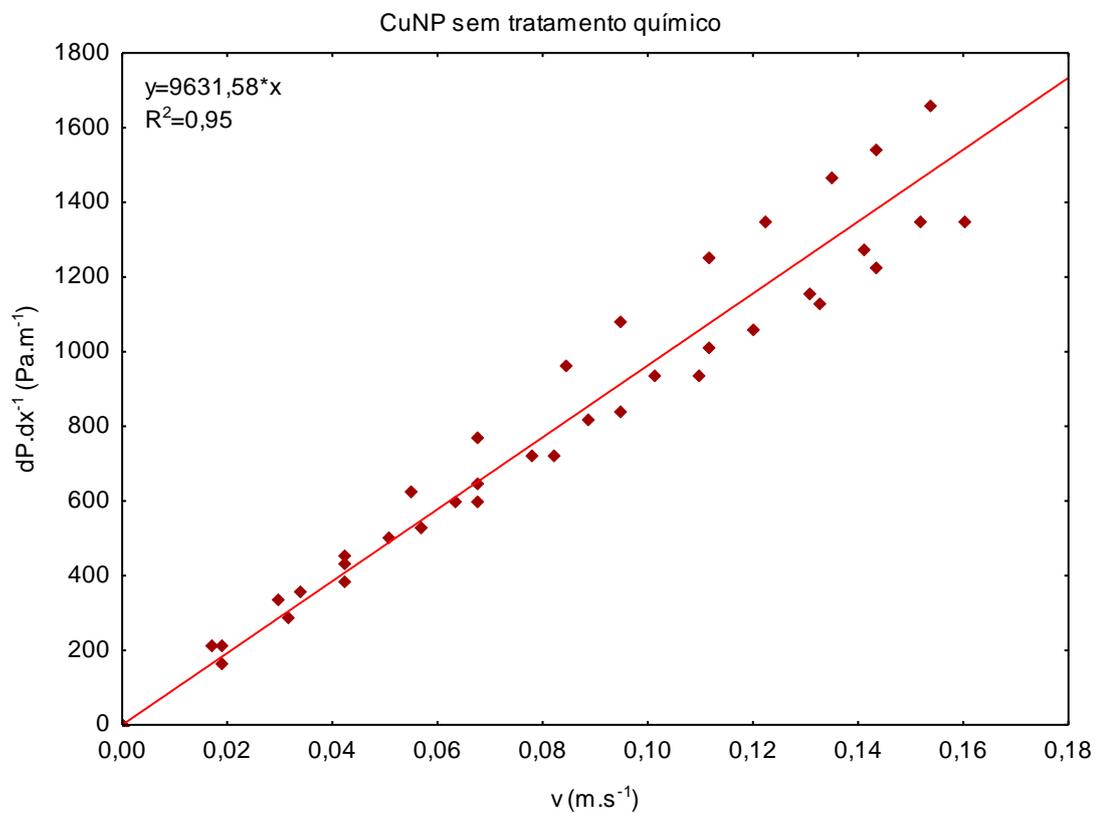


Figura A8 - Curva de queda de pressão sobre a espessura do filtro *versus* velocidade do fluxo de ar do filtro comercial de poliéster impregnado com CuNP (PVP) com tratamento químico.

