

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

LARISSA MARIANA MENDES MATSUDA

**Comparação do método químico e método a plasma no preparo de
nanocompósitos de prata e nanocelulose**

Sorocaba
2020

Matsuda, Larissa M. M

Comparação do método químico e método a plasma no preparo de nanocompósitos de prata e nanocelulose. / Larissa M. M Matsuda -- 2020. 70f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva
Banca Examinadora: Dr. Giovanni Pimenta Mambrini, Dr Marco Aurélio Euflauzino Maria
Bibliografia

1. Deposição a plasma. Efeito antimicrobiano. Prata.. I. Matsuda, Larissa M. M. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Larissa Mariana Mendes Matsuda, realizada em 02/04/2020:

Adriana de O. D. Silva

Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva
UFSCar

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambri
UFSCar

Prof. Dr. Marco Aurélio Eufлаuzino Maria
FACENS

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Adriana de Oliveira Delgado Silva Giovanni Pimenta Mambri, Marco Aurélio Eufлаuzino Maria e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Adriana de O. D. Silva

Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – *CAMPUS* SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

LARISSA MARIANA MENDES MATSUDA

**Comparação do método químico e método a plasma no preparo de
nanocompósitos de prata e nanocelulose**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr^a. Adriana de Oliveira Delgado Silva

Sorocaba
2020

LARISSA MARIANA MENDES MATSUDA

Comparação do método químico e método a plasma no preparo de nanocompósitos de prata e nanocelulose

Dissertação apresentada ao Programa de pós-Graduação em Ciências dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 02 de abril de 2020.

Orientador(a)

Prof. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva
Universidade Federal de São Carlos – UFScar

Examinador(a)

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini
Universidade Federal de São Carlos- UFSCar (DC-UFSCar)

Examinador(a)

Prof. Dr Marco Aurélio Euflauzino Maria
Faculdade de Engenharia de Sorocaba – Facens

Dedico este trabalho a minha família

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus, pois nos momentos mais difíceis foi Nele que busquei forças para continuar.

Aos meus pais Silvio e Marilda, por serem exemplo de força e referência de perseverança e dedicação ao trabalho e aos desafios

Ao meu marido Yuji pelas críticas construtivas e por ser meu porto seguro.

Sou grata à professora e orientadora Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva, pela paciência com a qual me guiou até o momento da conclusão dessa etapa, direcionando-me para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr Walter Ruggeri Waldman, pela benevolência de levar nossas amostras até o LNNano para análise.

Aos professores Giovanni Mambrini, Iolanda Duarte e Aparecido Junior, por todo o suporte relacionado aos reagentes, laboratórios e equipamentos que foram cedidos para a realização deste trabalho.

À professora Dra. Elidiane Rangel, pela disponibilidade, oportunidade de troca de experiências e experimentos de deposição a plasma realizados no LapTec - Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP *campus* Sorocaba.

Aos colegas Lucas Araujo e Gustavo França pelo suporte técnico experimental no laboratório LapTec.

Agradeço os colegas do curso de Mestrado em Ciências dos Materiais, Ana Carolina, Andressa, André, Lucas e Thaís pelo companheirismo para conseguimos chegar até aqui.

À Capes pelo apoio financeiro.

Obrigada!

Matsuda, L. M. M. **Comparação do método químico e método a plasma no preparo de nanocompósitos de prata e nanocelulose**. 2020.70 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020.

RESUMO

A celulose, por se tratar de um material biodegradável, flexível e com boa resistência mecânica, vem despertando grande interesse em estudos, pois é um biopolímero de fonte renovável e amplamente disponível na natureza. Ela pode ser utilizada em diversas aplicações, como nas indústrias têxteis, de papel e embalagens, na produção de sensores e biossensores e como matriz em compósitos. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo confeccionar e caracterizar nanocompósitos de nanocelulose (NC) contendo prata. Duas rotas foram investigadas: (i) filmes compósitos de nanocelulose contendo nanopartícula de prata (AgNPs) sintetizadas quimicamente e (ii) incorporação da prata por meio do processo de *sputtering* a partir do pó de nitrato de prata (AgNO_3). Os filmes nanocompósitos foram confeccionados a partir de uma suspensão de nanocelulose e AgNPs. As AgNPs foram sintetizadas por redução química com citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e incorporadas aos filmes de NC utilizando um sistema de filtração à vácuo. Outro método utilizado foi o processo de *sputtering*, a partir do sal de prata colocado no porta-amostras inferior do reator a plasma. Para o tratamento investigou-se o uso de gás argônio e uma mistura de argônio e oxigênio (90% e 10%, respectivamente). O plasma foi excitado pela aplicação de rádiofrequência de 13,56 MHz, potência de 150 a 200 W, e tempo de tratamento de 30 a 90 min, com pressão de trabalho da ordem de 14,9 a 8,8 Pa. Após a deposição, as amostras foram caracterizadas com difração de raios X (DRX), perfilometria, absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), ângulo de contato e análise microbiológica. Os resultados obtidos para o DRX foram semelhantes nas duas rotas estudadas mostrando os mesmos ângulos de difração em 14, 16 e 22°, com o perfilômetro observou-se a formação de um filme fino nas amostras de vidro, os dados obtidos na análise do UV-Vis indicam bandas de absorção semelhantes à rota química, para a caracterização no MEV, também houve semelhança, com observação de homogeneidade na morfologia de todas as amostras sintetizadas via rota química, enquanto que para a rota a plasma verificou-se uma mudança morfológica dependente dos parâmetros do tratamento. A análise pela técnica EDS, realizada para a rota química apresenta uma porcentagem baixa de prata, enquanto a rota a plasma indica uma variação no teor de prata na superfície das membranas de 3,6 a 31% de prata

dependendo dos parâmetros. Na análise microbiológica, a rota química apresentou halo de inibição médio de 7,4 mm para *Staphylococcus aureus* e 7,8 mm para *Pseudomonas aeruginosa*, e para o teste realizado para a rota a plasma também não foi observado crescimento de colônias bacterianas nas placas indicando a atividade antimicrobiana dos filmes nanocompósitos nas condições T5 e T6. Portanto, os resultados confirmam a incorporação da prata pelo método de *Sputtering* a partir do nitrato de prata, bem como a atividade bactericida concordando com os resultados dos nanocompósitos confeccionados com a síntese química das AgNPs.

Palavras-chave: Deposição a plasma. Efeito antimicrobiano. Prata.

Matsuda, L. M. M. **Comparison of the chemical method and the plasma method in the preparation of silver nanocomposites and nanocellulose**. 2020. 70 p. Dissertation (Master in Materials Science) - Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2020.

ABSTRACT

Cellulose, being a biodegradable material, flexible and with good mechanical resistance, has been attracting great interest in studies, as it is a biopolymer from a renewable source and widely available in nature. It can be used in several applications, such as in the textile, paper and packaging industries, in the production of sensors and biosensors and as a matrix in composites. In this context, the present work aims to manufacture and characterize nanocellulose (NC) nanocomposites containing silver. Two routes were investigated: (i) composite nanocellulose films containing silver nanoparticles (AgNPs) chemically synthesized and (ii) incorporation of silver through the sputtering process from silver nitrate powder (AgNO₃). The nanocomposite films were made from a suspension of nanocellulose and AgNPs. The AgNPs were synthesized by chemical reduction with sodium citrate (Na₃C₆H₅O₇) and incorporated into the NC films using a vacuum filtration system. Another method used was the sputtering process, from the silver salt placed in the lower sample holder of the plasma reactor. For the treatment, the use of argon gas and a mixture of argon and oxygen (90% and 10%, respectively) was investigated. The plasma was excited by the application of radio frequency of 13.56 MHz, power from 150 to 200 W, and treatment time from 30 to 90 min, with a working pressure of 14.9 to 8.8 Pa. After deposition, the samples were characterized with X-ray diffraction (XRD), profilometry, absorption in the Ultraviolet and Visible region (UV-Vis), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS), angle of microbiological contact and analysis. The results obtained for the XRD were similar in the two routes studied showing the same diffraction angles at 14, 16 and 22 °, with the profilometer it was observed the formation of a thin film in the glass samples, the data obtained in the UV analysis -Vis indicate absorption bands similar to the chemical route, for the characterization in SEM, there was also similarity, with observation of homogeneity in the morphology of all samples synthesized through the chemical route, whereas for the plasma route there was a dependent morphological change treatment parameters. The analysis by the EDS technique, performed for the chemical route presents a low percentage of silver, while the plasma route indicates a variation in the silver content on the surface of the membranes from 3.6 to 31% of silver depending on the parameters. In the microbiological analysis, the chemical route showed an average inhibition halo of 7.4 mm for *Staphylococcus aureus* and 7.8 mm for *Pseudomonas aeruginosa*, and for the test

performed for the plasma route, no growth of bacterial colonies was observed on the plates indicating the antimicrobial activity of nanocomposite films under T5 and T6 conditions. Therefore, the results confirm the incorporation of silver by the Sputtering method from silver nitrate, as well as the bactericidal activity in agreement with the results of the nanocomposites made with the chemical synthesis of the AgNPs.

Keywords: Plasma deposition. Antimicrobial effect. Silver.

Lista de Figuras

Figura 1: Evolução da área superficial específica com a diminuição da aresta de um cubo, mantendo-se o volume total de material.....	14
Figura 2: Representação dos métodos de manufatura dos materiais em nanoescala: Top-down e Bottom-up.	15
Figura 3: Divisão dos nanocompósitos.	16
Figura 4: Ilustração com os diferentes níveis de formação de uma microfibrila de madeira: a) seção transversal que forma uma única subunidade, em que as forças de van der Waals mantêm as cadeias de celulose unidas. b) Seção transversal de fibrilação elementar, c) seção transversal de microfibrila e d) seção lateral de microfibrila.	18
Figura 5: Ilustração da nanocelulose com a região ordenada e desordenada.....	18
Figura 6: Estrutura química da Celobiose.	19
Figura 7: Modo de ação da prata em uma bactéria	21
Figura 8: Oscilação dos plásmons localizados nas nanopartículas pelo campo elétrico da radiação oscilante.	23
Figura 9: Visão esquemática interna de um reator de plasma.....	25
Figura 10: a) Excitação do elétron de uma camada interna para uma camada mais externa e b) Colisão elétron molécula provocando a ionização	26
Figura 11: Processo de sputtering.	28
Figura 12: Ilustração do aparato experimental a) desenho esquemático b) fotografia do filme de nanocelulose sobre o funil.	31
Figura 13: Ilustração do porta filme.....	32
Figura 14: Representação esquemática do suporte de PVC para o armazenamento dos filmes a) Grelhas organizadas no suporte universal b) armazenamento dos filmes.....	32
Figura 15: Esquema ilustrativo dos equipamentos utilizados na rota a plasma.	33
Figura 16: Diagrama da disposição das amostras e do <i>AgNO3</i> dentro do reator (a) vista frontal do reator; (b) vista superior do eletrodo superior.	34
Figura 17: Etapas do processo do teste microbiológico.....	39
Figura 18: Difractogramas dos filmes nanocompósitos confeccionados pela rota química.	41
Figura 19: Difractogramas dos filmes nanocompósitos confeccionados pela rota a plasma a) NC, T1 e T2, b) T3, T4-Controle 3 NC c) T5 e T6 d) T7 e T10.	41
Figura 20: Dados UV-Vis a) espectro de absorbância por comprimento de onda b) amostra da síntese de AgNPs reduzido por citrato de sódio.	44

Figura 21: Espectro UV-Vis das bandas de absorção para a amostra de vidro inseridas no tratamento.	45
Figura 22: Micrografias dos filmes de NC e AgNPs, confeccionadas por rota química:	47
Figura 23: Micrografias dos filmes confeccionados pela rota a plasma:	47
Figura 24: Micrografias dos filmes confeccionados pela rota a plasma: a) T7 e b) T10.	48
Figura 25: Gráficos obtidos a partir da técnica de EDS:.....	49
Figura 26: Gráficos obtidos com a técnica EDS a) T7 e b) T10.	51
Figura 27: Imagem da técnica ângulo de contato para a amostra de NC com AgNPs.....	52
Figura 29: Ângulo de contato das amostras em função da condição de tratamento.	53
Figura 30: Ângulo de contato para amostras de poliésteres tratadas com o processo de sputtering em função do tempo de tratamento.....	53
Figura 30: Teste microbiológico por halo de inibição para amostras com AgNPs. Os números apresentados na figura refere-se a quantidade nominal das AgNPs em cada filme testado.	54
Figura 31: Coloração característica dos filmes de NC contendo prata.	56
Figura 32: Teste microbiológico para os T7 e T10.	56

Lista de Tabelas

Tabela 1: Relação dos parâmetros utilizados no tratamento a plasma da NC para incorporação de prata pelo processo de <i>sputtering</i>	34
Tabela 2: Relação das técnicas de caracterização com os respectivos objetivos.	35
Tabela 3: Área dos picos de difração 16 e 22,5° ajustados com a função Pseudo-Voght, para os diferentes filmes sintetizados por rota química.....	42
Tabela 4: Área dos picos de difração ajustados com a função Gauss, para os diferentes filmes sintetizados por rota a plasma.....	43
Tabela 5: Espessura do filme formado para os diferentes tratamentos sobre a lâmina de vidro.	44
Tabela 6: Resultado quantitativo da concentração da prata para a rota a química para as amostras com diferentes quantidades nominais de AgNPs.	50
Tabela 7: Resultado quantitativo da concentração da prata para a rota a plasma para os diferentes tratamentos.....	50
Tabela 8: Dados quantitativos da técnica EDS para as amostras T7 e T10.	51
Tabela 9: Resultado do teste microbiológico pelo método de Jis Z-2801.....	55

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	Nanomateriais	13
2.2	Nanocompósitos	15
2.3	Nanocelulose	17
2.4	Prata e Nanopartículas de prata	19
2.5	Plasma.....	23
2.5.1.	Processo de deposição por <i>Sputtering</i>	27
2.6	Objetivos e justificativas	28
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1.	Rota Química.....	29
3.1.1.	Síntese de nanopartículas de prata.....	29
3.1.2.	Síntese de filmes de NC	30
3.1.3.	Preparação dos filmes compósitos.....	31
3.2.	Rota a Plasma	32
3.2.1.	Incorporação de prata por <i>sputtering</i> em filmes de NC.....	33
3.3.	Caracterização	35
3.3.1.	Difração de raios X (DRX).....	35
3.3.2.	Perfilometria	36
3.3.3.	Absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	36
3.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva	37
3.3.5.	Ângulo de Contato.....	38
3.3.6.	Método Jis (Japanese Industrial Standard)	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1.	Difração de Raios X	40
4.2.	Perfilometria	43

4.3.	UV-Vis	44
4.3.1.	Determinação do tamanho das AgNPs utilizada na rota química	44
4.3.2.	UV-Vis para a rota a plasma.....	45
4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS	45
4.5.	Ângulo de contato.....	52
4.6.	Teste microbiológico.	54
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
	REFERÊNCIAS.....	59

1. INTRODUÇÃO

Dentre as pesquisas contemporâneas, a nanotecnologia contempla técnicas de preparo de materiais em escala nanométrica, proporcionando grandes avanços tecnológicos na produção de produtos novos e eficientes- (CERAVOLO, 2015). Assim, nanotecnologia é a ciência responsável por estudar os materiais em escala nanométrica ($10^{-9}m$), os materiais desta escala apresentam novos comportamentos, com propriedades diferentes daquelas observadas em escala macroscópica (DAL'ACQUA, 2013).

Dentre as matérias-primas biodegradáveis, a celulose possui um alto potencial de uso e reuso na cadeia produtiva, por se tratar de um biopolímero de fonte renovável, com fibra forte, resistente e flexível (SANTANA, 2015). Por essa razão, grandes empresas produtoras de celulose investem em novas tecnologias e em pesquisas para ampliar a viabilidade de uso da celulose em diferentes áreas e formas de aplicação como por exemplo em nanocompósitos (Suzano Papel e Celulose , 2016).

Os nanocompósitos, por sua vez, constituem-se de materiais sólidos com mais de uma fase, ou seja, precisam necessariamente possuir dois ou mais componentes, sendo que pelo menos um destes apresente uma das três dimensões inferiores a 100 nanômetros (*nm*).

A prata, bem como as nanopartículas de prata (AgNPs) possuem reconhecidas propriedades, o que a torna uma alternativa plausível para potencializar a eficiência do material de interesse. Além das propriedades físicas e química, a prata possui reconhecida atividade antimicrobiana. Assim sendo, nanocompósito de nanocelulose com prata é uma alternativa para melhorar de um determinado material.

De acordo com os trabalhos de Shu-Ming (2011), filmes de celulose microcristalina com AgNPs obtidos através de rotas de síntese assistida por microondas, mostraram a eficiência do filme como agente bactericida em relação ao aumento da quantidade de AgNPs e celulose. Os filmes nanocompósitos com 0,075g da suspensão celulose-AgNPs formaram halos de inibição de 10 mm e 2.5 mm, para *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* respectivamente. Com o aumento da concentração da suspensão para 0,150 g os halos de inibição passaram a ser de 12,5 mm e 6,5 mm, respectivamente, comprovando sua eficiência.

Para Fisher (2017), os biopolímeros são atraentes, pois geralmente são materiais de baixo custo e versáteis podendo ser processado em filmes finos. Seu trabalho explora a incorporação de AgNPs em celulose bacteriana via imersão e conclui que o potencial de redução microbiana é de 98% para *Staphylococcus aureus*.

Processos de pulverização catódica com um alvo prata para a modificação superficial de materiais é uma alternativa, pois se trata de uma tecnologia ecologicamente correta. Para Jiang, Qin et al (2010) este processo é promissor por adicionar ao material novas funcionalidades como a alteração da molhabilidade; melhora a capacidade mecânica e elétrica e ainda aumenta o efeito bactericida. Em seu estudo, apresenta resultados com fibras de poliésteres revestidos com prata a partir do tratamento a plasma usando um alvo de prata. Após a modificação da superfície no poliéster demonstraram que ângulo de contato aumenta para $\approx 132,2^\circ$ com um ótimo desempenho bactericida inibindo 98% das bactérias testadas.

Muitos estudos vem sendo realizado a fim de incorporar AgNPs, modificando a superfície do material com processos de tratamentos a plasma. Kratochivil (2018) realizou um levantamento bibliográfico dos trabalhos realizados com plasma e partículas prata. Neste trabalho, o autor afirma que revestimentos com prata são promissores, entretanto fatores como resistência ao desgaste, estabilidade das AgNPs, a capacidade de procedimentos comuns de esterilização, ou, ainda implantar e integrar a prata com os substratos, são pontos a serem estudados com mais atenção. Assim, novas técnicas baseadas em metodologias a plasma se apresentam como uma alternativa esperançosa para revestimentos com efeito antibacterianos.

Diante do exposto, verifica-se a importância e as perspectivas de avanço nas áreas de pesquisa e aplicação da nanocelulose com o elemento de prata utilizando as técnicas a plasma, já que é uma metodologia em que ocorre a modificação superficial sem alterar as camadas mais profundas do material. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo confeccionar e caracterizar filmes de nanocelulose contendo prata. Duas rotas serão investigadas: (i) filmes compósitos de NC contendo AgNps sintetizadas quimicamente e (ii) incorporação da prata por meio do processo de *sputtering* a partir do pó de nitrato de prata (AgNO_3).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nanomateriais

A palavra visionária nanociência foi anunciada pelo físico Richard Feynman, considerado o “Pai da Nanotecnologia”, quando (em 1959) Feynman proferiu uma palestra intitulada “Há muito espaço lá embaixo” introduzindo a concepção que o homem poderia manipular os átomos e conseqüentemente criar estruturas a fim de obter novos materiais (CADIOLI e SALLA, 2006).

A nanotecnologia é capaz de manipular átomos e moléculas individualmente para produzir materiais nanoestruturados com aplicações no mundo macroscópico que compreendem diferentes setores da economia como, por exemplo, na medicina; energia; embalagens; cosméticos; indústrias têxteis; indústrias alimentícias e agricultura. (SKATKIN, 2013). De tal modo, a nanotecnologia busca aproveitar as novas propriedades que surgem nos materiais nanométricos, controlando o tamanho e a forma, obtendo assim novos dispositivos tecnológicos com a finalidade e aplicação específica (PIMENTA e MELO, 2007).

O estudo dos fenômenos e das propriedades dos materiais em escala atômica e molecular refere-se à escala nanométrica ($10^{-9} m$ ou nm), na qual os materiais possuem características comportamentais diferentes da escala macroscópicas (PACHECO, 2005). Sendo assim, a nanociência é denominada como uma ciência transversal por estar presente em todos os setores tecnológicos, atrelando diferentes domínios da ciência.

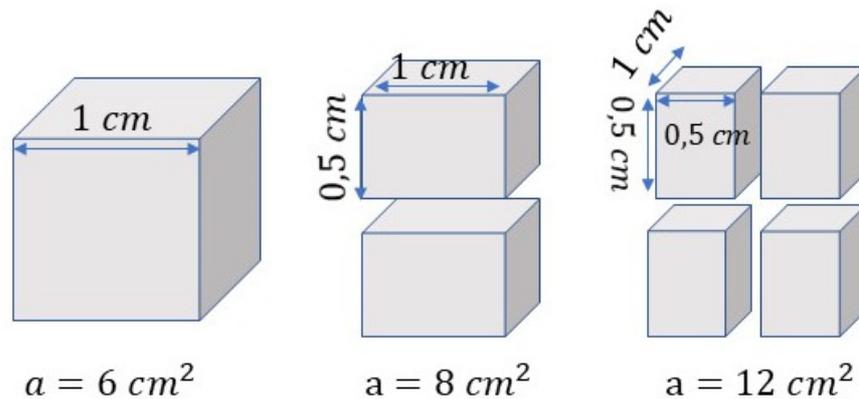
A interdisciplinaridade da nanociência converge para a inovação, capaz de contribuir na busca de respostas para atributos científicos conforme descrito por Borschiver (2005)

A multiplicidade de aplicações é imensa e demanda de conhecimentos multidisciplinares, baseados na física, química, biologia, ciência e engenharia de materiais, computação, entre outras áreas, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo (BORSCHIVER, 2005).

A manipulação dos nanomateriais oferece propriedades distintas dos sólidos típicos, pois o efeito da superfície se torna mais evidente para frações com tamanhos entre 1 – 100 nm em pelo menos uma das três dimensões. Com a diminuição do tamanho do material, obtém-se conseqüentemente um aumento na área superficial específica conforme a Figura 1. Este aumento significativo determina diversas propriedades e características específicas do material

nessa escala, que não seriam observadas nos materiais macroscópicos (MARTINS e TRINDADE, 2012).

Figura 1: Evolução da área superficial específica com a diminuição da aresta de um cubo, mantendo-se o volume total de material.



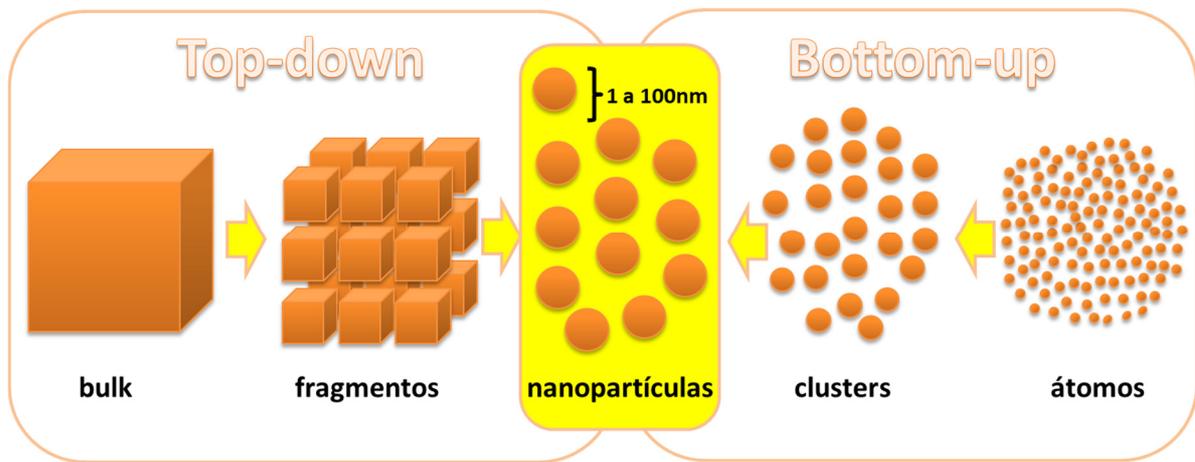
Fonte: Adaptado de (MARTINS e TRINDADE, 2012)

Além do efeito da área superficial, outras leis também governam a nanoescala, tais como, os “efeitos quânticos”, que começaram a ser discutidos no início do século XX com os trabalhos de Max Planck em 1900, na descrição dos fenômenos que ocorrem em níveis atômicos e subatômicos (FILHO, 2002). Além disto, por apresentar maior área superficial, o material se torna quimicamente reativo, enquanto na forma macro é inerte (BERWIG e ENGELMANN, 2018).

O processo de produção de um nanomaterial é importante, pois permite controlar as suas propriedades, tendo em vista as especificações da sua aplicação. Os métodos utilizados para formar um nanomaterial visam controlar vários parâmetros como tamanho, distribuição, forma, estrutura cristalina, composição das nanopartículas (sem impurezas), controle da nucleação, estabilização das propriedades físicas e estruturais. (ZARBIN, 2007).

As técnicas de formação de um nanomaterial são comumente divididas em duas abordagens principais: *i) top-down* ou *breakdown* (topo-base ou desconstrutivo) e *ii) bottom-up* ou *build-up* (base-topo ou construtivo). A Figura 2 representa esquematicamente as técnicas de manufatura em nanoescala.

Figura 2: Representação dos métodos de manufatura dos materiais em nanoescala: *Top-down* e *Bottom-up*.



Fonte: (MEDEIROS, 2018)

A abordagem da técnica *top-down* diz respeito ao uso de processos mecânicos e químicos, em que o desenvolvimento das nanoestruturas tem por objetivo reduzir materiais massivos para uma escala nano. O método *bottom-up* envolve a construção de estruturas átomo a átomo ou molécula a molécula, este é baseado nas propriedades moleculares de auto-organização, em que átomos ou moléculas se arranjam nas estruturas sob controle das interações físicas ou químicas. (TREVISAN, SANTANA e TORRE, 2010). De modo geral, os materiais em escala nano correspondem a uma nova categoria de materiais, com características singulares e eficácia na aplicação desejada. Assim, todas as classes de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros e compósitos) podem ter suas propriedades moduladas sem alteração na sua composição química e/ou estrutura, mas unicamente pelo controle do tamanho e formato de suas partículas.

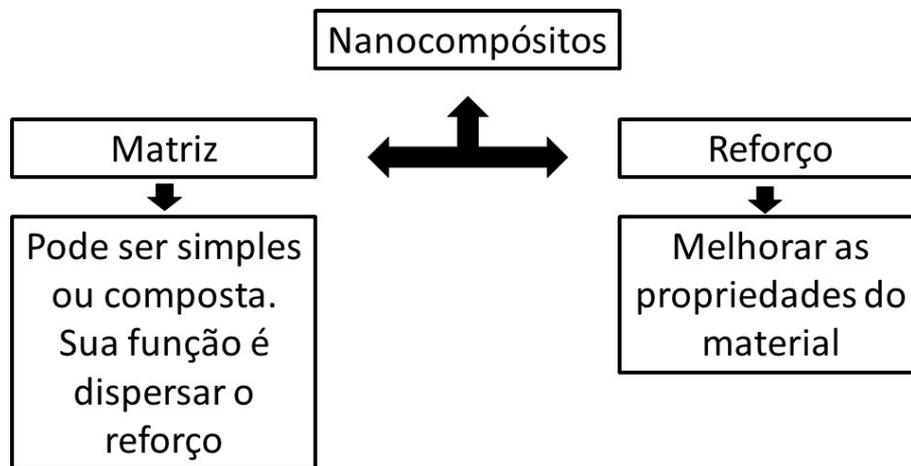
2.2 Nanocompósitos

O termo material compósito surgiu em meados do século XX como uma promissora classe de materiais de engenharia cujo significado é “formado por duas ou mais partes distintas”. A partir dessa definição, qualquer material constituído de dois ou mais componentes com propriedades físico-químicas distintas e não miscíveis, podem ser tratados como um material compósito (MOREIRA, 2009).

Os nanocompósitos, por sua vez, são materiais nos quais pelo menos um de seus componentes apresentam dimensões nanométricas. Esta combinação em nanoescala tende a originar compósitos com propriedades melhoradas quando comparados com os compósitos convencionais (MORAES, BOTAN e LONA, 2014).

Tais melhorias, ocorrem devido às interações na interface entre matriz/reforço, tendem a aumentar em escala nanométrica e isto faz com que haja um progresso nas propriedades de interesse no material, conforme Figura 3 (OLIVEIRA, BARBOSA, *et al.*, 2015). Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com sua matriz, sendo nanocompósitos de matriz metálica, cerâmica e polimérica.

Figura 3: Divisão dos nanocompósitos.



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, BARBOSA, *et al.*, 2015)

Muitos materiais compósitos consistem em uma fase descontínua distribuída em uma fase contínua, havendo uma interface reconhecível entre eles. A fase descontínua, denominada de reforço, normalmente é mais resistente e apresenta propriedades mecânicas superiores àquelas da fase contínua, conhecida como matriz. A matriz tem como função proteger o reforço, enquanto o reforço melhora a eficiência do material (BORSCHIVER, 2005). Assim, materiais nanocompósitos são materiais híbridos obtidos pela distribuição de partículas em escala nanométrica em uma matriz.

2.3 Nanocelulose

Atualmente a celulose é considerada o polímero natural mais abundante na natureza, sendo a madeira a principal e tradicional fonte (PEREIRA, ROSA, *et al.*, 2015). Independente da origem, a celulose pode ser considerada estruturalmente como polissacarídeo $(C_6H_{10}O_5)_n$, que é a principal componente celular dos vegetais (FERESIN F., 2016). A variação dos elementos carbono, oxigênio e hidrogênio que constituem a celulose, assim como a morfologia da fibra, depende de cada tipo de vegetal, o que acaba influenciando nas propriedades poliméricas do material (PEREIRA, ROSA, *et al.*, 2015).

No caso da celulose de origem vegetal, os processos para obtenção de NC consistem em diminuir as dimensões das fibras. Dentre eles, destacam-se: homogeneizadores de alta pressão, microfluidização e moagem criogênica. Nos homogeneizadores, as fibras são primeiro expostas a altas pressões, e em seguida colidem com uma válvula e um anel de impacto que abre e fecha, de modo que as fibras sofrem elevadas forças de cisalhamento e de impacto. Na microfluidização, a polpa celulósica é impulsionada para dentro de uma câmara com alta pressão e sofre cisalhamento devido à colisão com as paredes do equipamento. E na moagem criogênica, as fibras são congeladas com o uso de nitrogênio líquido e depois expostas a altas forças de cisalhamento (SILVA, 2017).

Outra fonte de obtenção de NC consiste nos processos biológicos conduzidos a partir das bactérias (FERESIN F., 2016). Nesse caso, ela é altamente cristalina e livre de outros componentes encontrados nos vegetais, como lignina e hemicelulose (NUNES, 2014).

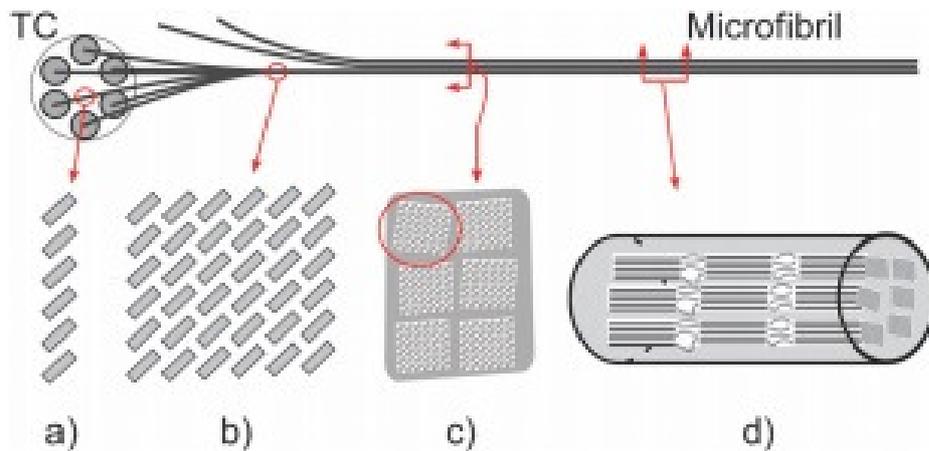
De acordo com a literatura é possível encontrar várias nomenclaturas, ou uma família de nanocelulose subdividida em: microfibrilada (MFC) ou nanofibrilada (NFC), microfibrila ou nanofibrila de celulose, nanocristais de celulose ou *nanowhiskers* (WEI, RODRIGUEZ, *et al.*, 2014) (NUNES, 2014).

Nas árvores e plantas, as microfibrilas ou nanofibrilas (Figura 4) de celulose se constituem de seis fibras elementares, conforme ilustrado na Figura 4c). Cada uma dessas fibras elementares é constituída de 36 cadeias de celulose dispostas na estrutura de cristal (Fig. 4b) com uma seção transversal quadrada de 3 a 5 nm de largura e 500 a 2000 nm de comprimento (MARITINI, MOON, *et al.*, 2011)

A NC possui propriedades mecânicas caracterizadas pelas regiões ordenadas (cristalinas) que contribuem para a rigidez e desordenadas (amorfas) responsáveis pela flexibilidade e elasticidade do material, conforme a Figura 5. Segundo Dufresne (2014), tal

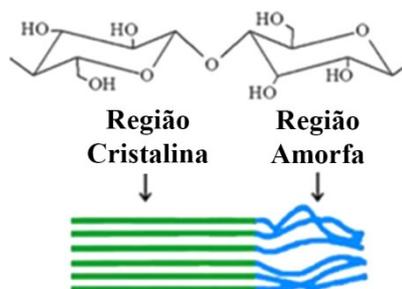
propriedade tem sido utilizada para suporte ou matriz, proporcionando uma dispersão homogênea e forte a adesão interfacial para reforço em compósitos.

Figura 4: Ilustração com os diferentes níveis de formação de uma microfibrila de madeira: a) seção transversal que forma uma única subunidade, em que as forças de van der Waals mantêm as cadeias de celulose unidas. b) Seção transversal de fibrilação elementar, c) seção transversal de microfibrila e d) seção lateral de microfibrila.



Fonte: (MARITINI, MOON, *et al.*, 2011)

Figura 5: Ilustração da nanocelulose com a região ordenada e desordenada.

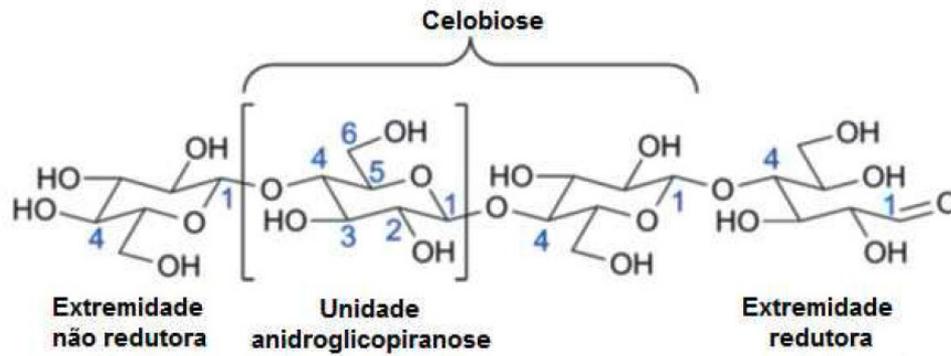


Fonte :Adaptado de (SOFLA, BROWN, *et al.*, 2016)

A NC possui uma estrutura complexa, definida por grande variedade de compostos orgânicos. Sua constituição primária consiste na sequência de unidades repetitivas de $\beta - D$ glicopiranosose, unidas por ligações covalentes, formando anidroglicopiranosose e com ligações $\beta - 1,4 -$ glicosídicas originando a estrutura da celobiose, conforme mostra a Figura 6 (CAMARGO, 2017). A celobiose apresenta grupos hidroxilas (OH) livres localizados nos átomos de carbono C2, C3 e C6 (Figura 6), que possibilitam a ocorrência de ligações de hidrogênio intra e intermolecular nas cadeias da estrutura (LIMA, 2016). Tais grupos OH na

camada mais externa da celulose favorecem a formação de ligações de hidrogênio, resultando em um aglomerado de cadeias de celulose muito ordenadas, responsáveis pela formação das regiões cristalinas do material (SANTOS, QUEIROZ, *et al.*, 2012).

Figura 6: Estrutura química da Celobiose.



Fonte: Adaptado de (CREDOU e BERTHELOT, 2014)

Além das propriedades físicas e químicas, a nanocelulose possui também propriedades biológicas como a biocompatibilidade, que se refere à capacidade de um material estranho se adaptar ao corpo humano sem causar alterações no mesmo, sendo este o requisito essencial para materiais biomédicos. (DUFRESNE e LIN, 2014). Portanto, a NC é considerada um biopolímero que pode ser utilizado em diversas aplicações na área médica, como em válvulas cardíacas, cateteres, engenharia de tecidos, pele artificial, cartilagem e curativos. (KARGARZADEH, MARIANO, *et al.*, 2017).

2. 4 Prata e Nanopartículas de prata

O ouro e o cobre foram os primeiros metais a serem descobertos na natureza, a prata por sua vez segue como o terceiro metal encontrado na sua forma pura. A palavra prata e seu símbolo químico Ag advém do brilho característico que tanto no grego (*argyros*), quanto no latim (*argentum*) significa brilhante. (ALEXANDER, 2009).

Antigas citações a respeito de objetos feitos de prata datam de 5000 a.C. provenientes da Índia, em que materiais desse metal foram encontrados em túmulos na importante cidade-estado Suméria na antiga Mesopotâmia. Há indícios também em citações de artigos religiosos do uso de objetos de prata como na Bíblia em Gênesis 44:2 “E o copo, o copo de prata (...)”,

essa citação apresenta um relato sobre a época egípcia em 3000 a.C. (SOUZA, RODRIGUES, *et al.*, 2013)

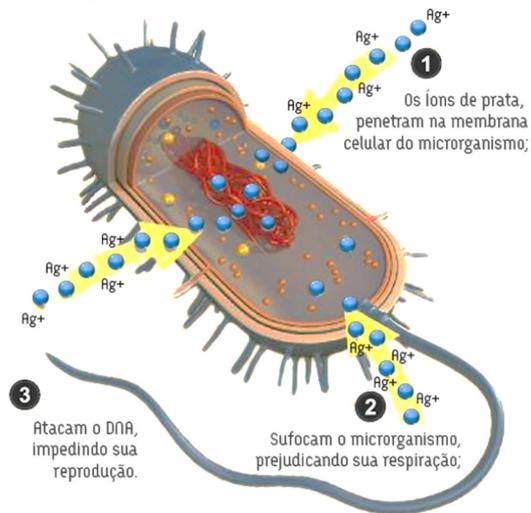
Localizado no grupo 11 e no 5º período na tabela periódica, a prata possui o potencial de redução padrão positivo e, por isso, não é suscetível à oxidação pelos íons H^+ e devido a essa propriedade é aplicada em joias e ornamentos. Por ser o melhor condutor de corrente elétrica dentre os metais, a prata é aplicada em componentes eletrônicos como celulares, computadores, circuitos eletrônicos e televisores (SOUZA, RODRIGUES, *et al.*, 2013).

Uma aplicação muito estudada por pesquisadores é o uso da prata na área biomédica, a qual está associada há mais de dois milênios. O “pai da medicina”, Hipócrates, escreveu sobre o uso da prata para melhorar o tratamento de feridas por volta de 400 a.C., destacando-a pela capacidade de limitar inflamações e infecções (STEINMAN, 2017). E mesmo antes do entendimento da dinâmica dos microrganismos a prata já era usada para interromper o seu crescimento: moedas de prata, por exemplo, eram jogadas em barris de vinho para manter o líquido fresco; e os médicos, durante décadas, usavam gotas de nitrato de prata nos olhos dos recém nascidos para evitar infecções (SOUZA, RODRIGUES, *et al.*, 2013).

Durante a Primeira Guerra Mundial, as feridas dos soldados nos campos de batalha foram embrulhadas em folha de prata e suturas de prata foram usadas para fechar feridas profundas. Ainda no século XX, dezenas de enfermos consumiram prata tanto pela ingestão, inalação, quanto pela via intravenosa a fim de prevenir doenças e infecções (ZAMPIERI, 2012).

Mas como a prata age para que o efeito bactericida ocorra? A resposta para essa questão está na habilidade da prata em se acomodar na parede da membrana celular do microrganismo, interrompendo a captação de nutrientes necessários. Além disso, quando a prata se encontra em escala nano podem interagir com os grupos tióis e aminas se ligando a estruturas enzimáticas e bases nitrogenadas do DNA, alterando o processo biológico da célula bacteriana causando então a sua morte (Figura 7) (ZANONI, 2018).

Figura 7: Modo de ação da prata em uma bactéria



Em geral, em determinadas concentrações, o uso da prata é seguro, mas quando administradas em grandes doses pode causar convulsões, distúrbios gastrointestinais e a argiria (ALEXANDER, 2009). Esta última é uma doença causada pela exposição excessiva e prolongada à prata e aos sais de prata, seja através contato com a pele, ingestão ou inalação, para que a prata se torne tóxica para o ser humano é necessário uma dose de nitrato de prata de $26 \mu\text{g}/\text{kg}$ (DURÁN, ROLIM, *et al.*, 2018). Durán (2018) salienta os efeitos tóxicos da prata, que são distintos mesmo em escala nanométrica, e ressalta a necessidade de mais estudos nessa área, conforme segue:

Resultados de estudos *in vivo*, tanto com camundongos quanto com humanos demonstraram baixa toxicidade. Todavia, é evidente que existe a necessidade de estudos com mais tempo de exposição a avaliação em sistemas fisiológicos ainda não estudados. A utilização de materiais de referência (certificados) e estudos toxicológicos integrados (Inter - laboratoriais) são de fundamental importância para o avanço do conhecimento e regulamentação envolvendo nanopartícula de prata. (DURÁN, ROLIM, *et al.*, 2018)

Conforme discutido anteriormente a prata possui uma gama de aplicações, sendo utilizadas desde antiguidade, porém, o estudo da relação entre o tamanho de partícula e os efeitos sobre suas propriedades antimicrobianas se deram a partir de 1924, quando foram introduzidos os estudos sobre a síntese e estabilização de colóides por processos eletrolíticos,

capazes de obter partículas com dimensões entre 10^{-4} e 10^{-6} cm de diâmetro (FERNANDES, 2014).

A prata em sua forma reduzida ou nanopartículas de prata (AgNPs), é um dos nanomateriais mais estudados atualmente principalmente na incorporação em dispositivos usados na medicina, incluindo cimento ósseo, instrumentos cirúrgicos, máscaras cirúrgicas etc. O método mais comum para sintetizar as nanopartículas de prata é o método de Lee e Meisel, em que nitrato de prata ($AgNO_3$) é usado como fonte do metal. Tal método é uma adaptação do método de Turkevich desenvolvido para sintetizar nanopartículas de ouro usando o ácido cloráutico com citrato de sódio como agente redutor. Outro método é o desenvolvido por Creghton em que o $AgNO_3$ é reduzido utilizando borohidreto de sódio ($NaBH_4$), sendo o tamanho final da partícula a principal vantagem do método (FERNANDES, 2014).

Um ponto primordial após a redução das partículas para a escala nano é a necessidade do meio dispersante e sua estabilidade. O mecanismo de estabilização das nanopartículas coloidais são basicamente os fenômenos eletrostáticos, já que são instáveis por apresentarem altos valores de energia superficial. No decorrer do processo, as nanopartículas tendem a se aglomerar e crescer, ocorrendo a diminuição na energia total do sistema, surgindo a necessidade de serem estabilizadas (SÁ, 2015).

A carga da superfície na fase dispersa pode ser aumentada pela adição de um surfactante iônico, que proporciona uma proteção eletrostática das nanopartículas inibindo a adesão entre elas. As nanopartículas também podem ser estabilizadas por meio da interação estérica que ocorre devido à presença de moléculas grandes ligadas à superfície das nanopartículas como, por exemplo, polímeros e surfactantes não iônicos. No processo de estabilização eletrostática, as nanopartículas são repelidas devido à interação entre as moléculas carregadas na superfície, enquanto na estabilização estérica há a adsorção de aditivos poliméricos ao seu redor, de modo que as cadeias sobre sua superfície impeçam a aproximação das partículas dispersas, evitando a agregação (GARCIA, 2011).

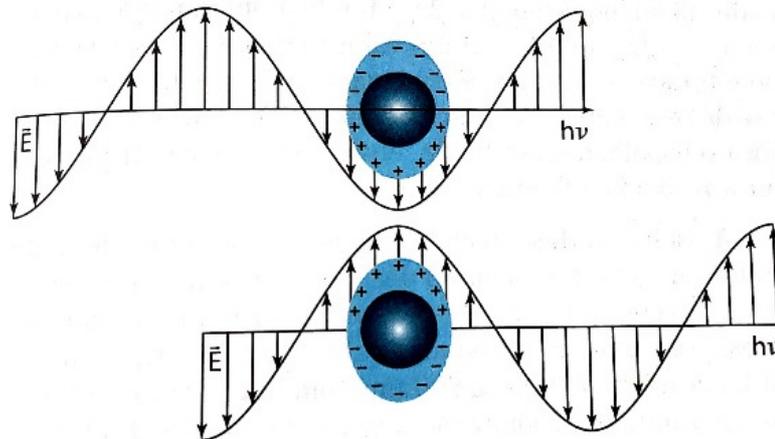
O emprego de materiais contendo nanopartículas metálicas apresenta diversas vantagens, destacando-se pela alta eficiência catalítica, proporcionada pelo aumento da área superficial em relação aos catalisadores sólidos, a possibilidade de controle de forma, estrutura e composição; a manutenção da mobilidade e da dinâmica de reação típica dos catalisadores e ainda a variedade de aplicação em função da natureza do catalizador e da modificação física e química da superfície (TOMA, 2016).

Outro efeito característico das nanopartículas é o efeito plasmônico, que ocorre em elementos metálicos como a prata, que apresenta configuração eletrônica com níveis internos

$(n - 1) s^2, p^6, d^{10}$ completos e um elétron no nível mais externo (ns^{-1}) fracamente ligado participando de uma banda de condução metálica ao nível da superfície. Como as partículas apresentam dimensões bem menores em relação ao comprimento de onda da luz visível os elétrons da superfície podem oscilar em ressonância com a radiação eletromagnética, formando os plásmons de superfície. (TOMA, 2016).

A excitação dos plásmons ocorre pelo campo elétrico oscilante em função da frequência de radiação, conforme a Figura 8. Este fenômeno é resultado do deslocamento dos elétrons no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente; essa oscilação induz a um dipolo elétrico e o aparecimento de um campo elétrico restaurador, o qual possui a função de restaurar o equilíbrio dado pela distorção das cargas (SANTOS, SANTOS, *et al.*, 2016).

Figura 8: Oscilação dos plásmons localizados nas nanopartículas pelo campo elétrico da radiação oscilante.



Fonte: (TOMA, 2016)

2.5 Plasma

A crescente demanda por novos materiais, associada ao avanço da tecnologia e à busca por alternativas economicamente viáveis de produção e modificação, têm motivado diversas pesquisas na área de ciência e tecnologia de materiais. Nas últimas décadas, muitas abordagens relacionadas às modificações superficiais vêm sendo estudadas, as quais permitem melhorar as propriedades e características do material, mantendo a integridade do seu interior e tornando a sua aplicação mais eficiente. Uma possibilidade de modificar a superfície de um material é utilizar o tratamento a plasma.

O plasma, de acordo com Yasuda (1985), pode ser considerado como o quarto estado da matéria. Trata-se de um gás parcialmente ionizado que conduz eletricidade e é ao mesmo tempo eletricamente neutro, visto que é formado por espécies positivas e negativas na mesma proporção.

Bittencourt (2018) reforça a definição do plasma previamente mencionada: “Do ponto de vista científico, a matéria do universo, eu classifico frequentemente em termos de quatro estados: sólido, líquido, gasoso e plasma”.

A diferenciação dos estados da matéria é a força de ligação que mantém os átomos ligados. Estas forças são relativamente fortes em um sólido, fracas em um líquido e quase ausentes no estado gasoso. Para que haja a transformação é necessário fornecer energia ao sistema. Por exemplo, ao aquecer uma substância sólida ou líquida, os átomos ou moléculas adquirem mais energia cinética superando a energia potencial, o que leva à transição de fase. Em caso de transição gasosa, se for fornecida energia suficiente a um gás ele se dissociará gradativamente em um gás atômico e, em altas temperaturas, uma fração crescente dos átomos terá energia cinética suficiente para superar, por colisões, a energia de ligação dos elétrons dos orbitais mais externos resultando em um gás ionizado, ou seja, o plasma (BITTENCOURT, 2018).

Em geral, o plasma não precisa ser necessariamente gerado fornecendo energia a um gás na forma de calor, ele pode ser gerado também aplicando um campo elétrico ou magnético. No caso do campo elétrico, costuma-se aplicar alta tensão, formando uma diferença de potencial entre dois eletrodos metálicos. A região entre os eletrodos, composta por átomos, íons do gás de interesse para o trabalho e elétrons que constituem o plasma, possuem propriedade de luminescência, devido ao decaimento das espécies excitadas nas colisões e a emissão de fótons na faixa da radiação visível (CARVALHO, 2016).

De acordo com Junior (2001), quando uma diferença de potencial é aplicada nos eletrodos, em um reator completamente fechado e a uma pressão muito baixa, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras espécies produzindo assim mais íons e elétrons conforme a expressão a seguir:



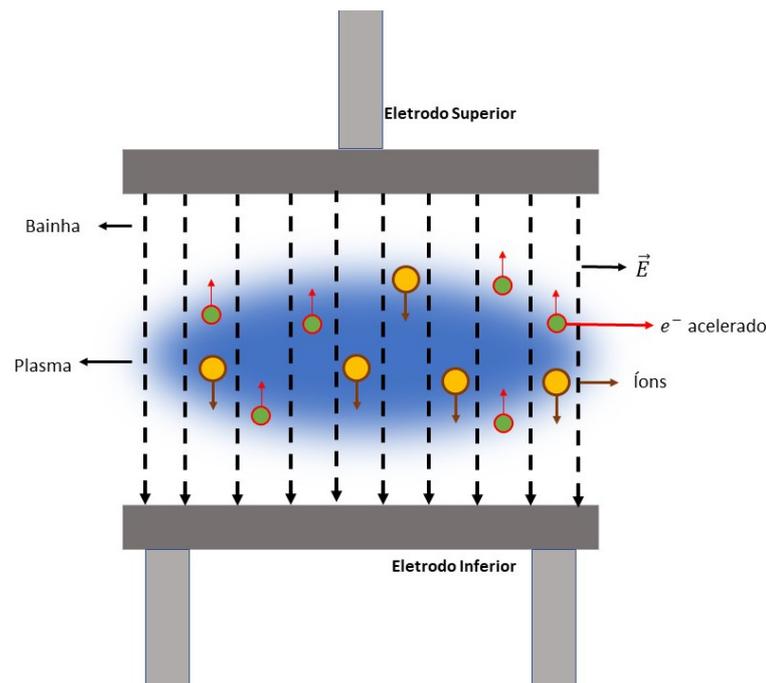
onde G^{0} é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e G^{+} representa um íon deste gás.

É importante salientar que quando os elétrons são submetidos à ação de um campo elétrico a baixa pressão, eles são acelerados adquirindo energia cinética, ou seja, os elétrons

primários presentes no gás atuam como conversores de energia elétrica em energia cinética conforme a Figura 9 (BATTAGLIN, 2016). Uma característica deste tipo de plasma é que o sistema não está em equilíbrio termodinâmico, visto que, elétrons, íons e moléculas possuem diferentes temperaturas devido às diferentes energias cinéticas que cada espécie possui e confere ao plasma (YASUDA, 1985).

A formação da região luminosa é chamada de luminescência catódica com coloração específica do gás utilizado. Ela surge devido à excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. Entre a região na qual ocorre o início dessa luminescência e o cátodo (eletrodo positivo) existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é de baixa concentração de cargas devido ao gradiente do potencial; em sequência a esse espaço escuro há um espaço de alta luminosidade denominada de luminescência negativa (BATTAGLIN, 2016).

Figura 9: Visão esquemática interna de um reator de plasma



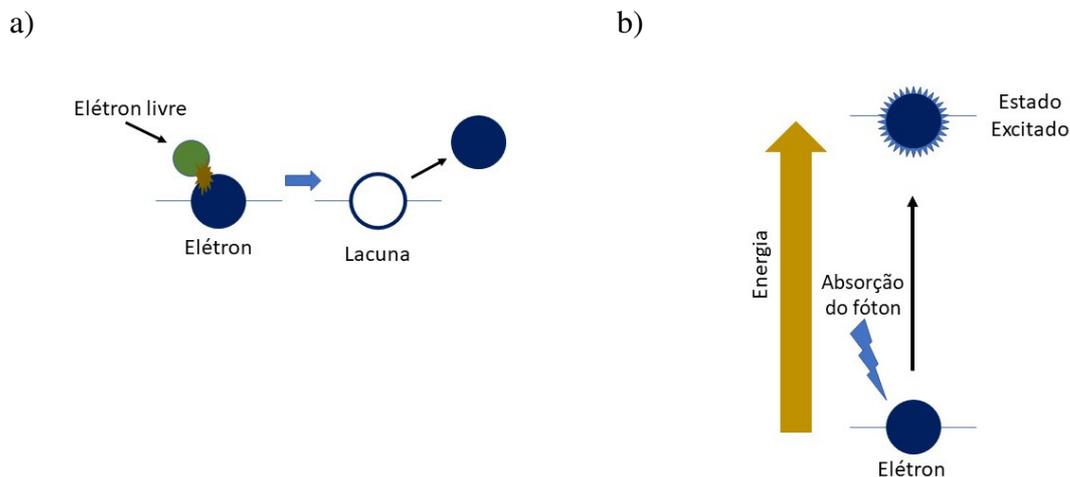
Fonte: Adaptada (BATTAGLIN, 2016)

Dentro do sistema hermeticamente fechado as reações mais frequentes na luminescência são aquelas determinadas pelas colisões elétrons-moléculas classificadas como ionização. Tratam-se de colisões inelásticas, em que os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron diminuindo sua energia cinética (JUNIOR, 2001), conforme a Figura 10a). Para espécies do gás argônio, por exemplo, o potencial de ionização é aproximadamente de 0,3 MeV (CAZAROTO, 2009)

A luminescência começa a ser caracterizada como plasma quando as colisões ionizantes são favorecidas e a concentração de íons cresce. Nessa situação ocorre também a promoção de elétrons para níveis mais energéticos nas moléculas do gás, denominado processo de excitação. Para que isto ocorra, uma partícula com alta energia cinética ou um fóton energético colide com um elétron situado em um dos níveis mais internos das camadas atômicas de um material, provocando então excitação desse átomo (Figura 10b).

Nesses dois casos, a energia da partícula ou do fóton incidente é absorvida pelo átomo, o que provoca a elevação do elétron a um nível energético maior (estado excitado) ou a sua ejeção (ionização), dependendo da energia da partícula incidente (LAWRENCE e VAN, 2000).

Figura 10: a) Excitação do elétron de uma camada interna para uma camada mais externa e
b) Colisão elétron molécula provocando a ionização



Fonte: Autora

Obedecendo à tendência natural de todos os sistemas físicos, o átomo vai emitir o excesso de energia absorvida e voltar ao estado fundamental. Para isso, ocorre a transição de um elétron de uma camada mais externa para a vacância deixada pelo elétron que foi excitado ou ejetado. O excesso de energia é emitido na forma de um fóton e possui frequência e energia característica da diferença entre os níveis energéticos inicial e final do elétron que sofreu a transição (EISBERG e RESNICK, 1979).

Por fim há a dissociação, processo de colisão de elétrons e espécies neutras que pode promover também o rompimento de ligações em moléculas, gerando radicais livres. Estes podem ainda se recombinar e formar outras ligações. Assim, na atmosfera do plasma os radicais reagem com as superfícies expostas recombinando e incorporando espécies do plasma na

superfície do material. Essas reações promovem alteração da superfície do material, seja pela remoção ou incorporação de átomos.

Durante o processamento a plasma, a modificação da superfície do material pode ocorrer por diferentes processos, tais como: incorporação de átomos ou grupos funcionais; geração de pontos reativos na superfície ou pontos ativos; ablação por meio de corrosão química ou física da superfície e deposição de filmes finos de compostos orgânicos e inorgânicos.

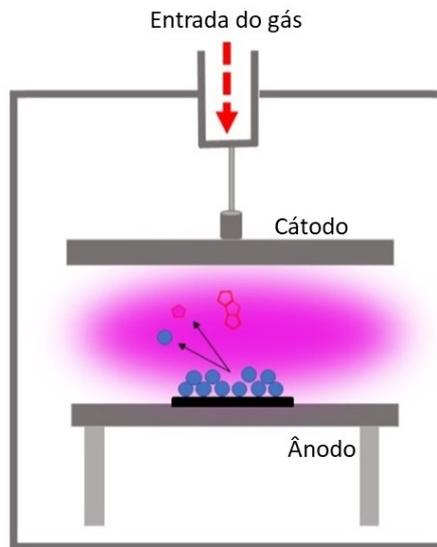
2.5.1. Processo de deposição por *Sputtering*

De acordo com Depla (2001), o *sputtering* é definido como um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido à troca de momento associado com o bombardeamento dos íons e elétrons que são acelerados a partir de um campo elétrico.

O processo ocorre devido à colisão entre espécies energéticas do plasma com os átomos da superfície do material. Nesta colisão, a energia transferida é suficiente para promover o rompimento de ligações químicas e conseqüentemente a retirada do material da amostra. Este método é favorecido pela utilização de gases inertes e de alta massa molar, como o argônio (YASUDA, 1985), já que promovem uma transferência de momento maior e não incorporam no material.

A Figura 11 mostra o esquema do processo de *sputtering*. Essa técnica é realizada em um reator de baixa pressão, em que é colocado no alvo (cátodo) o material que será dissociado, e no ânodo são acomodados os substratos. A câmara é evacuada até atingir uma pressão suficientemente baixa, e em seguida é preenchida com o gás inerte. Com uma fonte é aplicado um sinal elétrico (contínuo ou alternado) e as espécies do gás são aceleradas em direção ao alvo, onde colidem ocorrendo a transferência de energia para o material (BATTAGLIN, 2016). Essa transferência só ocorre quando a espécie incidente possui uma energia maior ou igual a energia de ligação do átomo da superfície (REIS e NEIDERT, 2011). Parte dos átomos ejetados se movimenta em direção à superfície dos substratos posicionados no ânodo. Os átomos depositam-se sobre a superfície dos substratos, dando origem a um filme fino de composição que pode ser controlada pelos parâmetros do processo de plasma.

Figura 11: Processo de *sputtering*.



Fonte: Adaptado (BATTAGLIN, 2016)

2. 6 Objetivos e justificativas

Com base no que foi descrito anteriormente, este trabalho tem como objetivo confeccionar e caracterizar nanocompósitos contendo prata, fornecendo uma comparação entre o método químico e o processo de *sputtering* a partir do pó do nitrato de prata em filmes de nanocelulose.

A comparação em questão traz uma visão geral dos dois métodos, entretanto mostra a viabilidade e a aplicabilidade do método a plasma, pois trata-se de um processo limpo, seco e ecologicamente correto, além da eficiência na incorporação da prata e no efeito antimicrobiano, impedindo a adesão de microrganismos e consequentemente a formação de colônias sobre a superfície da nanocelulose.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, encontra-se o detalhamento experimental deste projeto.

Para confecção dos nanocompósitos foram investigadas e comparadas duas rotas. A primeira (rota química) permitiu a obtenção de filmes compósitos de NC contendo AgNPs sintetizadas quimicamente e a segunda rota (rota a plasma) permitiu incorporar prata por *sputtering* em filmes de NC.

3.1. Rota Química

Para confecção dos filmes compósitos por rota química, foram sintetizadas inicialmente as AgNPs, as quais foram incorporadas a filmes de NC confeccionados pelo processo de filtração a vácuo, conforme será descrito detalhadamente nas próximas seções.

3.1.1. Síntese de nanopartículas de prata

Os reagentes usados na síntese de AgNPs foram o nitrato de prata PA (Cennabras), citrato de sódio P. A.A.C.S. (Labsynth) e água deionizada mili-Q. Os equipamentos utilizados foram balança analítica (0,0001 g), 2 béqueres de vidro de 25 ml, balões volumétricos de 100 ml, pHmetro Digimed DM 22, termômetro químico escala de 10° à 200° C ($\pm 0,5$), frasco reagente Schott 500 ml e placa de aquecimento com agitação magnética IKA-CMAG H57.

O método utilizado para a síntese das nanopartículas de prata foi o método de Turkevich adaptado por Lee e Meisel (TURKEVICH, STEVENSON e HILLIER, 1951). A adaptação consiste em aquecer uma solução contendo nitrato de prata, e em seguida adicionar outra solução contendo citrato de sódio. Neste método o citrato de sódio ($C_6H_5Na_3O_7$) age como agente redutor e estabilizador do coloide de prata reduzindo à tendência de agregação. Para partículas bastante estáveis de prata foram preparadas soluções de nitrato de prata de $1,0 \text{ mmol.l}^{-1}$ e citrato de sódio $0,55 \text{ mmol.l}^{-1}$ considerando proporções próximas da estequiométricas $[\text{Citrato}] / 2 * [\text{Ag}]$.

Em uma balança foi medida a massa do citrato de sódio igual a 0,0161g e para o nitrato de prata 0,0169g. Após esta medida, a massa da prata foi diluída em um béquer em 100 ml de água mili-Q. A solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) foi então aquecida no agitador magnético

até 90°C com rotação mantida em 3000 RPM para então ser adicionada à solução de citrato de sódio diluída em 10 ml de água mili-Q. O tempo de reação foi monitorado até que o meio apresentasse coloração levemente amarela, com o objetivo de evitar o aumento demasiado no tamanho das partículas, o que levaria à coloração do meio para outra tonalidade. Nas condições experimentais, a alteração da cor do meio reacional ocorre após aproximadamente trinta minutos. Após quatro minutos de reação a coloração amarela foi intensificada, indicando um tamanho de partícula ideal para este trabalho. Neste momento o aquecimento e a agitação foram interrompidos e o frasco com a suspensão foi resfriado em água corrente até temperatura ambiente.

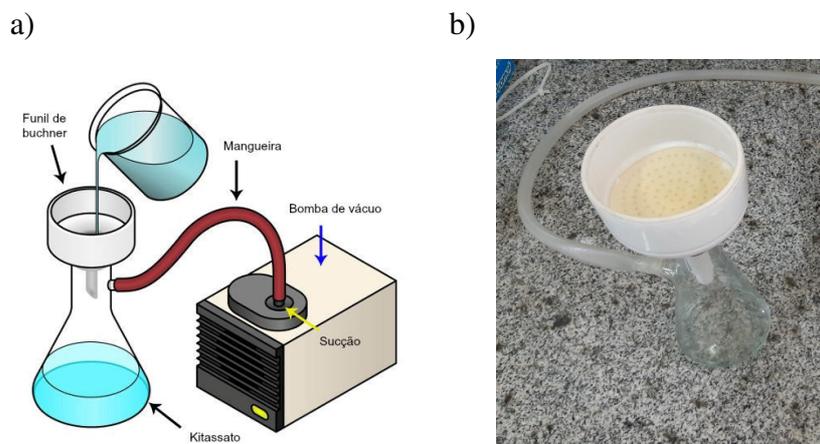
Com a suspensão resfriada a 25°C , seu pH foi determinado para verificar a necessidade de neutralização ($\text{pH } 7,00$), já que são esperadas pequenas variações negativas no pH devido a liberação de H^+ no meio reacional, o que pode implicar na perda de estabilidade das AgNPs e novas etapas de nucleação de partículas podem ocorrer (LANGMUIR, 1979).

3.1.2. Síntese de filmes de NC

Os filmes de nanocelulose foram preparados utilizando uma suspensão de nanocelulose vegetal de eucalipto a 2% água, produzida pela empresa Suzano Papel e Celulose. As massas da suspensão foram determinadas em uma balança de analítica $0,0001\text{ g}$. Para a produção dos filmes foi utilizado um sistema de filtração a vácuo (conforme Figura 12) com papel filtro qualitativo com 99 mm de diâmetro (recortado previamente), um funil de Büchner em porcelana de 100 mm de diâmetro, um frasco Kitasato de 500 ml e uma bomba a vácuo Primatec modelo 121 tipo 2 VC, com deslocamento máximo de $2,2\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Para cada filme, foi medido na balança 15 g de suspensão de NC que em seguida foi transferida para o funil de Büchner para a filtração a vácuo. Essa quantidade de suspensão de nanocelulose foi estipulada para que pudessem apresentar gramatura semelhante a um papel comercial com gramatura da ordem de $55\text{ g} \cdot \text{m}^2$. Após verter a suspensão no papel filtro, aguardou-se três minutos para secagem a uma pressão mínima de 600 mmHg .

Figura 12: Ilustração do aparato experimental a) desenho esquemático b) fotografia do filme de nanocelulose sobre o funil.



Fonte: (DIAS, 2016) e (MEDEIROS, 2018)

3.1.3. Preparação dos filmes compósitos

Após os três minutos de secagem do filme puro de NC, foram adicionadas as seguintes quantidades de massa da suspensão AgNPs: 20, 30, 40 e 50 g sobre diferentes filmes puros de NC, realizando-se novo processo de filtração. Novamente aguardou-se 3 minutos para nova secagem.

Em seguida, os filmes compósitos foram cuidadosamente removidos do papel filtro com o auxílio de luvas e pinça. Para a remoção do filme do papel filtro deve-se percorrer toda a borda reduzindo o diâmetro do filme para facilitar a retirada e evitar danos ao filme. Após a retirada cuidadosa dos mesmos, os filmes foram dispostos para secagem em um sistema composto por um suporte universal com duas hastes afastadas 100 mm uma da outra e o armazenamento das amostras construídos com porta grelhas de PVC, como ilustra a Figura 13. Em cada porta grelha, o espaço de junção foi de 20 mm, permitindo o armazenamento de um “sanduíche” formado pelo filme confeccionado posicionado entre dois discos de PVC, previamente limpos com álcool isopropílico, segundo a Figura 14.

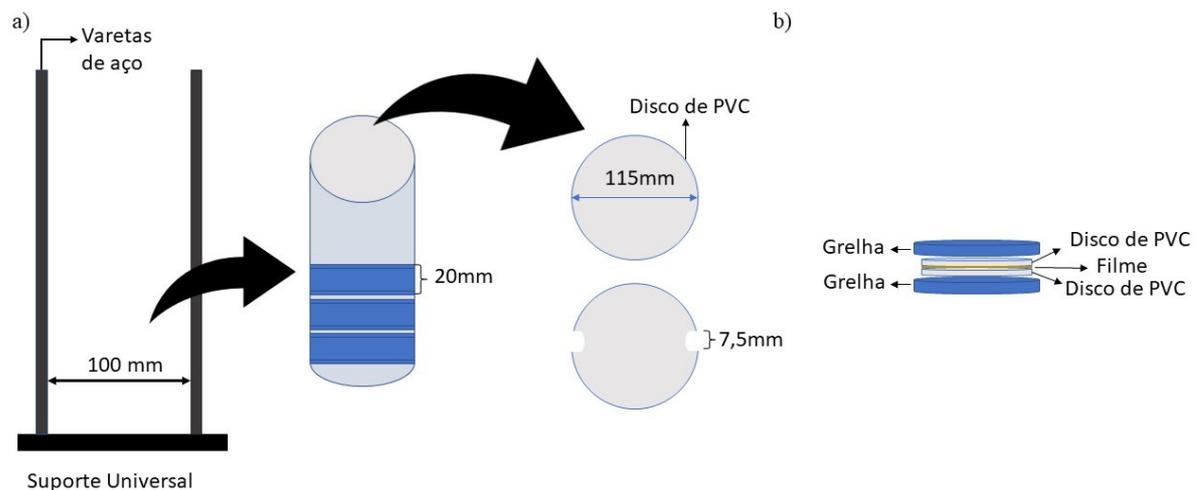
Para secagem completa dos filmes, aguardou-se um período de 7 dias.

Figura 13: Ilustração do porta filme.



Fonte: (MEDEIROS, 2018)

Figura 14: Representação esquemática do suporte de PVC para o armazenamento dos filmes
a) Grelhas organizadas no suporte universal b) armazenamento dos filmes.



Fonte: Autora

3.2. Rota a Plasma

Na rota a plasma, utilizaram-se os filmes puros de NC, produzidos, conforme descritos na seção 3.1.2 e secos por 7 dias nos porta grelhas de PVC. Após a secagem, os filmes foram submetidos à incorporação de prata pelo processo de *sputtering*.

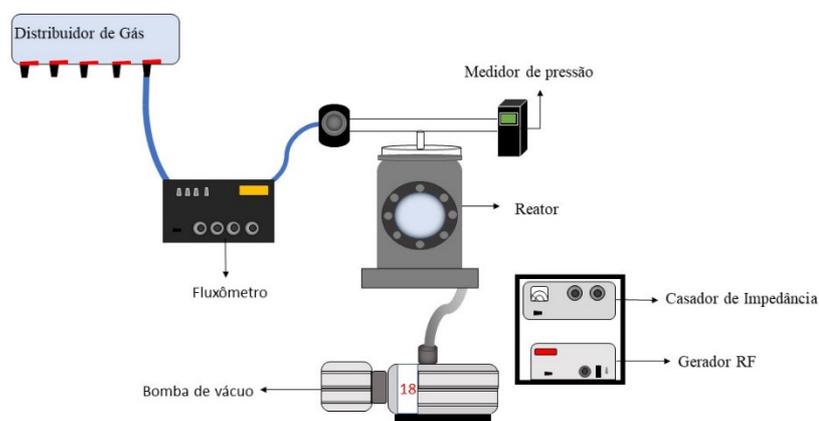
3.2.1. Incorporação de prata por *sputtering* em filmes de NC

A Figura 15 apresenta o aparato experimental instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Unesp/Sorocaba, onde foram realizados todos os tratamentos. Este aparato é composto por um reator de aço inoxidável contendo no interior dois eletrodos circulares paralelos com 11,9 cm de diâmetro, separados por 5 cm. A pressão do sistema é reduzida com o auxílio de uma bomba mecânica (Edwards E2M18), sendo monitorada por um sensor de pressão Agilent Technologies modelo PCG-750 posicionada na parte superior do reator. Os gases são inseridos no reator por um fluxômetro para controle de fluxo.

O aparato possui uma fonte de radiofrequência (RF) Tokyo Hy RF-300 (13,56MHz-0-300W) acoplada a um casador de impedância Tokyo Hy-Power modelo MB-300. Esse sistema fornece sinal elétrico para ignição do plasma.

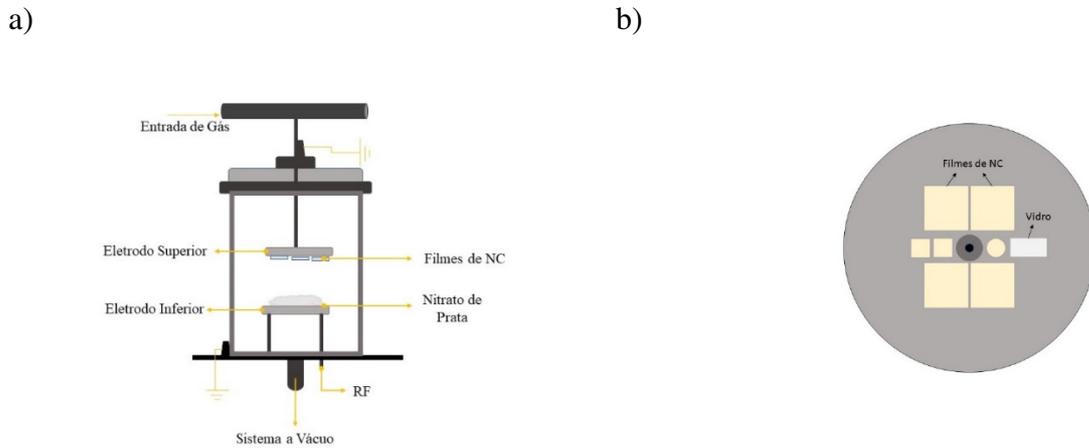
O processo de deposição empregado baseou-se no trabalho de Battaglin e colaboradores (2014). A quantidade de gás introduzido no reator para a ignição do plasma foi de 6,6 Pa, descrito por de Vendemiatti (2015). Para o processo de *sputtering* aplicou-se RF no eletrodo inferior, onde foi colocado 0,8 g de pó de nitrato de prata ($AgNO_3$), e o eletrodo superior foi aterrado, onde foram fixadas as amostras do filmes de NC com auxílio de uma fita dupla face, conforme ilustra a Figura 15. As amostras de NC levadas ao reator haviam sido previamente recortadas em quadrados de 3 x 3 cm e círculos com 1 cm de diâmetro, a fim de facilitar durante o processo de caracterização. Juntamente com as amostras NC foi colocada uma amostra de vidro nos tratamentos 5, 6, 7, 8, 9 e 10 (Tabela 1) devidamente limpas, conforme Figura 16(b).

Figura 15: Esquema ilustrativo dos equipamentos utilizados na rota a plasma.



Fonte: Autora

Figura 16: Diagrama da disposição das amostras e do $AgNO_3$ dentro do reator (a) vista frontal do reator; (b) vista superior do eletrodo superior.



Fonte: Autora

A Tabela 1 descreve os parâmetros dos tratamentos a plasma empregados para incorporação de prata nos filmes de NC. A princípio, foram realizados os três primeiros tratamentos a fim de investigar os melhores tratamentos e posteriormente foi-se ajustando de acordo com os resultados prévios e o andamento do projeto. Sendo assim todos os resultados foram investigados por remessas de acordo com a ordem de investigação dos parâmetros. É importante salientar que a pressão de fundo descrita na Tabela 1, se trata da menor pressão atingida utilizando a bomba de vácuo, já a pressão de trabalho é a medida da pressão após a inserção do gás de interesse.

Tabela 1: Relação dos parâmetros utilizados no tratamento a plasma da NC para incorporação de prata pelo processo de *sputtering*.

	Pressão de Fundo	Pressão de Trabalho	Gás	Tempo	Potência
T1	8,6 Pa	14,9 Pa	Ar 100%	60 min	150 W
T2	7,6 Pa	14,3 Pa	Ar 100%	90 min	150 W
T3	8,0 Pa	13,6 Pa	Ar 90% O 10%	60 min	150 W
T4 – Controle	3,9 Pa	10,6 Pa	Ar 100%	60 min	150 W
T5	1,8 Pa	8,4 Pa	Ar 100%	60 min	150 W
T6	1,7 Pa	8,3 Pa	Ar 100%	60 min	200 W
T7	1,7 Pa	8,4 Pa	Ar 100%	45 min	200 W
T8	1,8 Pa	8,5 Pa	Ar 100%	45 min	250 W
T9	2,2 Pa	8,8 Pa	Ar 100%	35 min	200 W
T10	2,1 Pa	8,8 Pa	Ar 100%	30 min	200 W

Fonte: Autora

Nos dois primeiros tratamentos, foi investigada a redução do tempo e, em seguida, no terceiro foi alterada a quantidade e o tipo de gás. O tratamento T4-controle é o tratamento sem o $AgNO_3$ no eletrodo inferior do reator. Já o T5 foi semelhante ao primeiro tratamento, mas com a pressão de fundo reduzida, a fim de diminuir a quantidade de moléculas do interior do reator. Para a condição T6, aumentou-se a potência a fim de fornecer mais energia para as partículas. O T7 foi semelhante à condição T6, entretanto diminuiu-se o tempo de tratamento. O T8, é similar ao T7, mas fornecendo mais energia, o T9 objetivou reduzir ainda mais o tempo de tratamento, entretanto estes dois últimos foram descartados, pois durante o processo a rádio frequência utilizada apresentou defeitos, tornando os resultados não confiáveis. Por fim o tratamento T10 usou os mesmos parâmetros do T7, mas reduzindo-se o tempo do processo.

3.3. Caracterização

Na Tabela 2 estão descritas as técnicas utilizadas neste trabalho para caracterizar as propriedades físicas, químicas e biológicas da suspensão de nanopartículas e dos filmes nanocompósitos de celulose.

Tabela 2: Relação das técnicas de caracterização com os respectivos objetivos.

Técnica	Investigação
DRX	Análise da estrutura cristalina do material
Perfilometria	Medida da espessura do filme
UV-Vis	Identificação da prata por meio da banda de absorção
Mev/EDS	Topografia dos filmes e determinação da concentração da prata
Ângulo de contato	Medida da molhabilidade do filme
Teste microbiológico	Determinação do potencial antimicrobiano dos filmes

3.3.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios-X ou difratometria é uma técnica não destrutiva, que faz uso de um instrumento chamado difratômetro, o qual permite determinar os ângulos em que ocorre a difração em amostras cristalinas ou semicristalinas. O difratômetro analisa, em geral, amostras pulverizadas ou policristalinas que consistem em muitas partículas finas e aleatoriamente orientadas, expostas à radiação X monocromática, proveniente de um tubo gerador de raios-X

(CALLISTER, 2002). O equipamento contém um detector de radiação que varre os ângulos em torno da amostra e verifica em quais destes houve feixe difratado. Conhecidos os ângulos de difração é possível determinar as distâncias interplanares d e toda a estrutura do material (DELGADO, 2007)

Neste trabalho, as análises foram realizadas com auxílio de um difratômetro de raios-X (*SHIMADZU X-Ray Diffractometer XRD-6100*), no modo ângulo rasante (1.500°), com auxílio do acessório de análise de filmes finos. Os parâmetros utilizados foram: intervalo 2θ de 10° à 40° graus, com velocidade de varredura de 3 segundos/ passo e passo de $0,05^\circ$, estes parâmetros foram definidos após testes preliminares para obter melhores intensidade de difração e maior razão sinal/ruído.

3.3.2. Perfilometria

Esta técnica mede o perfil de altura de uma superfície mediante o contato e deslizamento de uma ponta sobre a amostra. Esse perfil permite quantificar a rugosidade do material e a espessura de filmes depositados. Neste trabalho utilizou o perfilômetro Veeco Dektak 150 localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) na Unesp Sorocaba.

Para aplicação da técnica, lâminas de vidro limpas e com fita Kapton cobrindo metade da superfície foram dispostas juntamente as demais amostras durante os tratamentos, já que esta não reage com o tratamento podendo. A espessura dos filmes foi obtida por meio da análise do degrau formado quando a fita Kapton foi retirada, ou seja, na área em que ocorreu uma diferença de altura entre a região exposta à deposição do filme e a não exposta.

3.3.3. Absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A técnica de caracterização UV-Vis é um método analítico usada para determinar propriedades ópticas como: transmitância, refletância e absorbância de líquidos e sólidos. É aplicada na faixa de 200 a 400 nm (ultravioleta) e de 400 a 800 nm (visível) e permite, por meio da quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação atravessa o meio absorvente, uma análise quantitativa do número de substâncias químicas do material, o estudo cinético das reações lentas em solução e determinar curvas de titulação (MARTINHO, 1994).

Para a análise das suspensões coloidais de AgNPs, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção de UV-visível U-2900 da HITACHI de dois feixes, com auxílio de cubetas de quartzo. As amostras foram analisadas logo após a sua preparação. Como amostra de referência (“branco”) utilizou-se água milli-Q, que foi também utilizada no preparo da solução de AgNO₃, precursora da prata.

3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

O princípio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra, ponto a ponto por linhas sucessivas, e captar com um detector o sinal emitido por cada ponto da superfície. A maioria dos microscópios usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV, assim feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. O feixe acelerado é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas até um porta amostras. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados. O sinal captado pelos detectores é transmitido a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente e é o resultado da interação do feixe incidente com a superfície da amostra e sua intensidade está relacionada às propriedades da superfície do material, como topografia e composição. (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é realizada por um sistema que pode ser acoplado ao MEV. Ela é utilizada para uma microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na amostra, desde o carbono ao urânio com limite de detecção em torno de 0,5% em massa, e mapeamento químico de superfície.

As análises do MEV e do EDS deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas-SP. O equipamento usado foi o microscópio Quanta, modelo 650 FEG e o microscópio Inspect modelo F50, ambos com o uso do periférico de espectroscopia de raios X por dispersão. Anteriormente às análises, as amostras foram metalizadas por meio do recobrimento com filme de ouro no equipamento Bal-Tec SCD 005 Coater, por 60 segundos e 40 mA, produzindo assim um filme sobre a amostra de aproximadamente 16 nm.

Um segundo conjunto de amostras foi caracterizada pelo microscópio JOEL-JSM 6010-LA, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Unesp - Sorocaba. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro e paládio, em uma metalizadora da marca Denton Vacuum modelo Desk V, por 60 s, com 30 mA e 0,005 Torr.

3.3.5. Ângulo de Contato

A medida de ângulo de contato entre um líquido e a superfície de um sólido consiste em determinar o ângulo entre um plano tangente à gota do líquido no ponto que toca a superfície e o plano da superfície do material. Essa medida permite determinar a propriedade de molhabilidade dessa superfície pelo respectivo líquido testado. Essa propriedade representa uma medida quantitativa do equilíbrio termodinâmico entre as fases dos sistemas: sólido, líquido e vapor. As medidas de ângulo de contato permitem classificar a superfície como: hidrofóbica, quando $\theta > 90^\circ$ e o molhamento do sólido pelo líquido não ocorre; hidrofílica, quando $\theta < 90^\circ$, acontece o molhamento e o líquido se espalha naturalmente; super hidrofílico, quando o líquido se espalha imediatamente sobre sólido (LUZ, RIBEIRO e PANDOLFELLI, 2008).

Os filmes compósitos foram caracterizados usando o equipamento goniômetro da marca Ramé Hart, modelo 100-00, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Unesp Sorocaba, utilizando água deionizada.

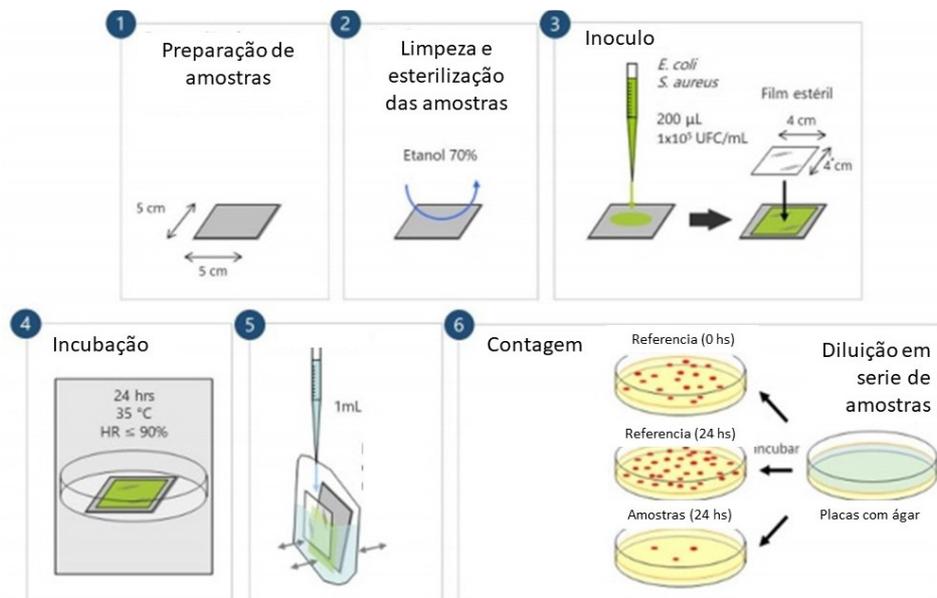
3.3.6. Método Jis (Japanese Industrial Standard)

O método JIS Z 2801 foi criado para quantificar a capacidade de determinadas superfícies poliméricas em inibir o crescimento de microrganismos ou até mesmo matá-los dentro de um período de 24 horas (SONZA, ROHR, *et al.*, 2016). O teste da atividade bactericida é realizado em materiais de 5x5 cm, sendo a amostra disposta dentro de uma placa de Petri estéril, onde é distribuído o inóculo* teste. Por fim este é recoberto com um pedaço de filme transparente sobre o substrato e o inóculo. A Figura 17 mostra a ordem das etapas de preparação para a realização do método Jis.

* Denominação dada a suspensão de microrganismo.

Neste trabalho foi necessário realizar uma adaptação deste método devido à delimitação do porta amostras do reator a plasma. O método indica um tamanho específico das amostras, mas por proporção pode-se calcular a taxa de unidade formadora de colônias (UFC) (%). Assim, as amostras foram cortadas em um tamanho de $3 \times 3 \text{ cm}$, com $100 \mu\text{l}$ de inóculo distribuído sobre os nanocompósitos. As placas de Petri foram armazenadas durante 24 h a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Este teste foi realizado no Laboratório de Microbiologia coordenado pela professora Iolanda Duarte na Universidade Federal de São Carlos – *Campus Sorocaba*.

Figura 17: Etapas do processo do teste microbiológico



Fonte: Adaptado (ALMENDÁREZ, 2019)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difração de Raios X

Para determinar a cristalinidade dos filmes nanocompósitos foi utilizada a técnica de difração de raios-X. A Figura 18, mostra os difratogramas dos filmes de NC com AgNPs sintetizadas quimicamente, já a Figura 19 mostra os filmes confeccionados pelo processo a plasma, e estas são condizentes quando comparadas.

Todos os difratogramas apresentam pico de difração nos ângulos 14° , 16° e $22,5^\circ$. Esses picos correspondem respectivamente aos planos/estruturas 111, 200 e 220 dos filmes confeccionados pela rota química (SHU-MING, JIA, *et al.*, 2011). A Figura 18 mostra os picos de 14° e 16° com intensidade semelhante e bem menos intensa em relação ao pico em $22,5^\circ$. Com o aumento da quantidade nominal de AgNPs nos filmes de NC, ocorre variação nas intensidades relativas desses picos, destacando-se o aumento relativo da difração em 16° . As condições com quantidade nominal maior são similares com compósitos confeccionados pela rota a plasma indicando semelhança na estrutura cristalina do material.

A Figura 19 apresenta os difratogramas dos filmes nanocompósitos confeccionados pela rota a plasma. A Figura 19 a) demonstra inconformidade dos filmes com tratamento T1 e T2 quando comparada ao filme de NC pura, mas similar quando comparada ao filme com quantidade de 50g AgNPs Figura 18. Já a Figura 19 b) corresponde ao filme NC exposto ao plasma, porém sem exposição $AgNO_3$ (T4) e esta é semelhante tanto para o NC pura, quanto para as condições do tratamento T3, expressando que a mistura entre os gases argônio e oxigênio não são condições propensas para a incorporação da prata em filmes de NC. Uma possibilidade para explicar essa observação é que os átomos de oxigênio do plasma se liguem rapidamente aos íons de prata ejetados da superfície do pó do nitrato de prata no processo de *sputtering*, originando óxido de prata (Ag_2O) o que dificulta a incorporação da prata nos filmes de NC colocados no eletrodo oposto. Essa combinação é indesejada, uma vez que a prata deve estar disponível no material para interagir com o ambiente gerando o efeito bactericida desejado.

Figura 18: Difratogramas dos filmes nanocompósitos confeccionados pela rota química.

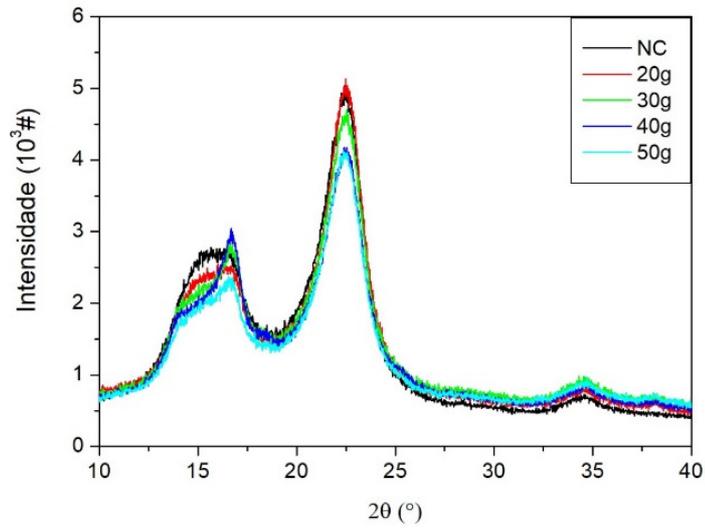
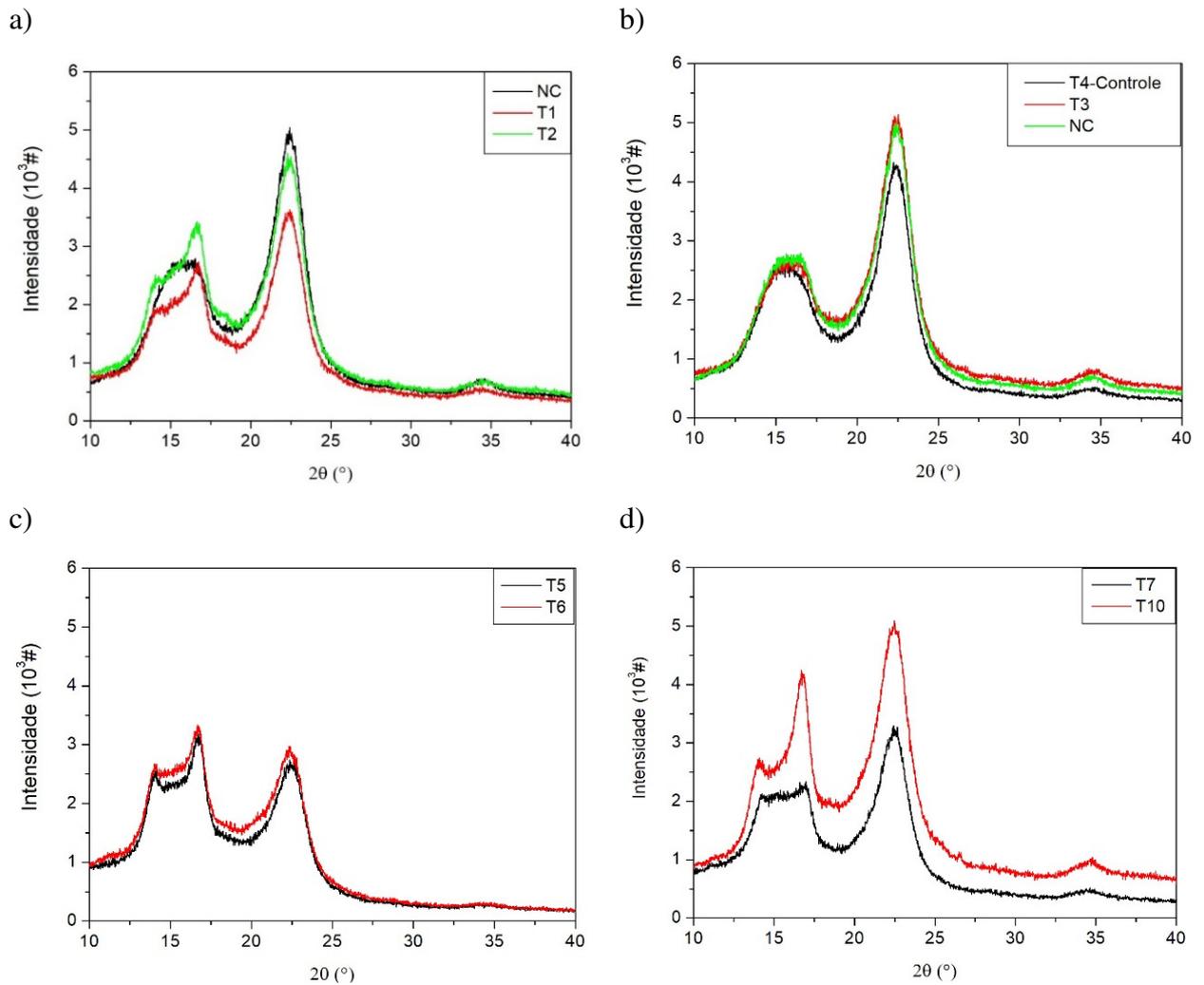


Figura 19: Difratogramas dos filmes nanocompósitos confeccionados pela rota a plasma a) NC, T1 e T2, b) T3, T4-Controle 3 NC c) T5 e T6 d) T7 e T10.



A Figura 18 c) demonstra os resultados em que foi reduzida a pressão de fundo, ou seja, reduzida a quantidade de partículas dentro do reator antes da injeção do gás de trabalho. Estes difratogramas apresentam similaridades nas posições dos picos quando comparado com os resultados obtidos pela rota química, entretanto a intensidade relativa é menor. Para a Figura 18 d) os tratamentos T7 e T10 foram concordantes com a Figura 18 a).

Com auxílio de um software computacional, realizou-se o ajuste de uma função Pseudo-Voght para os picos com maior intensidade em ≈ 16 e $22,5^\circ$; o pico 14 não foi selecionado por causar erro no ajuste escolhido. Os resultados da área de cada pico estão relacionados na tabela 3 e 4.

Tabela 3: Área dos picos de difração 16 e $22,5^\circ$ ajustados com a função Pseudo-Voght, para os diferentes filmes sintetizados por rota química

Amostra	Pico ($^\circ$)	Área (#)
20g	16	12900
	22,5	12500
30g	16	8800
	22,5	1010
40g	22,5	8900
	16	9300
50g	22,5	7400
	16	9050

A área do pico dos difratogramas oferece informação sobre a organização dos cristais no material. Se esta aumenta significa que o material analisado é do tipo policristalino, onde cada pequeno cristal tem uma direção ligeiramente diferente dos outros. Para casos em que os cristais estão altamente ordenados o padrão de difração exhibe picos altos e com larguras estreitas, como é o caso de análises realizadas com materiais metálicos. Os resultados da Tabela 3 e 4 mostram que não há grandes diferenças, de modo geral todos os resultados apresentaram área maior no pico 16° e uma área menor para $22,5^\circ$. Este resultado era esperado, pois nos gráficos são apresentados em alguns casos com a interferência do pico 14° em outros pela maior largura do pico 16° .

Tabela 4: Área dos picos de difração ajustados com a função Gauss, para os diferentes filmes sintetizados por rota a plasma.

Amostra	Pico (°)	Área (#)
T1	16	10200
	22,5	8100
T2	16	12900
	22,5	10300
T3	16	10600
	22,5	11500
T4- Controle	16	13400
	22,5	11350
T5	16	12400
	22,5	7650
T6	16	16600
	22,5	7200
T7	16	13300
	22,5	8250
T10	16	16200
	22,5	13300

4.2. Perfilometria

Na Tabela 5 se encontram os resultados de espessura dos filmes depositados sobre lâmina de vidro para os diferentes tratamentos, nas situações em que o vidro foi acomodado juntamente com as demais amostras de NC.

Nesta técnica, verifico-se a ocorrência de formação de filme fino sobre as amostras. Os valores de espessura dos filmes formados sobre as lâminas de vidro foram diferentes, não obedecendo um padrão com a diminuição do tempo e aumento da potência de tratamento. Como se observa na Tabela 5, com o aumento da potência nos casos T5 e T6 há diminuição na espessura, já para as condições de T7 e T10 em que manteve a potência, mas reduziu o tempo, ocorreu um aumento no tamanho do filme de 19,75 para 96,4 nm. Uma possível explicação para esta observação é que com o aumento da potência tem-se o aumento das colisões entre as partículas do sistema tornando-as menores, já para o caso em que se diminui o tempo e manteve-se a potência, as colisões são limitadas o que diminui o processo de colisões e o aumento do tamanho das partículas depositadas no substrato.

Tabela 5: Espessura do filme formado para os diferentes tratamentos sobre a lâmina de vidro.

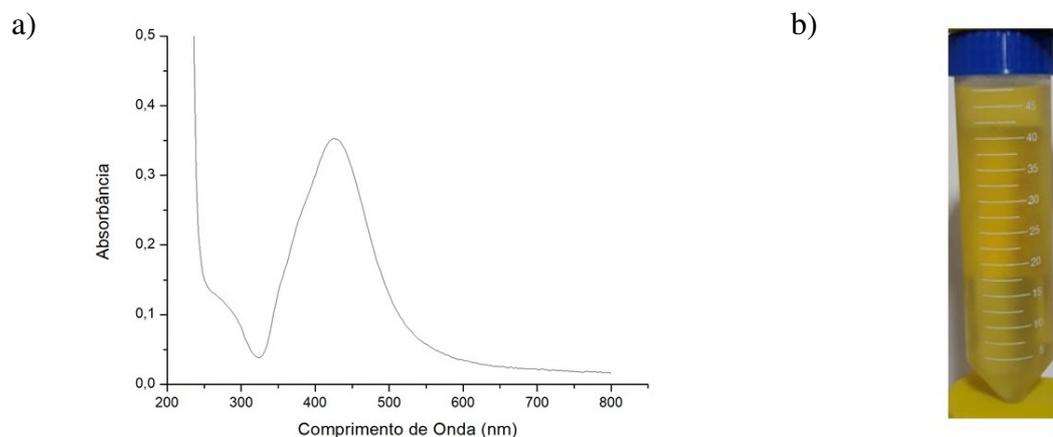
Amostra	Espessura (nm)
T5	37,16
T6	19,60
T7	19,75
T10	96,44

4.3. UV-Vis

4.3.1. Determinação do tamanho das AgNPs utilizada na rota química

O espectro UV-Vis obtido das AgNPs sintetizadas pela técnica de redução química com citrato de sódio (AgNPs-C) segue na Figura 20. Com o auxílio de um software apropriado foi identificada a posição de máximo com o comprimento de onda em 427 nm . Comparando tal valor com a literatura, podemos estimar que as partículas possuem da ordem de 50 nm de diâmetro e formato esférico (ROY, PATRA, *et al.*, 2015).

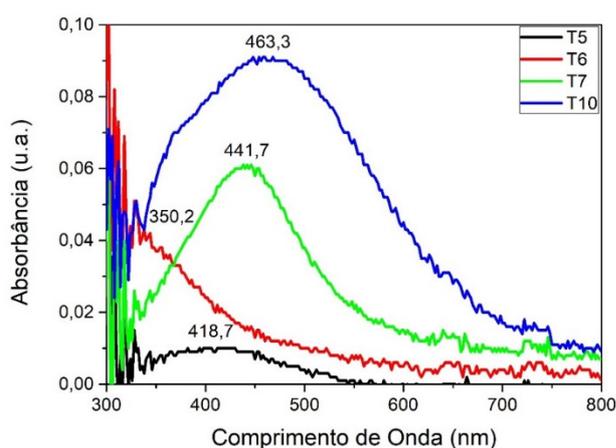
Figura 20: Dados UV-Vis a) espectro de absorbância por comprimento de onda b) amostra da síntese de AgNPs reduzido por citrato de sódio.



4.3.2. UV-Vis para a rota a plasma

Para cada um dos tratamentos (T5, T6, T7 e T10) foram realizadas uma baseline do vidro para medir somente o filme formado sobre a amostra de vidro tratada de acordo com cada condição. Em seguida, as amostras de vidro colocadas no reator foram caracterizadas a fim de observar a banda característica da prata no espectro fornecido pelo UV-vis, Figura 21. Como pode ser observado na Figura 21 as bandas de absorção foi similar quando comparada com a síntese química de AgNPs nas rotas T5, T6 e T10 em 418,7, 441,7 e 463,3 nm. Para a condição T6, não foi possível visualizar a banda de absorção com clareza, mas verifica-se que se situa para comprimento de onda abaixo de 350 nm.

Figura 21: Espectro UV-Vis das bandas de absorção para a amostra de vidro inseridas no tratamento.



4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

As análises foram realizadas a fim de verificar a morfologia dos filmes, bem como a distribuição dos elementos dispersos na superfície. Os filmes T1 à T6 (Figura 23) foram caracterizados com ampliações diferentes dos tratamentos T7 e T10 (Figura 24), devido à época em que foram sintetizados e à disponibilidade dos microscópios eletrônicos em cada período.

A Figura 22 apresenta as análises realizadas para os filmes de NC com AgNPs sintetizadas quimicamente, e estas não demonstram diferenças notáveis com o aumento da

quantidade em massa de *AgNPs*. As imagens mostram ainda que há uma distribuição uniforme das fibras de nanocelulose que pode ser notada nas Figuras 22 a) e d), onde a fibra é demonstrada. Nas ampliações utilizadas, não foi possível identificar a fase das nanopartículas de prata. A inspeção visual da superfície nas figuras indica a formação de um nanocompósito com boa homogeneidade.

Nas imagens da Figura 23, os filmes confeccionados pelo método de *sputtering* são apresentados com as ampliações 500x e 5000x. As figuras com ampliação menor mostram as fibras da celulose bem definidas, entretanto quando a imagem é ampliada é possível verificar um desgaste nas fibras das Figuras 23 a) e b) decorrente da maior pressão de fundo nesses dois tratamentos. Um alto valor de pressão de fundo provoca mistura de gases durante o tratamento, pois nesse caso, os constituintes do ar atmosférico, principalmente O_2 e N_2 , irão compor a pressão de trabalho, com uma proporção não desprezível. O efeito visualizado na superfície das amostras nos insertos das Figuras 23 a) e b) são típicos de efeitos de *etching* no processo de plasma, onde gases como oxigênio combinam-se quimicamente com a superfície do polímero e produzem espécies voláteis, que são removidas pelo sistema de vácuo. As Figuras 23 c) e d) são semelhantes indicando a ocorrência de contornos leves com pequenas fissuras e pequenos cristais de impurezas, já as Figuras 23 e) e f) mostram a atenuação na topografia indicando uma superfície homogênea similar às imagens mostradas na Figura 22 com a formação de filme fino.

A Figura 24 apresenta as micrografias com ampliações 500x e 2500x, neste caso, é possível verificar que as Figuras 24 a) e b) são análogas as amostras das Figuras 23 e) e f) e apresentam um nivelamento topográfico, minimizando a profundidade dos contornos nas fibras de NC quando comparadas com a Figura 22.

Figura 22: Micrografias dos filmes de NC e AgNPs, confeccionadas por rota química:
a) 20g b) 30g c)40g e d) 50g.

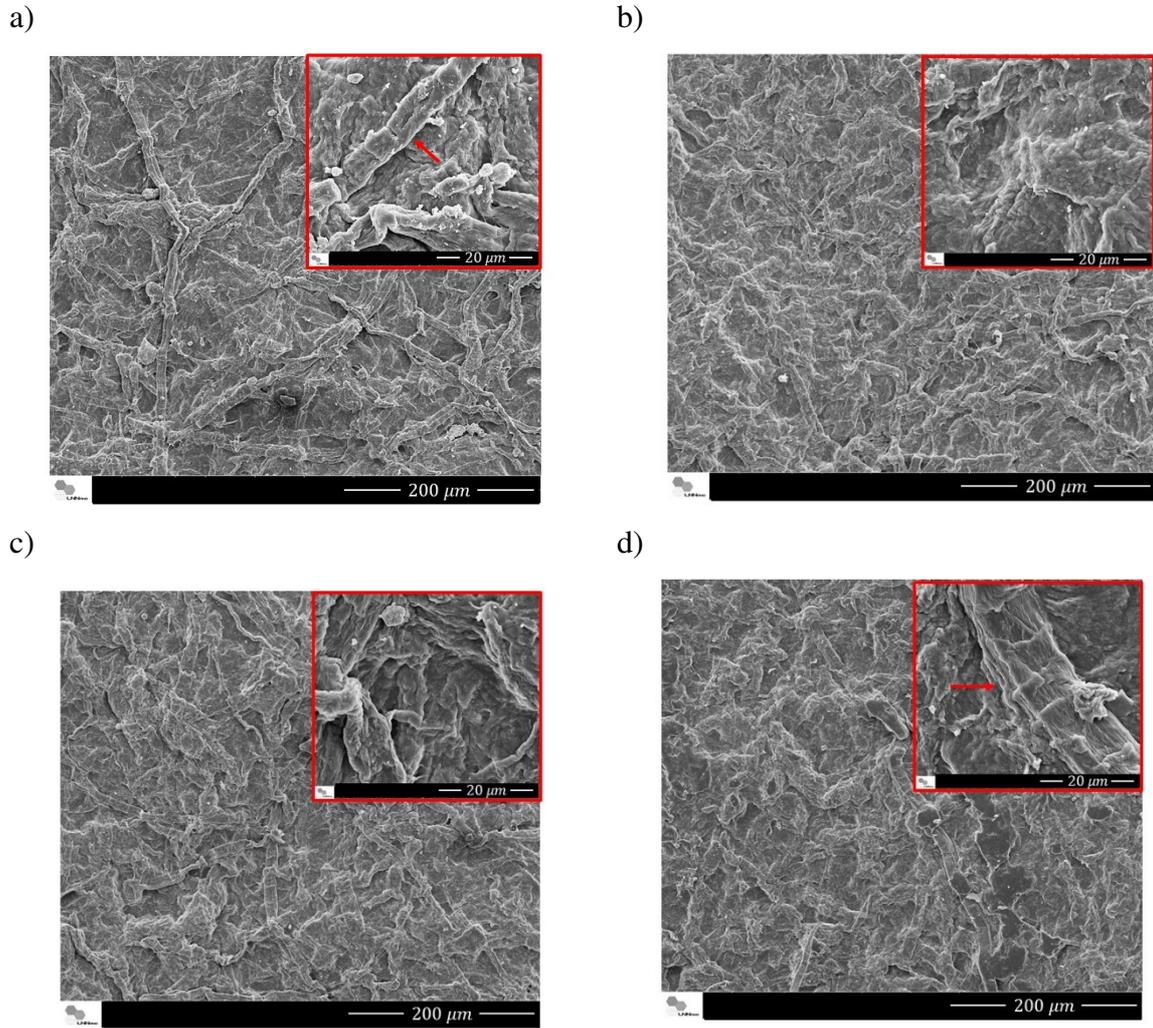
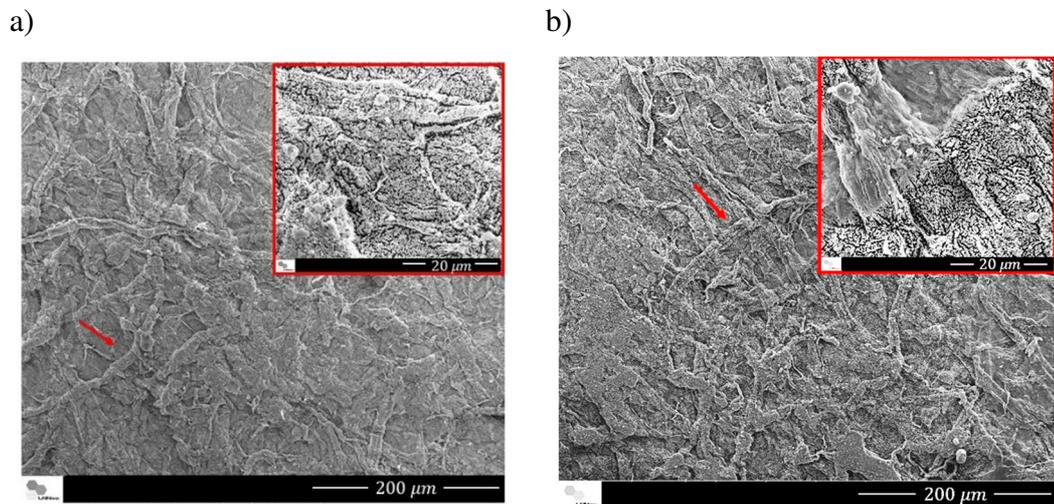


Figura 23: Micrografias dos filmes confeccionados pela rota a plasma:

a) T1, b) T2, c) T3, d) T4, e) T5 e f) T6



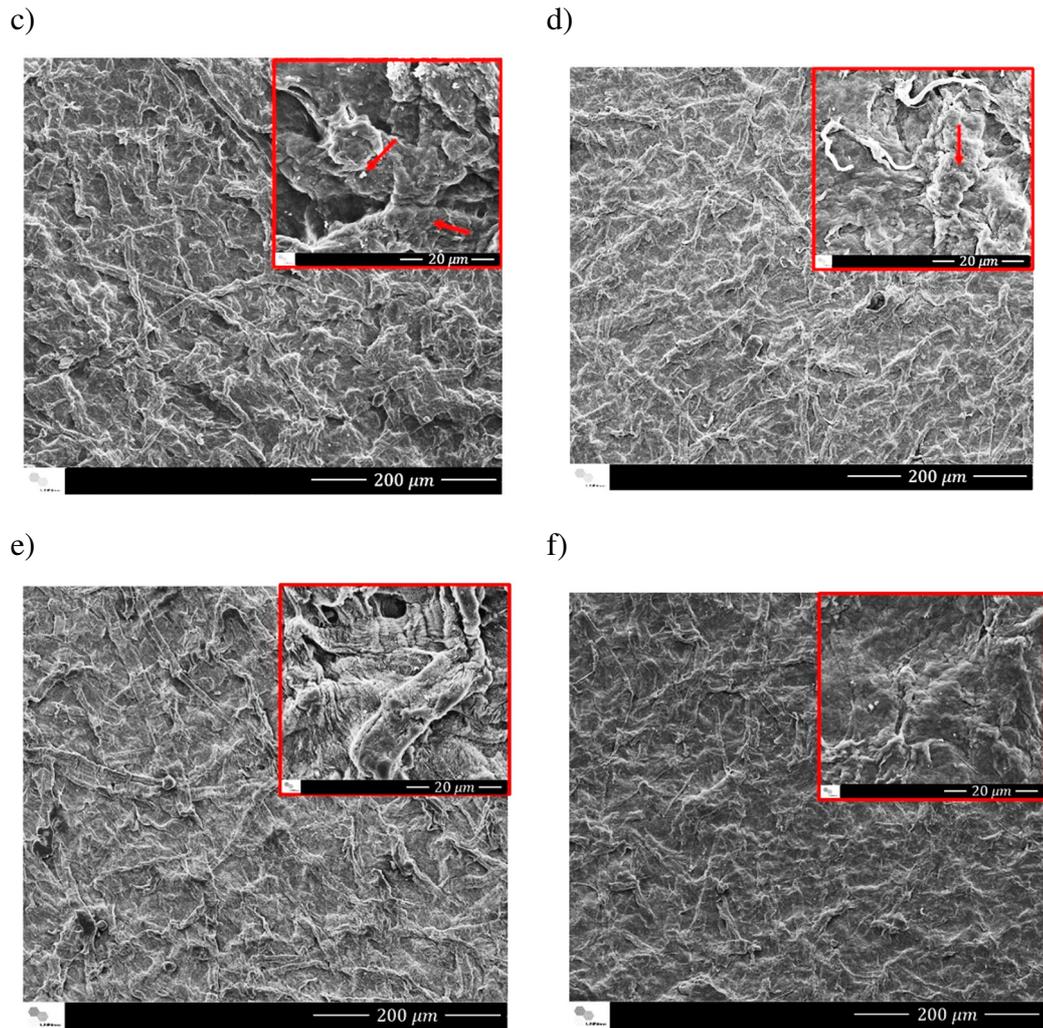
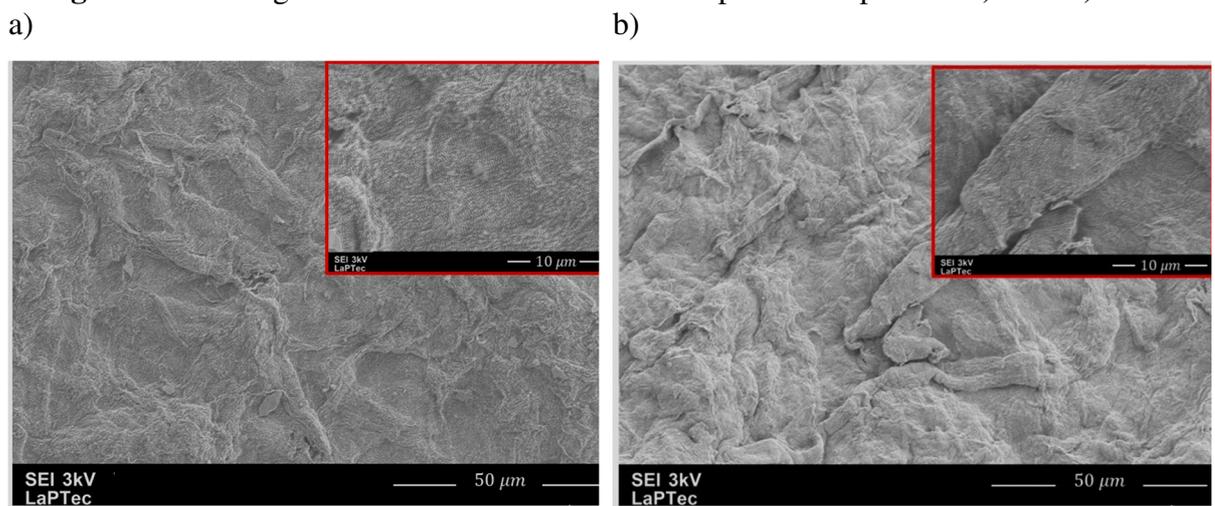


Figura 24: Micrografias dos filmes confeccionados pela rota a plasma: a) T7 e b) T10.

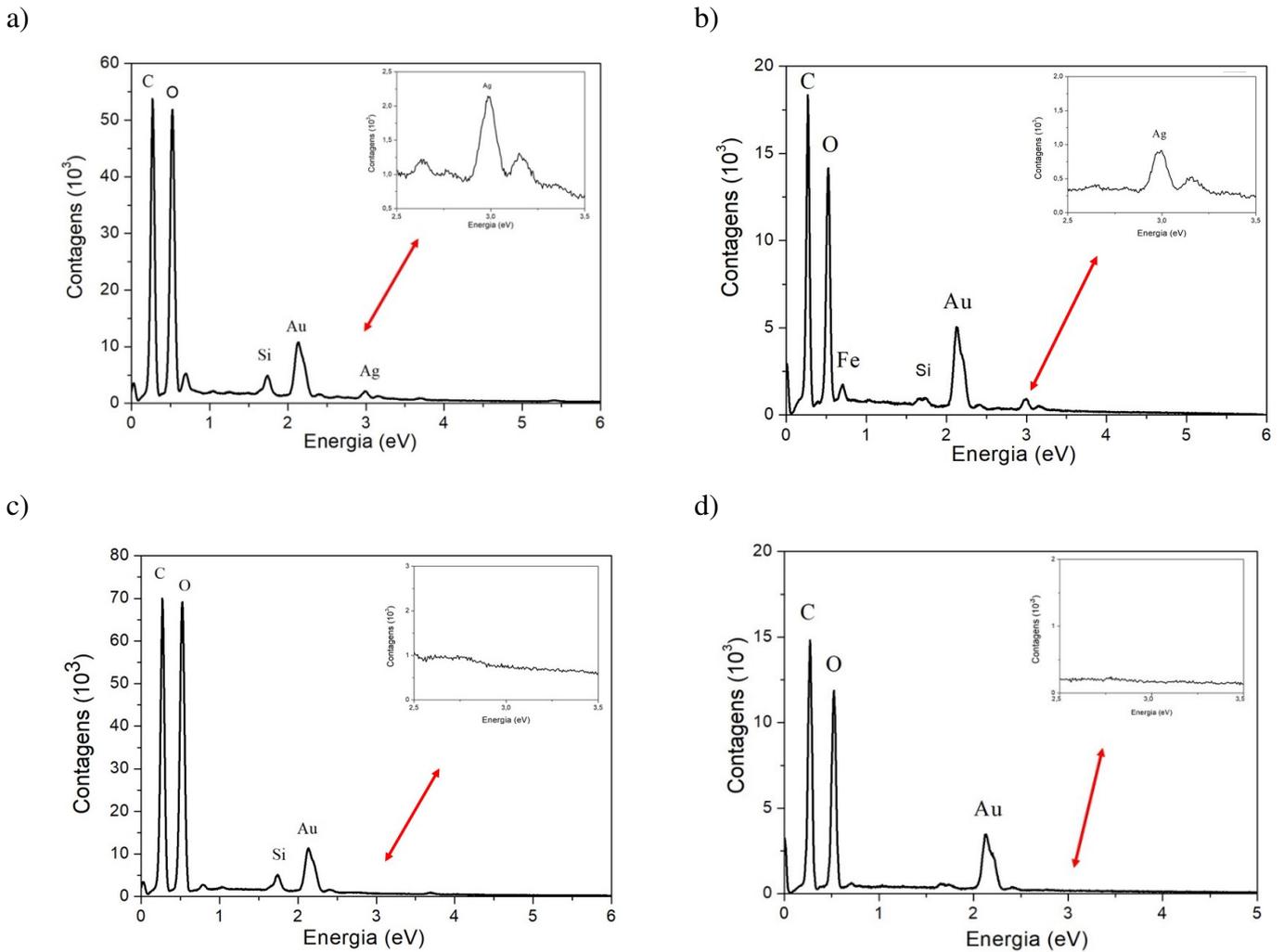


A incorporação da prata nos filmes de NC pelo processo de *sputtering* é apresentada na Figura 25. De acordo com os gráficos obtidos foi possível verificar os elementos carbono,

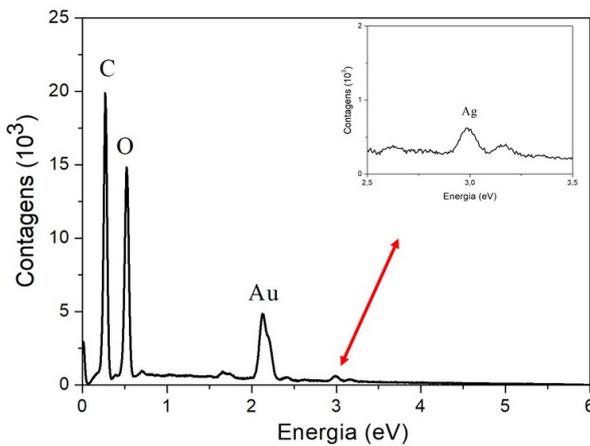
oxigênio, silício, ouro, ferro e a prata. Nas Figura 25 c) (T3) e Figura 25 d) (T4) não foi detectada a presença de prata, como já era esperado, pois T4 refere-se à condição controle sem a presença de $AgNO_3$ no reator e T3 refere-se à condição de *sputtering* com a mistura de oxigênio e argônio, a qual não foi eficiente na incorporação da prata, conforme já discutido na seção 4.1.

Figura 25: Gráficos obtidos a partir da técnica de EDS:

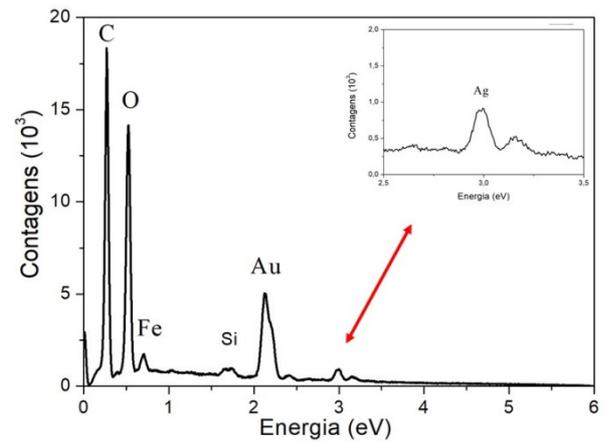
a) T1 b) T2 c) T3 d) T4 e) T5 e f) T6.



e)



f)



Os resultados quantitativos da técnica EDS para a rota química e a plasma, estão relacionados na Tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6: Resultado quantitativo da concentração da prata para a rota a química para as amostras com diferentes quantidades nominais de AgNPs.

Filmes nanocompósitos (g)	Quantidade de prata (%)
20	0,15
30	0,30
40	0,15
50	0,20

Tabela 7: Resultado quantitativo da concentração da prata para a rota a plasma para os diferentes tratamentos.

Tratamento	Quantidade de prata (%)
T1	3,6
T2	3,6
T3	0
T4	0
T5	14
T6	31

Os dados quantitativos da medida EDS para os gráficos da Figura 25, estão apresentados na Tabela 7. Dos resultados verifica-se que o parâmetro tempo para os tratamentos T1 e T2 não foi indiferente já que ambos incorporaram a mesma quantidade de prata em massa de 3,6 %.

Entretanto diminuindo a pressão de fundo e mantendo apenas o gás argônio, o resultado aumenta significativamente para 14 % de concentração da prata e, ao aumentar a potência de 150 W para 200 W, mantendo o tempo de 60 min, o tratamento se mostra ainda mais vantajoso, com o dobro da quantidade de prata incorporada ao filme de NC. Este resultado deve-se ao aumento da energia cinética das espécies do plasma, o que provavelmente promove aumento na taxa de *sputtering* do $AgNO_3$.

Os resultados da Figura 26 e da Tabela 8 para as amostras T7 e T10 foram apresentados separadamente, pois embora seja a mesma técnica de caracterização foi utilizado equipamento diferente conforme mencionado na seção 3.3.4.

Figura 26: Gráficos obtidos com a técnica EDS a) T7 e b) T10.

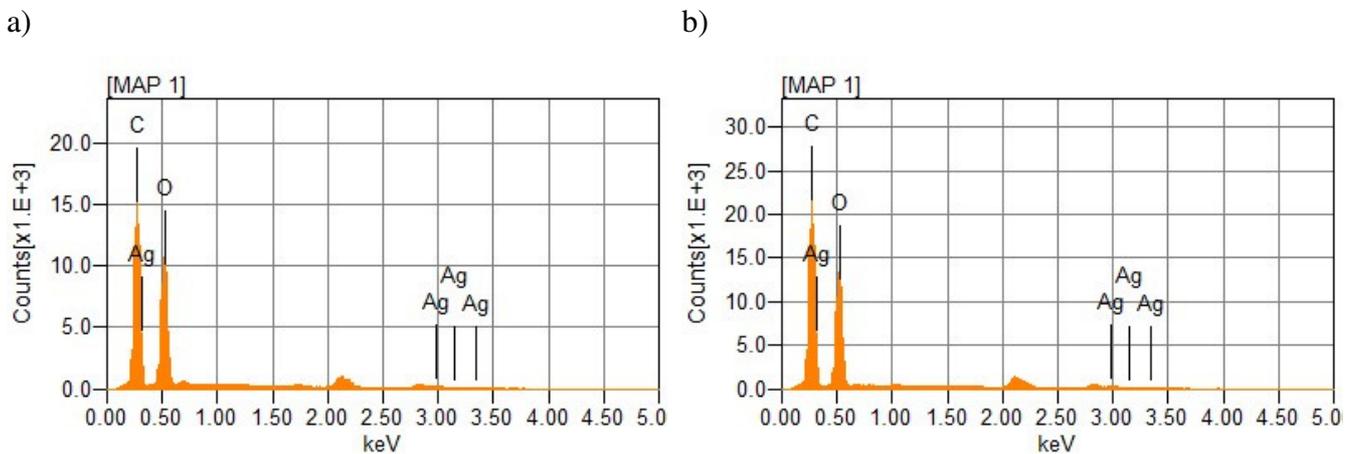


Tabela 8: Dados quantitativos da técnica EDS para as amostras T7 e T10.

Tratamento	Quantidade de prata (%)
T7	1,9
T10	1,2

As análises MEV e EDS das amostras submetidas aos tratamentos T7 e T10 foram realizadas no laboratório Laptec e mostram os indícios de prata nos gráficos, conforme a Figura 26, com percentuais atômicos de prata de 1,9% para 1,2 %, indicados na Tabela 8. Com esse resultado verificamos que a redução do tempo de 60 para 30 min não é vantajosa. Assim, dependendo do parâmetro utilizado a rota a plasma é mais eficiente na incorporação da prata nos filmes de NC.

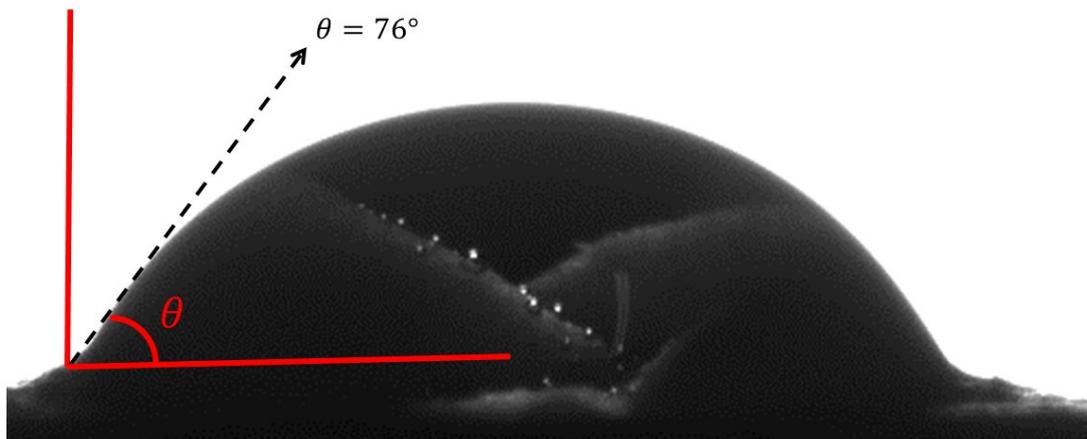
Os resultados das duas rotas, quando comparados, se mostram diferentes na quantidade de prata incorporada nos filmes NC. Os nanocompósitos confeccionas pela rota química

(Tabela 6) indicaram uma porcentagem de prata menor variando de 0,15 a 0,30 %, enquanto para a rota a plasma foi de 1,2 a 31 %.

4.5. Ângulo de contato.

Esta técnica é útil para a caracterização de superfícies e interfaces sólido/líquido, entretanto para filmes de NC pura não é possível realizá-la, pois o líquido depositado sobre a amostra é imediatamente absorvido. Para os filmes compósitos de NC com AgNPs o ângulo de contato para os todos os filmes confeccionados pela rota química, foi de aproximadamente $76,0 \pm 0,9^\circ$ mostrando uma superfície hidrofílica conforme resultados de Medeiros (2018) apresentados na Figura 27. Isto se deve provavelmente a sua rugosidade e a presença de forças de adesão sobre a superfície dos filmes, resultando no acréscimo nas interações de Van der Waals entre o sólido e líquido e promovendo o espalhamento da gota.

Figura 27: Imagem da técnica ângulo de contato para a amostra de NC com AgNPs.



Fonte: Adaptado (MEDEIROS, 2018)

A Figura 28 apresenta a medida de ângulo de contato com água deionizada, para os filmes contendo prata tratados com diferentes parâmetros da rota a plasma. As medidas foram realizadas após um envelhecimento médio de 20 dias. Como, se observa na figura, os resultados referentes aos tratamentos T5, T6 e T7 indicam uma superfície hidrofóbica, com valor máximo do ângulo de contato na condição T6. Já para o tratamento T10 o valor do ângulo foi de aproximadamente $\approx 90^\circ$.

Verifica-se que, de maneira geral, os tratamentos realizados pela rota a plasma promoveram característica hidrofóbica ao material devido à deposição de filme sobre a

superfície da NC. Este resultado é semelhante aqueles reportados por Splepicka, Malá et al (2016), que efetuou *sputtering* de um alvo de prata com deposição de filme em substrato de poliésteres, ilustrados na Figura 29.

Figura 28: Ângulo de contato das amostras em função da condição de tratamento.

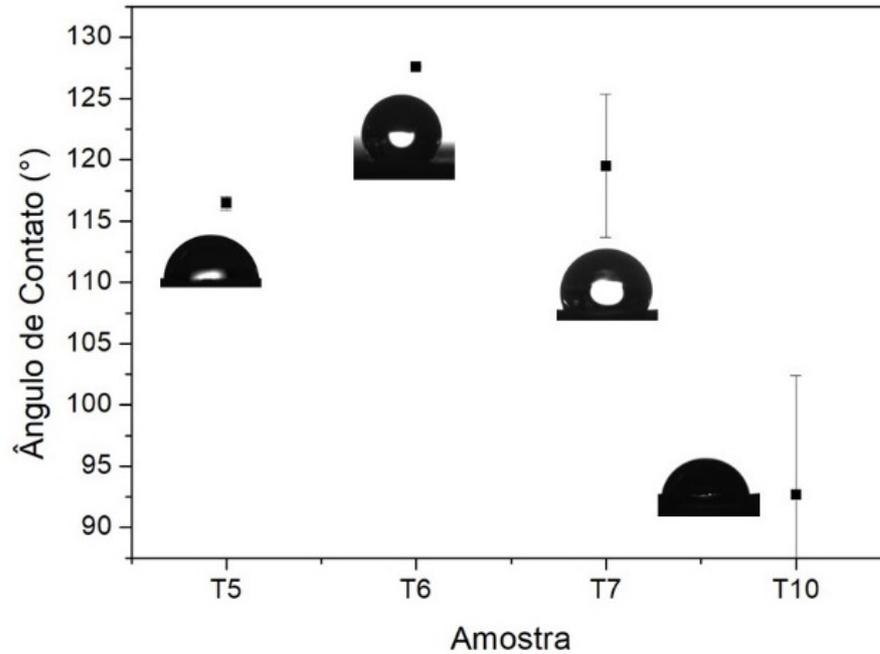
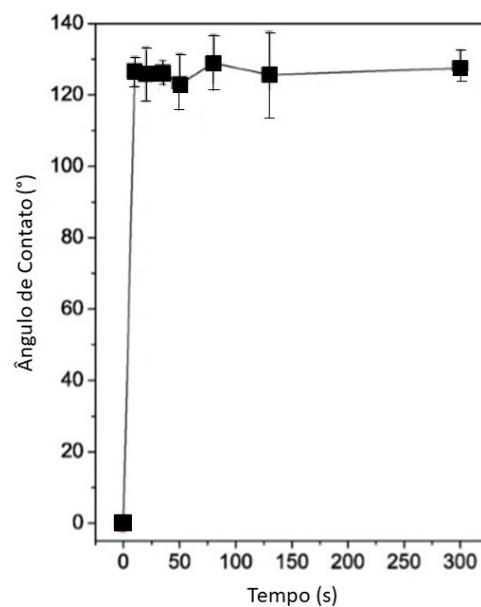


Figura 29: Ângulo de contato para amostras de poliésteres tratadas com o processo de *sputtering* em função do tempo de tratamento



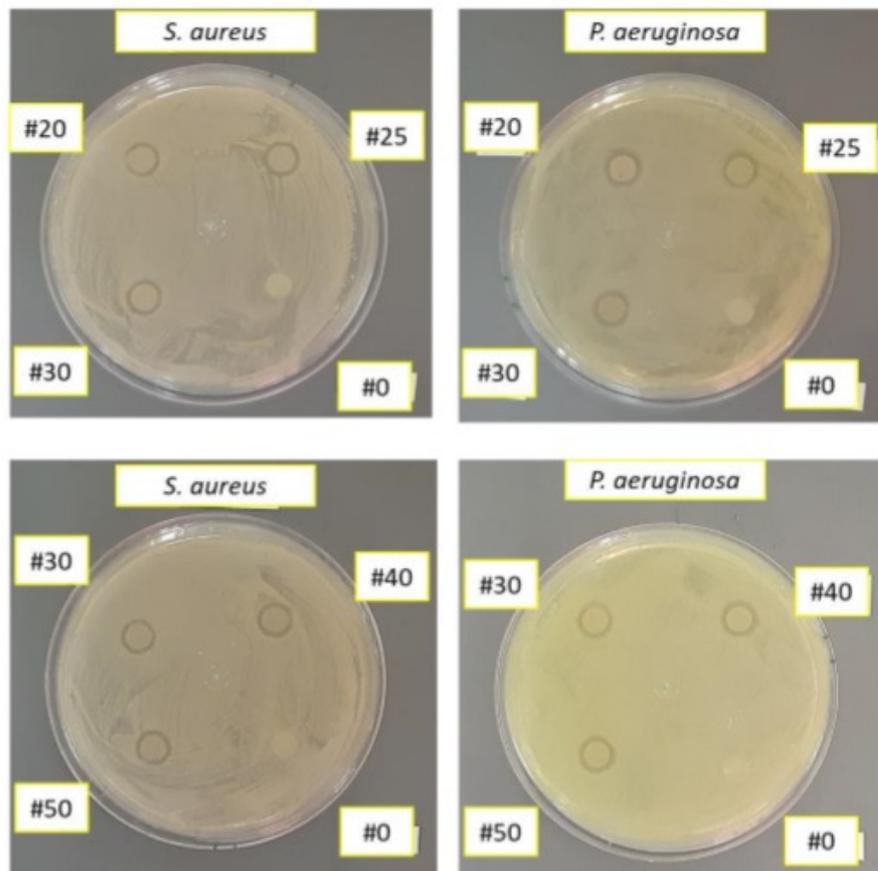
Fonte: Adptado (SPLEPICKA, MALÁ, *et al.*, 2016)

4.6. Teste microbiológico.

Como já foi dito anteriormente, cada amostra foi confeccionada de acordo com o resultado das amostras sintetizadas previamente, assim o teste microbiológico foi realizado por grupos de amostras. Para os filmes sintetizados por rota química (Figura 30) utilizou-se a técnica de halo de inibição com halo médio de 7,4 mm para *Staphylococcus aureus* e 7,8 mm para *Pseudomonas aeruginosa*.

O mesmo teste de halo de inibição foi realizado para as condições de tratamento T1, T2 e T3, mas esse método não foi eficiente para as amostras confeccionadas pela rota a plasma, surgindo a necessidade de uma nova metodologia, o método Jis Z-2801.

Figura 30: Teste microbiológico por halo de inibição para amostras com AgNPs. Os números apresentados na figura refere-se a quantidade nominal das AgNPs em cada filme testado.



Fonte: (MEDEIROS, 2018)

Para este método foi necessária a adaptação das amostras para um tamanho de $3 \times 3 \text{ cm}$, devido à limitação do suporte no reator a plasma. O teste foi realizado para as amostras com a pressão de fundo reduzida e os resultados encontram-se na Tabela 9. Os índices C e E referem-se aos testes em duplicata. Para que seja validado o efeito bactericida, a quantidade deve ser $< 100 \text{ UFC}$ (Unidade Formadora de Colônias). A UFC é uma unidade de medida utilizada para estimar a quantidade de microrganismo em uma placa de petri.

De acordo com os resultados da Tabela 9, a amostra T4 (controle) apresentou crescimento similar à quantidade de bactérias distribuída na amostra. Já a amostra T5 apresentou um potencial bactericida, inibindo o crescimento para a bactéria *Staphylococcus aureus*, com crescimento $< 100 \text{ UFC}$, enquanto na amostra T6 o efeito de inibição foi eficiente para as duas bactérias testadas, entretanto, somente para uma das duplicatas T6C.

Para as amostras T7 e T10 foi realizado o mesmo teste, mas conforme mostra a Figura 31 todas as amostras apresentaram coloração marrom, porém quando foi colocado o filme transparente sobre a amostra para formar a sequência: nanocompósitos; inóculo e filme transparente, a tonalidade destas se tornou esbranquiçada conforme a Figura 32, oferecendo a impressão de que a prata incorporada no nanocompósito estivesse sendo liberada, impossibilitando a reprodução do teste Jiz para as amostras T7 e T10, esse efeito pode ser pela redução do tempo de tratamento.

Tabela 9: Resultado do teste microbiológico pelo método de Jis Z-2801

Amostras	P. aeruginosa (UFC/mL)	S. aureus (UFC/mL)
T4 C	$9,2 \times 10^7$	$1,4 \times 10^5$
T4 E	$1,2 \times 10^8$	$1,3 \times 10^5$
T5 C	$1,7 \times 10^6$	< 100
T5 E	$4,2 \times 10^5$	< 100
T6 C	< 100	< 100
T6 E	$3,2 \times 10^5$	< 100

Figura 31: Coloração característica dos filmes de NC contendo prata.

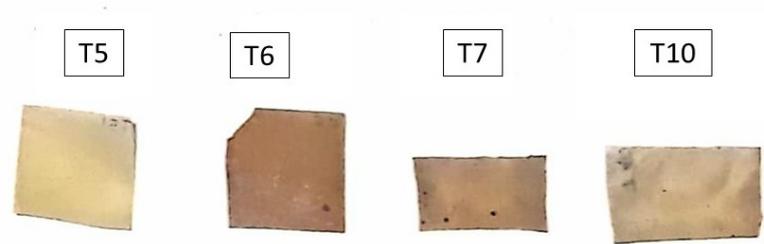
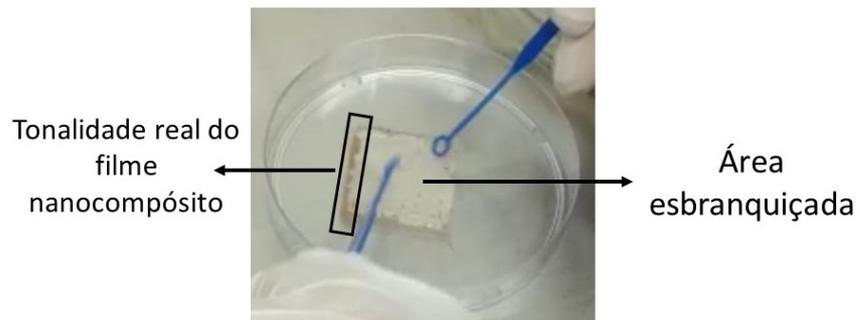


Figura 32: Teste microbiológico para os T7 e T10.



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram a possibilidade da modificação de superfície da NC, a partir do processo de *sputtering* com sal de prata, com a finalidade de potencializar aplicações em materiais biomédicos favorecendo o efeito bactericida, com um método limpo, seco e ecologicamente correto.

Diante do objetivo deste trabalho, podemos dizer que os resultados obtidos foram satisfatórios, tanto na confecção do filme nanocompósito, quanto na sua caracterização. Os resultados das investigações foram interessantes, pois a dependendo do método empregado a incorporação da prata é maior.

A técnica de perfilometria mostrou a formação de filme fino sobre as amostras de vidro tratadas juntamente com as demais amostras de NC. O degrau formado variou de 19,6 para 96,4 nm. Estas amostras de vidro possibilitaram também a análise com a técnica de UV-Vis que demonstrou bandas de absorção análogas ao espectro obtido a partir da AgNPs sintetizadas pela redução química com citrato de sódio. Os tratamentos T5, T6, T7 e T10 indicaram a mudança na superfície do material, já que as amostras com 20 dias de envelhecimento passaram de hidrofílica para hidrofóbica de acordo com os resultados de ângulo de contato.

Nos tratamentos em que a pressão de fundo foi maior (T1 e T2) os resultados foram correlatos com a rota química, pois os difratogramas se mostraram semelhantes. Entretanto, a análise morfológica do MEV se mostrou diferente ocorrendo o efeito *etching* no processo de plasma, onde gases como oxigênio combinam-se quimicamente com a superfície do biopolímero. E ainda nessas condições, a análise de EDS indicaram um teor maior (3,6 %) de prata do que as amostras confeccionadas pela rota química (0,3 %).

O processo de tratamento a plasma com uma mistura de gases 10 % oxigênio e 90 % argônio (T3) se mostrou ineficaz para a incorporação de prata, com resultados análogos ao filme de NC pura.

A condição T5 foi eficaz, mas quando a potência foi variada de 150 para 200 W, condição T6, se mostrou ainda melhor, tanto na taxa de incorporação da prata de 14 para 30 %, como no teste microbiológico, inibindo o crescimento bacteriano das duas bactérias testadas as *S. aureus* e *P. aeruginosa*.

Para o tratamento T7 e T10, os resultados foram plausíveis quanto à incorporação da prata nos filmes NC se mostrando similar à rota química, no entanto, não foi possível realizar

o teste microbiológico, já que a coloração passou de marrom para branca quando o teste foi iniciado, impossibilitando que os resultados fossem obtidos.

De modo geral, os resultados confirmam a incorporação da prata pelo método de *Sputtering* a partir do nitrato de prata com o gás argônio, concordando com os resultados dos nanocompósito confeccionados pela síntese química das AgNPs.

A partir das análises, podemos afirmar ainda que a condição para o tratamento T6 foi a condição que apresentou os melhores resultados, demonstrando o efeito bactericida. A utilização desse método e a mudança de substratos como alumínio e titânio constituem-se pontos interessantes para investigações em futuros trabalhos.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, J. W. History of the Medical Use of Silver. **Surgical Infections**, Ohio, v. 10, n. 3, 2009.
- ALMENDÁREZ, A. D. **Validación de la capacidad bactericida de aditivos basados en nanopartículas de cobre y plata para pinturas antivegetativas**. Universidade Autónoma de San Luis Potosí-Facultade de Ciencias. Pos-graduação em Ciências Aplicadas. Dissertação de mestrado. San Luis Potosí, p. 62. 2019.
- BATTAGLIN, A. D. **Aborgadem inovadora com plasma de baixa temperatura para deposição de filmes a partir do acetilacetato de alumínio**. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-Graduação Ciência e Tecnologia de Materiais- Universidade Estadual Paulista (Unesp). Sorocaba-SP, p. 128. 2016.
- BATTAGLIN, A. D. et al. Innovative Low Temperature Plasma Approach for Deposition of Alumina Films. **Materials Research**, Sorocaba-SP, v. 6, p. 1410-1419, Abril 2014.
- BERWIG, J. A.; ENGELMANN, W. As nanotecnologias: das oportunidades a prevenção e precaução dos riscos. **Elsevier**, São Leopoldo, v. 01, p. 39-74, Set 2018. ISSN 9788595090248.
- BITTENCOURT, A. **Fundamentals of Plasma Physics**. 4^o. ed. São José dos Campos, SP: National Institute for Space Research-INPE, 2018.
- BORSCHIVER, E. A. Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. **SciELO: Polímeros - Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 4, p. 245, 2005.
- CADIOLI, L. P.; SALLA, L. D. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, Matão, v. 1, n. 1, p. 98 - 105, 2006. ISSN 1980-1793.
- CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. [S.l.]: LTC, 2002.
- CAMARGO, J. S. G. **Modificação da molhabilidade da celulose por processos subsequentes de ablação e deposição a plasma**. Universidade Federal de São Carlos- Dissertação (mestrado) - Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais. Sorocaba, p. 107. 2017.
- CARVALHO, R. G. **Deposição e caracterização de filmes de NbAIN por magnetron sputtering reativo**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Cristovão-SE, p. 78. 2016.

- CAZAROTO, E. R. **Espalhanmento inelástico profundo em colisões Elétron Íon**. Dissertação de Mestrado-Instituto de Física- Universidade de São Paulo. São paulo-SP, p. 91. 2009.
- CERAVOLO, M. L. A. Nanotecnologia: Riscos ocupacionais e amparo legal. **Laborativa** , São Paulo , out 2015. 53-63.
- CREDOU, J.; BERTHELOT, T. **Cellulose: from biocompatible to bioactive material**. Journal of Materials Chemistry B. [S.l.], p. 22. 2014. (101039/b000000x).
- DAL'ACQUA, N. **Preparação e Caracterização de Filmes Nanoestruturados Suportados em Membranas de Celulose contendo Nanopartículas de Au e TiO₂ para a produção H₂**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, p. 77. 2013. (620.3).
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Porto Alegre: EDIPUCRS, v. 1, 2007.
- DELGADO, A. O. **Estudo da Formação de Rastos Nucleares em Polímeros**. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, p. 93. 2007.
- DEPLA, D.; MAHIEU, S.; GREENE, J. E. **Sputter deposition processes**. Materials Science and Physics Departments and the Frederick Seitz Materials Research Laboratory, University of Illinois. Illinois-USA, p. 36. 2001.
- DIAS, L. D. Filtração a Vácuo. **Mundo Educação**, 2016. Disponível em: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/filtracao-vacuho.htm#>>. Acesso em: 19 Agosto 2019.
- DUFRESNE, A.; LIN, N. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, Saint Martin d'Hères Cedex, France, v. 59, p. 302-325, July 2014.
- DURÁN, N. et al. **Nanotoxicidade de Nanopartículas de prata: Toxicidade em animais e humanos**. Review-Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, p. 206-213. 2018. (1021577/0100-4042.20170318).
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Párticulas**. 23. ed. [S.l.]: Campus , v. 1, 1979.
- FERESIN F. **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE POLIURETANO REFORÇADO COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE ISOLADAS DE CANDEIA**. Teste apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais- Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 172. 2016.

- FERNANDES,. **Síntese, caracterização e ação antimicrobiana de nanopartículas de prata..** Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa para o Programan de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Viçosa-MG, p. 101. 2014. (620.18923).
- FILHO, W. W. **Mecânica Quântica**. 2ª. ed. [S.l.]: UFG, 2002.
- FISHER, M. R. et al. Biossíntese e caracterização de nanocelulose bacteriana para engenharia de tecidos. **Revista Materia**, Joinville-SP, p. 17, 2017. ISSN 1517-7076.
- GARCIA, M. V. D. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, p. 89. 2011.
- GUZMÁN, R. A. **Dermatología - Atlas, diagnostico y tratamiento**. 6. ed. [S.l.]: McGRAW-HILL INTERAMERICANA EDITORES, S. A, 2015.
- JIANG, X. et al. Surface functionalization of nanostructured silver-coated polyester fabric by magnetron sputtering. **Surface e Coatings Technology**, Hong Kong-China , v. 204, Maio 2010. ISSN 3662-3667.
- JUNIOR, C. A. **Nitreção a Plasma Fundamentos e Aplicações**. 85-7273-44-x. ed. [S.l.]: UFRN, 2001.
- KARGARZADEH, H. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Review Polymer** , Selango-Malaysia , v. 132, p. 368-393, Set. 2017.
- KRATOCHIVÍL, J.; KUZMINOVA, A.; KYLIAN, O. State-of-the-Art, and Perspectives of, Silver/Plasma Polymer Antibacterial Nanocomposites. **Review - Antibiotics**, Czech Republic, Agosto 2018. ISSN 10.3390.
- LANGMUIR, D. . J. E. A. Techniques of estimating thermodynamic properties of some aqueous complexes of geochemical interest. **American Chemical Society**, 1979. p. 353-387.
- LAWRENCE, H.; VAN, V. **Princípios de Ciência dos Materiais**. 13. ed. São Paulo: ABDR, v. 1, 2000.
- LIMA, V. H. **Obtenção de Nanocelulose Via Hidrólise Ácida a Partir do Resíduo de Bagaço de Malte da Produção de Cerveja**. Ufscar. Sorocaba , p. 109. 2016.
- LUZ, L.; RIBEIRO , S.; PANDOLFELLI, V. C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **SciELO** , São Carlos , v. 54, p. 174-183, 2008.
- MARITINI, A. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **The Royal Society of Chemistry**, West Lafayette, n. 40, p. 55, Set 2011. ISSN 3941-3994.

- MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Vísivel. **Química nova**, n. 52, p. 44-52, 1994.
- MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. OS NANOMATERIAIS E A DESCOBERTA DE NOVOS MUNDOS NA BANCADA DO QUÍMICO. **Revista: Química Nova na Escola**, Aveiro, Portugal, v. 35, n. 7, p. 1434 - 1446, jun 2012. ISSN 3810-193.
- MEDEIROS, C. H. S. **Estudo das propriedades antimicrobianas de filmes de nanocelulose e nanopartícula de prata**. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, p. 76. 2018.
- MORAES, S. B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Polistireno/Hidroxiissial Lamelar. **Artigo - Química Nova**, Campinas, v. 37, n. 1, p. 18 - 21, agosto 2014.
- MOREIRA, M. **Materiais Compósitos**. Instituto politécnico de tomar.. Tomar, Portugal, p. 12. 2009.
- NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose**. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Coimbra, p. 105. 2014.
- OLIVEIRA, F. et al. **Nanomateriais e Nanocompósitos**. Projeto FEUP - O despertar das engenharias - Universidade de Engenharia do Porto. Portugal, p. 22. 2015.
- PACHECO, C. E. A. Uma introdução a nanociência. **Instituto Computacional Aplicado. PUC-Rio**, Ago 2005. Disponível em: <<http://www.ica.ele.puc-rio.br/>>. Acesso em: 18 2018 2018.
- PEREIRA, P. H. F. et al. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **SciELO**, São Carlos, v. 25, n. 1, p. 14, Fev 2015. ISSN 0104-1428.
- PIMENTA, M.; MELO, C. P. **Nanociências e nanotecnologia**. III Escola de Inverno de Física. Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 9 - 20. 2007. (9701-42562-1).
- REIS, R. F.; NEIDERT, R.. Para que ocorra o sputtering na superfície de um metal, é necessário que a espécie incidente possua uma energia maior ou igual à energia de ligação do átomo na superfície [7]. O número de átomos ejetados por íon incidente é definido como taxa de sputter. **Revista Materia-SciELO**, Curitiba, v. 16, p. 683-669, Fev 2011.
- ROY, E. et al. Shaped-specific silver nanoparticles prepared by microwave-assisted green synthesis using pomegranate juice for bacterial inactivation and removal. **The Royal Society of Chemistry**, p. 95433-95442, 2015.

SÁ, E. M. F. **Síntese de nanopartículas de prata obtenção de nanocompósitos e avaliação da atividade bactericida em Poliestileno expansível**. Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, p. 190. 2015.

SANTANA, J. S. **Nanofibrilas de Celulose de Sisal como Reforço para Nanocompósitos a Base de Fécula de Mandioca**. Dissertação de mestrado em Ciências de Alimentos - Universidade Federal da Bahia-Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. Salvador, p. 83. 2015. (S232).

SANTOS, F. A. et al. Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para a produção de Etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 7, jan 2012. ISSN 0100-4042.

SANTOS, J. F. et al. LOCALIZED SURFACE PLASMON RESSONANCE APPLIED TO BIOSENSORS AND SOLAR CELLS. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 9, p. 1098-1111, Novembro 2016. ISSN 1678-7064.

SHU-MING, L. et al. Cellulose–silver nanocomposites: Microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property. **Elsevier**, Beijing-China , v. 86, p. 441-447, Março 2011.

SILVA, B. E. A. **Tratamento a Plasma de Nanofibrilas de Celulose para a Aplicação em Compósitos**. UFSCar. Sorocaba, p. 57. 2017.

SKATKIN, J.. **Nanotechnology Health and Environmental Risks**. 2. ed. London: Taylor e Francis Group , 2013.

SOFLA, M. R. K. et al. A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **IOP Publishig** , Vietnam , v. 7, n. 9, p. 10 , May 2016. ISSN 10.1088/2043-6262/7/3/035004.

SONZA, E. et al. **VALIDAÇÃO DAS NORMAS INTERNACIONAIS ISO 22196 E JIS Z 2801 PARA FILMES COM ANTIMICROBIANO**. XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Gramado-RS: FAURGS. 2016. p. 1-6.

SOUZA, G. D. et al. **Prata: Breve histórico, propriedades e aplicações**.. Review. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia. [S.l.], p. 14-17. 2013. (1870-8404).

SPLEPICKA, P. et al. Antibacterial properties of modified biodegradable PHB non-woven fabric. **Materials Science and EngineeringC**, Prague-Czech Republic, v. 65, p. 364-368, Abril 2016.

STEINMAN, M. Silver in medicine- past, present and future. **Review-the Global Source - The Silver Institute**, Washington , 2017. Disponível em: <<https://www.silverinstitute.org/wp-content/uploads/2017/01/SilverInMedicine.pdf>>. Acesso em: 23 2019 2019.

- SUZANO Papel e Celulose. **Suzano Papel e Celulose**, São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.suzano.com.br/negocios-e-produtos/biotecnologia/>>. Acesso em: 07 Jun 2017.
- TOMA, H. E. **Nanotecnologia Molecular - Materiais Dispersivos**. São Paulo: Blucher, 2016.
- TREVISAN, J. E.; SANTANA, M. H. A.; TORRE, L. G. **COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSAMENTOS “TOP-DOWN” E “BOTTOM-UP” PARA A PRODUÇÃO DE LIPOSSOMAS FUNCIONAIS APLICADOS À VACINAÇÃO GÊNICA CONTRA A TUBERCULOSE**. Universidade de Campinas. Campinas, p. 158. 2010.
- TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. L.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. Discuss. **Faraday Society**, p. 55-75, 1951.
- VENDEMIATTI, et al. Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO₂ films. **Elsevier Science**, Sorocaba-SP, v. 275, p. 32-40, Abril 2015. ISSN 10.1016/j.surfcoat.2015.03.051.
- WEI, H. et al. Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites. **Royal Society of Chemistry**, Virginia-USA, v. 1, n. 302, p. 15, Apr 2014. ISSN 10.1039/c4en00059e.
- YASUDA, H. K. **Plasma Polymerization**. Tokyo: Academic Press, INC, 1985.
- ZAMPIERI, G. **Glossário experimental de pneumopatias do trabalho**. Ficha Técnica- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. [S.l.], p. 12. 2012.
- ZANONI, E. T. Nanomateriais antimicrobianos. **Nanomateriais: Sobre nanomateriais, nanociência, nanotecnologia de forma mais insana.**, 26 Mar 2018. Disponível em: <<https://nanomateriais.wordpress.com/2018/03/26/nanomateriais-antimicrobianos/>>. Acesso em: 17 2020 2020.
- ZARBIN, J. G. Química de (Nano)materiais. **Química Nova**, Curitiba-PR, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.