

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

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE LDPE E
LDPE/EVA COM PARTÍCULAS DE Ag/TiO₂ PARA APLICAÇÕES
ANTIMICROBIAIS**

Gabriel Molina de Olyveira

São Carlos
2009

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

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE LDPE E
LDPE/EVA COM PARTÍCULAS DE Ag/TIO₂ PARA APLICAÇÕES
ANTIMICROBIAIS**

Gabriel Molina de Olyveira

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho

Agência Financiadora: CNPQ

São Carlos
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O53pc

Olyveira, Gabriel Molina de.

Preparação e caracterização de nanocompósitos de LDPE e LDPE/EVA com partículas de Ag/TiO₂ para aplicações antimicrobiais / Gabriel Molina de Olyveira. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

131 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. Antimicrobiana. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico a meu pai e a minha mãe, pelos ensinamentos e alertas para os obstáculos e injustiças da vida terrena. E a Ligia, minha namorada, pelo amor, carinho, confiança, apoio e compreensão.

*”É preciso ter caos e frenesi dentro de si para luz a uma estrela
brilhante“.*

Friedrich Nietzsche

VITAE DO CANDIDATO

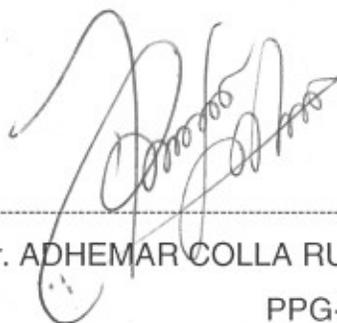
Engenheiro de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (2006)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
GABRIEL MOLINA DE OLYVEIRA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 02 DE OUTUBRO DE 2009.

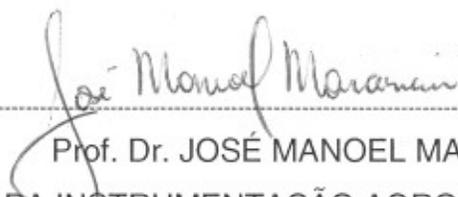
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN
ORIENTADOR
PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. ADHEMAR COLLA RUVOLO FILHO
PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ MANOEL MARCONCINI
EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO
Nº <u>531/11</u> DE <u>30</u> DE <u>10</u> DE <u>2011</u>
SECRETARIA DO PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, pela amizade, contribuindo com excelentes aconselhamentos para a minha formação e por acreditar em minhas idéias.

Ao Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho, pela co-orientação, companheirismo, além das discussões, assistência e pelo auxílio com os obstáculos deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho pelas discussões, companheirismo, pelo aprendizado e pelo auxílio com os obstáculos deste trabalho.

Ao Técnico Lourival Varanda pela ajuda com a realização de medidas de DSC.

A Braskem e a petroquímica Triunfo pela doação dos materiais utilizados neste projeto.

Ao aluno de mestrado Luiz Fernando Gorup do Departamento de Química-UFSCAR pelo auxílio com as reações deste trabalho.

A Ligia Maria Manzine Costa, pelas sugestões e dicas, auxílio e por acreditar em minhas idéias

A todos os meus amigos que demonstraram apoio e solidariedade durante a realização deste trabalho.

A CNPQ pelo auxílio concedido.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a utilização de um carregador inorgânico (dióxido de titânio) como suporte para as nanopartículas de prata e avaliado o uso do material obtido como carga em polímeros para aplicação antimicrobial. Nanopartículas de prata-dióxido de titânio foram sintetizadas pelo método de redução desenvolvido por Turkevich, também conhecido como método do citrato. Para tanto foram utilizados 3 diferentes tipos de dióxido de titânio na síntese coloidal e verificou-se que os dióxidos de titânio na forma nanométrica apresentaram melhores resultados quanto a deposição das nanopartículas de prata. O Sal de Prata (Nitrato de Prata) foi reduzido pelo citrato de sódio sem e com a presença de um surfactante (PVP- Polivinilpirrolidona) resultando numa suspensão estabilizada de nanopartículas de prata / dióxido de titânio. Foi testado também a presença de um agente moderador da reação, NH_4OH (hidróxido de amônia), para evitar o crescimento das nanopartículas durante a reação. Os nanocompósitos de LDPE e LDPE/EVA foram produzidos através da mistura no estado fundido com as nanopartículas de Ag- dióxido de titânio resultantes da síntese coloidal. Através das análises reológicas, térmicas e morfológicas constatou-se que em comparação com o nanocompósito LDPE/EVA, o nanocompósito com LDPE apresentou resultados melhores quanto a dispersão das cargas, porém o nanocompósito LDPE/EVA apresentou melhores resultados nos ensaios antimicrobiais devido a natureza polar do grupamento do EVA capaz de se ligar mais facilmente às cargas inorgânicas.

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOSILVER/TITANIUM
DIOXIDE PARTICLES FOR APPLICATION IN LDPE COMPOSITES WITH
ANTIMICROBIAL ACTIVITY.**

ABSTRACT

This study investigated the use of a charger inorganic (titanium dioxide) as a support for silver nanoparticles and evaluated the use of material obtained as filler in polymer for antimicrobial application. Silver nanoparticles-titanium dioxide were synthesized by the reduction method developed by Turkevich, also known as a method of citrate. Therefore, we used three different types of titanium dioxide in the colloidal synthesis and found that nanometer titanium dioxide showed better results for the deposition of silver nanoparticles. Silver Nitrate was reduced by sodium citrate with and without the presence of a surfactant (PVP-Polyvinylpyrrolidone) resulting in a stable suspension of nanoparticles of silver / titanium dioxide. We also tested NH_4OH (ammonium hydroxide) to prevent the growth of nanoparticles during the reaction. Nanocomposite of LDPE and LDPE / EVA were produced by mixing in the molten state with the Ag nanoparticles-titanium dioxide resulting from the colloidal synthesis. By assessing the rheological, thermal and morphological analysis we found that compared with nanocomposite LDPE / EVA, LDPE nanocomposite showed better results with regard to dispersion of the charges, but nanocomposite LDPE / EVA showed better results in antimicrobial assays due to the polar nature the grouping of EVA able to bind more easily to inorganic fillers.

PUBLICAÇÕES

OLYVEIRA, G.M.; CARVALHO, A.J.F; PESSAN, L.A.; *Preparation and Characterization of Nanosilver/TiO₂ Particles for application in LDPE Composites with antimicrobial activity. **Frontiers in polymer science-International**. Symposium Celebrating the 50th Anniversary of the Journal Polymer, Mainz, Alemanha, 2009.*

OLYVEIRA, G. M.; COSTA, L.M.M; PESSAN, L. A.; GREGÓRIO FILHO, R., *Eletrofição de Nanofibras de PVDF Contendo Nanopartículas de Prata e Nanopartículas de Prata/ Dióxido de Titânio Para Aplicações Antimicrobiais. 10° Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu-PR, 2009.

OLYVEIRA, G.M.; CARVALHO, A.J.F; PESSAN, L.A.; *Obtenção de Nanopartículas de Prata/Dióxido de titânio pelo método Turkevich para aplicações antimicrobiais em matrizes poliméricas. 10 °Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu-PR, 2009. *Anais do 10 °CBPOL*, v.01,2009.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
SUMÁRIO	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XXV
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Problemática.....	1
1.2 Objetivo.....	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 Polietileno	3
2.1.1 Classe de polietilenos	4
2.1.2 Copolímero aleatório de etileno-acetato de vinila.....	6
2.2 Blendas poliméricas	7
2.2.1 Estado de mistura de blendas poliméricas	7
2.2.2 Morfologia das blendas poliméricas.....	9
2.2.2.1 Blendas miscíveis	9
2.2.2.2 Blendas imiscíveis.....	10
2.2.3 Blendas de PE/EVA	11
2.3 Dióxido de titânio.....	11
2.3.1 Produção do Pigmento.....	14
2.3.2 Estrutura Cristalina e atividade fotocatalítica do dióxido de titânio	15

2.3.2.1	Estrutura de banda dos semicondutores e gap de energia das bandas.....	17
2.3.2.2	Poder de decomposição do óxido de titânio fotocatalítico.....	18
2.4	Atividade Antimicrobial.....	21
2.4.1	Bactérias : Características principais.....	23
2.4.2	Eucariotos e Procariotos.....	24
2.4.3	Estrutura da célula bacteriana.....	24
2.4.4	Degradação microbiológica.....	26
2.4.4.1	A ação das bactérias.....	27
2.5	Nanocompósitos.....	29
2.5.1	Nanocompósitos:Vantagens.....	32
2.5.2	Nanocompósitos com nanopartículas metálicas.....	32
2.5.3	Método de preparação.....	34
2.5.4	Síntese de nanopartículas	34
2.5.5	Métodos de síntese.....	35
2.5.5.1	Reação de redução pelo método citrato.....	37
2.5.5.2	Reação de redução pelo método poliol	40
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
3.1	Biomateriais com aplicações antimicrobiais.....	41
3.2	Nanopartículas de prata.....	44
3.2	Interação nanopartícula de prata-célula bacteriana.....	44
3.2.2	Variações morfológicas na síntese das nanopartículas.....	46
3.2.3	A influência do agente redutor na formação das nanopartículas.....	47
3.2.3.1	A função do ligante (surfactante).....	48
3.2.4	Nanopartículas de prata obtidas por redução pelo método citrato.....	49
3.2.4.1	Nanopartículas de prata obtidas por redução pelo método poliol.....	50
3.2.5	Nanopartículas de Ag/TiO ₂	51
3.2.6	Blendas de PE/EVA.....	53

4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	Materiais.....	55
4.2	Métodos.....	57
4.2.1	Síntese das nanopartículas de Ag/TiO ₂ pelo método citrato.....	57
4.2.2	Síntese das nanopartículas de Ag/TiO ₂ pelo método poliol.....	58
4.2.3	Nanocompósito de LDPE e LDPE/EVA.....	58
4.3	Caracterização dos materiais utilizados.....	59
4.3.1	Caracterização das nanopartículas de prata e dióxido de titânio.....	59
4.3.2	Caracterização das amostras processadas.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1	Caracterização dos materiais recebidos.....	63
5.2	Nanopartículas de Ag/TiO ₂	64
5.2.1	Caracterização das nanopartículas obtidas.....	64
5.2.1.1	Efeito da calcinação nas nanopartículas de Ag/TiO ₂	64
5.2.1.2	Análise estatística pelo método Rietveld.....	69
5.2.1.3	Efeito da calcinação na deposição das nanopartículas de prata.....	69
5.2.2	Diferenças entre a deposição das nanopartículas nos tipos de dióxidos de titânios.....	70
5.2.2.1	Análise estatística pelo método Rietveld.....	73
5.2.2.2	A influência do surfactante na síntese coloidal	74
5.2.2.3	Análise estatística pelo método Rietveld.....	79
5.2.2.4	A influência da quantidade de citrato no meio reacional.....	80
5.2.2.5	A influência do agente moderador de reação no meio reacional.....	82
5.2.2.6	Análise estatística pelo método Rietveld.....	84
5.2.2.7	Comparação entre a síntese pelo método citrato e a síntese poliol.....	85
5.2.2.8	Análise estatística pelo método Rietveld.....	87
5.3	Caracterização dos nanocompósitos.....	88

5.3.1 Reometria de torque	88
5.3.1.1 Processamento do nanocompósito de LDPE e LDPE/EVA com as nanopartículas de dióxido de titânio	88
5.3.1.2 Processamento do compósito de LDPE com as partículas de Ag/TiO ₂	89
5.3.1.3 Efeito da calcinação nos nanocompósitos de Ag/TiO ₂	90
5.3.1.4 Efeito da quantidade de prata depositada.....	91
5.3.1.5 Efeito da adição da amônia e comparação da síntese citrato com a síntese poliol.....	91
5.3.2 Reômetro Ares.....	92
5.3.2.1 Nanocompósito de LDPE e LDPE/EVA com as nanopartículas de dióxido de titânio	92
5.3.2.2 Nanocompósito de LDPE e LDPE/EVA com as nanopartículas de dióxido de titânio P-25.....	94
5.3.2.3 A influência da quantidade de carga nos Nanocompósito de LDPE/EVA com as nanopartículas de dióxido de titânio P-25.....	95
5.3.2.4 A influência do método de síntese.....	97
5.3.2.5 Análise de dispersão.....	98
5.3.3 Calorimetria Exploratória diferencial.....	100
5.3.3.1 Nanocompósito de LDPE e LDPE/EVA com as nanopartículas de dióxido de titânio.....	101
5.3.3.2 Efeito da quantidade de prata depositada.....	104
5.3.3.3 A influência da quantidade de carga nos Nanocompósito de LDPE/EVA com as nanopartículas de Ag/TiO ₂	106
5.3.3.4 A influência do método de síntese.....	109
5.3.4 Microscopia de força atômica.....	111
5.3.5 Ensaio Antimicrobial.....	112
6 CONCLUSÕES.....	115
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	119
8 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades típicas do dióxido de titânio, na estruturas cristalinas anatase e rutilo..	12
Tabela 2.2 Exemplos da fotodestruição originadas pelo TiO ₂ de bactérias e vírus .	22
Tabela 3.1 Estudos mostrando a correlação entre adesão bacterial e carga superficial.....	41
Tabela 5.1 Reações realizadas no dióxido de titânio rutilo.....	65
Tabela 5.2 Reações realizadas no dióxido de titânio ; 3) anatase; 4) rutilo. ...	67
Tabela 5.3 Reações realizadas no dióxido de titânio ; 5) anatase calcinada ; 6) anatase não calcinada.....	68
Tabela 5.4 Porcentagem de prata no dióxido de titânio anatase... ..	69
Tabela 5.5 Reações realizadas no dióxido de titânio ; 1) anatase calcinada ; 2) P-25 não calcinado.....	69
Tabela 5.6 Reações realizadas nos dióxidos de titânios; 1) P-25; 2) anatase; 3) rutilo.....	71
Tabela 5.7 Microanálise pontual detectando a nanopartícula de prata.....	73
Tabela 5.8 Porcentagem de prata nos dióxido de titânios P-25 e anatase	74
Tabela 5.9 - Reações realizadas no dióxido de titânio P-25; 1)sem PVP; 2) com PVP; 3) com PVP e menos TiO ₂	76
Tabela 5.10 Porcentagem em de prata no dióxido de titânio P-25.....	79
Tabela 5.11 Reações realizadas no dióxido de titânio P-25 variando a quantidade de citrato de sódio.....	80
Tabela 5.12- Reações realizadas no dióxido de titânio P-25 ; 1)sem amônia e 2) com amônia como agente moderador da reação.....	82
Tabela 5.13 Porcentagem de prata no dióxido de titânio P-25.....	84
Tabela 5.14 Reações realizadas no dióxido de titânio P-25; 1)citrato de sódio, 2) polioli.....	85
Tabela 5.15 Porcentagem de prata no dióxido de titânio P-25.....	87
Tabela 5.16 Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.....	101

Tabela 5.17 Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.....	104
Tabela 5.18 Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.....	106
Tabela 5.19 Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.....	108
Tabela 5.20 Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.....	110
Tabela 5.21 Resultados biológicos realizados no nanocompósito.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Conformação das moléculas no estado fundido	3
Figura 2.2 Conformação das moléculas de polietileno no estado sólido	3
Figura 2.3 Família do Polietileno	6
Figura 2.4 Representação esquemática das morfologias possíveis de acordo com o valor de α a) Morfologia interlamelar, b) interesferulítica e c) interfibrilar.	10
Figura 2.5 - Morfologias típicas em blendas poliméricas: a) gotas, b) cilíndricas e c) lamelar. A distância $2r$ tem seu significado específico em cada tipo de morfologia: a) diâmetro da gota, b) diâmetro da seção transversal e c) espessura da lamela.	11
Figura 2.6 Reações de oxidação e redução que ocorrem na superfície de uma nanopartícula de TiO_2 irradiada com fótons de energia maior que o gap e em contato com uma poliolefina.	13
Figura 2.7 O núcleo composto de TiO_2 , na forma rutilo, é revestido com uma camada de óxido de silício, uma de alumina e um tratamento superficial com um composto orgânico polar	14
Figura 2.8 Estruturas cristalinas do Dióxido de titânio; a) anatase, b) rutilo	16
Figura 2.9 Mecanismo de Oxidação	19
Figura 2.10 Mecanismo de Redução	20
Figura 2.11 Transferência do elétron para a prata	21
Figura 2.12 Diferenças estruturais entre as bactérias Gram Positivas e Gram Negativas	26
Figura 2.13 Estrutura dos clusters atômicos metálicos: (a) cluster elemental, (b) pequeno cluster, (c) grande cluster, (d) cluster derivado de thiol e (e) cluster de ligas metálicas	33
Figura 2.14 Passos envolvidos na síntese das nanopartículas de prata na presença do citrato de sódio como agente redutor; passo 1 = oxidação e passo 2 = redução.	38
Figura 3.1 Superfície polimérica modificada com íons prata.	42

Figura 3.2 Repulsão bacterial verificada quando a amostra está carregada negativamente.....	43
Figura 3.3 Mínima adesão independente da entalpia livre de adesão.....	44
Figura 3.4 Formação de “pits” na membrana celular e a destruição subsequente celular	45
Figura 3.5 Imagem de MEV de nanopartículas de prata com morfologia dendrítica	47
Figura 3.6 Exemplos de mecanismos de estabilização de soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por cargas e (b)estabilização por efeito estérico.....	48
Figura 3.7 Transferência dos elétrons fotoexcitados do semiconductor para o metal	52
Figura 4.1 Sequência da reação química para formação das nanopartículas de Ag/TiO ₂	57
Figura 4.2 Esquema dos nanocompósitos processados no Haake	58
Figura 5.1 Difractometria de raios-x realizada nos materiais recebidos; a) nitrato de prata, b)dióxido de titânio anatase; c) dióxido de titânio P-25; d)dióxido de titânio rutilo.....	64
Figura 5.2 Esquema dos passos das reações realizadas.....	65
Figura 5.3 Imagens do MEV das reações, a) reação 1 e b) reação 2.....	66
Figura 5.4 Difractometria de raios-X realizada nas amostras da a)reação 1; b)reação 2.	66
Figura 5.5 Difractometria de raios-X do dióxido de titânio; a)anatase e b)rutilo.....	67
Figura 5.6 Imagens do MEV das reações, a) reação 3 e b) reação 3 embutida em resina epoxi.	68
Figura 5.7 Difractometria de raios-X do dióxido de titânio; a)calcinação e b)não calcinação.	68
Figura 5.8 Imagens de MEV; a e b) reação 1 e c) reação 2.....	70
Figura 5.9 Difractometria de raios -X das amostras das reações a) p-25; b)anatase; c)rutilo.....	71

Figura 5.10 Imagens de MEV feitas na amostra da reação; a, c) reação 1; b) reação 2.....	72
Figura 5.11 a) Distribuição do tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio P-25, b) Distribuição do tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio anatase...	73
Figura 5.12 Formação de núcleos e posterior crescimento das nanopartículas ⁽⁶⁸⁾	75
Figura 5.13 - a) nanopartículas de prata sobre o dióxido de titânio, b) distribuição do tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio, c) Difratoograma de raios-X da reação 1.....	76
Figura 5.14 -a) Nanopartículas de prata sobre o dióxido de titânio, b) distribuição do tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio.....	77
Figura 5.15-a) Difratomia de raios-X feita na amostra da reação 2; b) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X feita na amostra da reação 2.....	78
Figura 5.16 -a) nanopartículas de prata-titânio, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio.	78
Figura 5.17 - a) Difratomia de raios-X feita na amostra da reação 3 ; b) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X feita na amostra da reação 3.....	79
Figura 5.18 a) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 1, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio analisadas da reação 1, c) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 2, d) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio analisadas da reação 2.....	81
Figura 5.19 a) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 1, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio analisadas da reação 1, c) nanopartícula de prata oriunda da reação 1.	83
Figura 5.20 a) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 2, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de	

dióxido de titânio analisadas da reação 1, c,d) nanopartículas de prata oriunda da reação 2.....	83
Figura 5.21 Difractometria de raios -X das amostras das reações a) reação 1; b)reação 2.....	84
Figura 5.22 - a,c) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 2, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio analisadas da reação 2.....	86
Figura 5.23 Difractometria de raios -X da amostra da reação 2.	86
Figura 5.24 Variação do torque durante mistura a 190 °C para mistura; a) LDPE com 1 % de partículas/nanopartículas de dióxido de titânio (anatase, rutilo e P-25); b) LDPE/EVA com 1 % nanopartículas de dióxido de titânio (P-25 e anatase).....	88
Figura 5.25- Variação do torque durante mistura a 190 °C para o LDPE com 1 % de partículas de prata/dióxido de titânio rutilo (ordem direta da reação e ordem inversa).....	89
Figura 5.26 Variação do torque durante mistura a 190 °C para o LDPE com; a)1 % de nanopartículas de prata/dióxido de titânio anatase calcinada e não calcinada; b) 1 % de nanopartículas de prata/dióxido de titânio P-25 calcinada e não calcinada.....	90
Figura 5.27 - Variação do torque durante mistura a 190 °C para o LDPE com; 1 % de nanopartículas de prata/dióxido de titânio P-25 com nanopartículas de prata depositadas em menor e maior escala.....	91
Figura 5.28 Variação do torque durante mistura a 190 °C para o LDPE/EVA com 0,5% de nanopartículas de prata/dióxido de titânio P-25 (método citrato, método citrato com adição de amônia e método poliol).....	92
Figura 5.29 G' e G'' em função da frequência para os sistemas; a) LDPE/Anatase (1% <i>m/m</i>); b)LDPE/EVA/Anatase (1% <i>m/m</i>); c) LDPE/P-25 (1% <i>m/m</i>); d) LDPE/ EVA /P-25 (1% <i>m/m</i>).....	93
Figura 5.30 G' e G'' em função da frequência para os sistemas; a) LDPE/P-25 (1% <i>m/m</i>) e LDPE puro; b)LDPE/EVA/P-25 (0,5% <i>m/m</i>); c) LDPE/EVA /P-25 (0,33% <i>m/m</i>).....	94

Figura 5.31 G' e G'' em função da frequência para os sistemas; a)LDPE/EVA/P-25 (0,33% m/m); b) LDPE/ EVA /P-25 (0,8% m/m); c) LDPE/ EVA /P-25 (1% m/m).....	95
Figura 5.32 - G' e G'' em função da frequência para os sistemas; a)LDPE/EVA/P-25 (0,5% m/m)- método citrato; b) LDPE/ EVA /P-25 (0,5% m/m)- método citrato com amônia; c) LDPE/ EVA /P-25 (0,5% m/m)- método polioliol.....	97
Figura 5.33- a)G' em função da frequência para o sistema LDPE/P-25 (1% m/m) e b)G'' em função da frequência para os sistemas LDPE/P-25 (1% m/m).....	98
Figura 5.34- -a) G' em função da frequência para o sistema LDPE/EVA/P-25 (0,5% m/m) e b)G'' em função da frequência para os sistemas LDPE/EVA/P-25 (0,5% m/m), c) G' em função da frequência para o sistema LDPE/EVA/P-25 (1% m/m), d) G'' em função da frequência para os sistemas LDPE/EVA/P-25 (1% m/m).....	99
Figura 5.35-- G' e G'' em função da frequência para a) LDPE, b) EVA, c) LDPE/EVA(50% m/m).....	100
Figura 5.36 - a)Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE, EVA e LDPE/EVA (50% m/m), b) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, EVA e LDPE/EVA (50% m/m).....	100
Figura 5.37 a) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1% m/m), b) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE, LDPE/Anatase (1% m/m), c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1% m/m),d) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, LDPE/Anatase (1% m/m).....	102
Figura 5.38 - a) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/EVA/P-25 (1% m/m), b) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/EVA/Anatase (1% m/m), c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/EVA/P-25 (1% m/m), d) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/EVA/Anatase (1% m/m).....	103
Figura 5.39 a)Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1% m/m), LDPE/ Ag/TiO ₂ (1% m/m) ; b) Curvas de DSC durante o	

aquecimento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1%*m/m*), LDPE/ Ag/TiO₂ (1%*m/m*- com mais depósito de prata); c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1%*m/m*), LDPE/ Ag/TiO₂ (1%*m/m*), d) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1%*m/m*), LDPE/ Ag/TiO₂ (1%*m/m*- com mais depósito de prata).....105

Figura 5.40 - a)Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,33%*m/m*) ; b) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,8%*m/m*); c) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (1%*m/m*).....107

Figura 5.41 - a)Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,33%*m/m*) ; b) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,8%*m/m*) ; c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (1%*m/m*) 108

Figura 5.42 a)Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método citrato) ; b) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método citrato com amônia) ; c) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método poliol).....109

Figura 5.43 - a)Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método citrato) ; b) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método citrato com amônia) ; c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método poliol).....110

Figura 5.44 - Imagens topográficas obtidas por AFM dos filmes; a) LDPE com 1% Ag/TiO₂.;b) LDPE/EVA (50% m/m) com 0,5% de Ag/TiO₂.....112

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ΔG_m - variação molar de energia livre de mistura (cal/mol)

ΔH_m - variação molar de entalpia de mistura (cal/mol)

ΔS_m - variação molar de entropia de mistura (cal/mol)

ϕ_d - fração volumétrica da fase dispersa

ϕ_i - fração volumétrica do componente i

$[\eta]$ - viscosidade intrínseca

η_d - viscosidade da fase dispersa (Pa.s)

η_m - viscosidade da matriz (Pa.s)

η_{rel} - viscosidade relativa

λ - razão de viscosidades

ν - tensão interfacial

σ - tensão de cisalhamento (Pa)

δ - parâmetro de solubilidade (cal/cm³)^{0,5}

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento (s⁻¹)

\bar{M}_c - massa molar média entre pontos de entrecruzamento (g/mol)

\bar{M}_n - massa molar numérica média (g/mol)

\bar{M}_p - massa molar no pico da curva de distribuição de massas molares (g/mol)

\bar{M}_w - massa molar ponderal média (g/mol)

\bar{M}_z - massa molar z-média (g/mol)

ω - frequência de oscilação

AgNO₃- nitrato de prata

DPM - distribuição de massas molares

DSC - calorimetria exploratória diferencial

EVA- copolímero de Etileno- acetato de vinila

FTIR - espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

G' - módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' - módulo de perda em cisalhamento

LDPE- polietileno de baixa densidade

MEV - microscopia eletrônica de varredura

NH₄OH- hidróxido de amônio (amônia)

n - índice de pseudoplasticidade

NYLON- Poliamida

P_r - probabilidade de colisão entre partículas

PE- Polietileno

PP- Polipropileno

PVP- Polivinil Pirrolidona

R - constante dos gases (J/mol.K)

T - temperatura absoluta (K)

T_g - temperatura de transição vítrea (°C)

UV- radiação ultravioleta

XPS- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

1 Introdução

1.1 Problemática

Polímeros com propriedades antimicrobiais tem muitas aplicações na indústria médica e de embalagem. Diferentes tipos de aditivos antimicrobiais baseados em prata são disponíveis no mercado. A prata é um dos melhores metais com propriedades antimicrobiais as quais mostram atividade oligodinâmica, ou seja, efeito antimicrobial em pequenas quantidades[1]. A prata pode matar a célula da bactéria reagindo com enxofre, pertencente à célula da bactéria e interrompendo a respiração celular. Aditivos antimicrobiais são usados na forma de recobrimento para diferentes aplicações em geladeiras ou na indústria de tintas e vernizes, porém o recobrimento tem facilidade de perder sua proteção superficial e a ação antimicrobial[2]. Devido a um pequeno tamanho de partícula, as nanopartículas de prata tem uma elevada área superficial para agir como agente antimicrobial e são efetivos mesmo em pequenas quantidades, além de que um alto grau de dispersão aumenta em geral as propriedades do nanocompósito e melhoram a difusão das nanopartículas de prata. Portanto, uma melhor abordagem para a composição dos nanocompósitos antimicrobiais é utilizar uma substância que seja veículo inorgânico das partículas de prata, facilitando a dispersão na matriz polimérica (2,3).

Como uma das alternativas como carregador inorgânico temos a zeolita. A zeolita serve como carregador inorgânico em produtos industriais que contém prata na forma de pó, no entanto, embora os produtos antimicrobiais baseados na zeolita apresentem boas aplicações, eles não podem ser usados em aplicações médicas devido as impurezas presentes na zeolita. Nesse contexto, partículas de dióxido de titânio (TiO_2) apresentam uma vantagem, visto que tal material tem características adequadas para a aplicação estudada [2,3].

1.2 OBJETIVOS

O Objetivo principal do presente trabalho é estudar a incorporação de nanopartículas de Ag-TiO₂ em matriz polimérica de polietileno de baixa densidade (LDPE) e blendas de LDPE/EVA para aplicações antimicrobiais. Foram utilizadas partículas de TiO₂ como carregador inorgânico das nanopartículas de prata.

O trabalho teve como objetivo secundário e complementar avaliar o melhor resultado da síntese coloidal com relação ao tamanho das nanopartículas de prata. Foram analisados na reação de redução das nanopartículas, a influência do agente redutor (citrato de sódio/etilenoglicol), da quantidade de agente redutor, da adição do surfactante (Polivinil Pirrolidona) e da presença de um agente moderador de reação (NH₄OH- hidróxido de amônia) na formação das nanopartículas de prata.

O trabalho teve outros objetivos secundários e complementares como estudar o efeito do tamanho de partícula do dióxido de titânio utilizado como depósito para as nanopartículas de prata e avaliar a incorporação da carga inorgânica nas matrizes poliméricas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Polietileno

O polietileno é obtido da polimerização do gás eteno, em uma polimerização em solução e feita em reator, a polimerização é em cadeia, produzindo uma cadeia carbônica com peso molecular que varia de baixo a muito alto peso molecular (6.000.000) e densidade de 0,91 até 0,97 g/cm³.

As moléculas apresentam somente uma configuração, definida durante a polimerização e várias conformações (novelo, zig-zag planar e helicoidal). No estado fundido as moléculas estão em contínuo movimento (novelo) e ao serem resfriadas, alguns polímeros podem cristalizar (zig-zag ou helicoidal) melhorando suas propriedades[4]. As figuras 2.1 e 2.2 ilustram, respectivamente, a conformação das moléculas de polietileno no estado fundido e sólido.

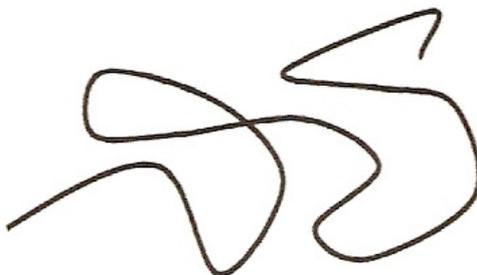


Figura 2.1 – Conformação das moléculas no estado fundido[4].

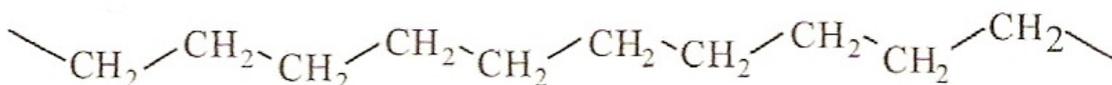


Figura 2.2-Conformação das moléculas de polietileno no estado sólido[4].

Os Parâmetros que definem a capacidade de cristalizar sob resfriamento de um polímero é a sua configuração molecular, que é definida durante a etapa de síntese polimérica, a presença de impurezas e condições de cristalização. Se tiverem ramificações ou grupos laterais estes devem ser suficientemente pequenos e ou dispostos regularmente e simetricamente ao longo das cadeias. Esta disposição regular, é essencial para o desenvolvimento da cristalinidade. A cristalização pode ser favorecida pela existência de grupos que provocam fortes ligações intermoleculares, tais como grupos polares, ou que permitam a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias[5].

Vale ressaltar que determinados polímeros sofrem um processo de cristalização durante sua moldagem, enquanto outros são resfriados e solidificam sem sofrer qualquer fenômeno de cristalização[6].

Desta forma alguns polímeros como NYLON, PP, PE (HDPE, LDPE, LLDPE) cristalizam durante seu resfriamento, enquanto outros polímeros como PS, HIPS, PMMA e ABS não sofrem qualquer processo de cristalização em seu resfriamento[5].

Esta diferença de comportamento durante a solidificação, faz com que seja necessário processar alguns destes polímeros em moldes aquecidos e outros em moldes resfriados. Ao mesmo tempo as características dos polímeros que cristalizam fazem com que suas propriedades sejam bastante diferentes daqueles que não cristalizam[5].

2.1.1 Classes de Polietileno

As diferenças fundamentais entre as densidades dos tipos de polietileno são resultado de variações estruturais, sendo que o polietileno de alta densidade (HDPE) possui cadeias moleculares essencialmente lineares, com poucas e curtas ramificações, possibilitando maior empacotamento de cadeias. No polietileno de baixa densidade (LDPE), existem mais ramificações e em maior número, ligadas à cadeia principal, não permitindo que as cadeias se empacotem tão juntamente como no de alta densidade[7].

Atualmente, o desenvolvimento de outros tipos de polietilenos de baixa densidade com moléculas com muitas cadeias laterais curtas, mas com ocorrência bem controlada fazem com que um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) tenha mesma dureza e resistência que um LDPE com a mesma densidade, porém mantendo as propriedades como tenacidade e resistência à fadiga[7].

Em geral, polietilenos são resistentes a muitos solventes à temperatura ambiente, embora hidrocarbonetos clorados e aromáticos irão causar inchamento. LLDPE e HDPE não têm solventes à temperatura ambiente, sendo estas características muito importantes para os depósitos de defensivos agrícolas. Porém, sua resistência à luz ultravioleta é baixa. A maneira mais barata de melhorar esta característica é pela incorporação de negro de fumo, mas outros métodos são possíveis. A absorção de água é muito baixa, mas pode ser modificada se for usado negro de fumo [7].

Polietilenos de baixa densidade (LDPE) comerciais tipicamente apresentam de 40 a 100 ramificações curtas (principalmente com 2 a 5 átomos de carbonos) para cada 1000 unidades de etileno. O LDPE apresenta uma proporção de 10 ramificações curtas para cada ramificação longa. Esse polímero é sintetizado em condições de temperatura e pressão elevadas, apresenta densidade entre 0,912 a 0,935 g/cm³ e , devido ao grande número de ramificações , possui cerca de 50% de região amorfa e baixa temperatura de fusão na faixa de 100 a 115° C.

Polietilenos de alta densidade (HDPE) são produzidos com catalisadores organometálicos, como os de Ziegler – Natta ou Phillips, possuem menos de 15 ramificações curtas (metila e etila) por 1000 unidades de etileno, não apresentam ramificações longas. Devido a sua estrutura regular apresenta alta cristalinidade , com densidade entre 0,941 a 0,967 g/cm³ . Esta estrutura morfológica confere alta resistência química, dureza, rigidez, propriedades de barreira, resistência a tração e temperatura de fusão (próxima de 130 °C). O HDPE com baixo peso molecular tem o aspecto de uma cera.

Poliétileno Linear de baixa densidade (LLDPE) pode ser sintetizado com pressão que 2068 KPa e temperatura próxima a 100° C. É classificado como copolímero que possui de 8 a 10 % de alfa olefinas, como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno ou 1-octeno, produzido através de polimerização em solução ou em fase gasosa, não apresentando ramificações longas como o LDPE. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição dos grupos laterais. Essa distribuição ocorre em função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Geralmente, catalisadores metalocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogênea do que os do tipo Ziegler-Natta convencionais [7].

O polietileno é um material que flui facilmente e esta fluência pode ser quantificada por um ensaio padronizado pela ASTM, chamado Índice de fluidez⁽³⁶⁾. A família do polietileno está ilustrada na figura 2.3 [7].

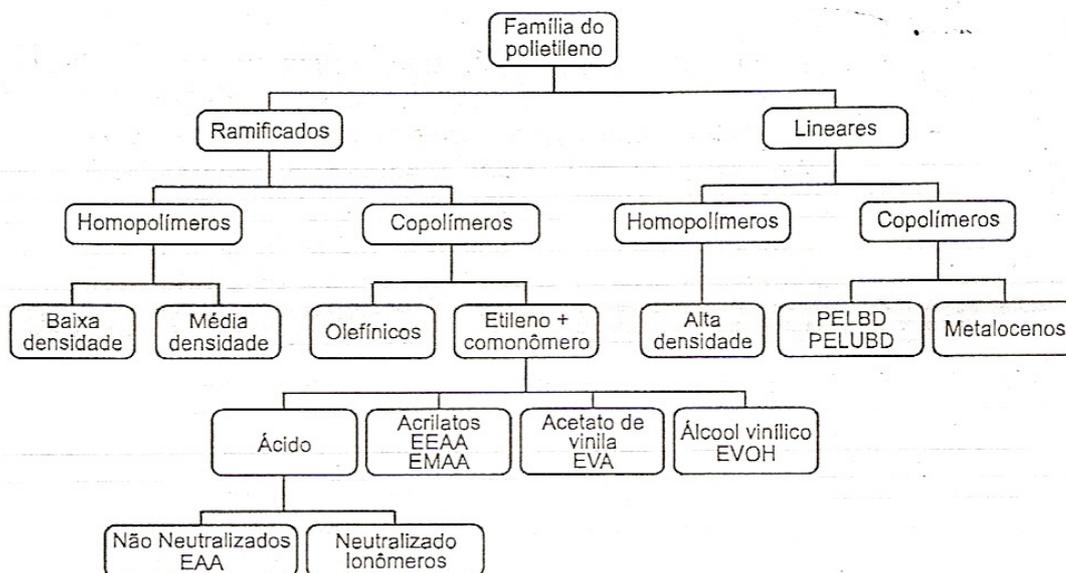


Figura 2.3- Família do Polietileno [7].

2.1.2 Copolímero Aleatório de Etileno- Acetato de Vinila

O EVA foi utilizado por apresentar maiores interações com a fase do reforço e assim minimizando a perda do aditivo antimicrobial. É produzido por

um processo de alta pressão (o mesmo utilizado pelo LDPE), possuindo tanto ramificações longas quanto curtas, além dos grupos acetato. As propriedades do material variam com o teor de acetato de vinila (VA) utilizado na obtenção do copolímero: pequenos valores levam a propriedades similares ao do polietileno, enquanto altos teores levam a propriedades mais próximas dos elastômeros. [7]

A densidade do EVA encontra-se na faixa de 0,92 a 0,94 g/cm³. Sua temperatura de fusão situa-se na faixa entre 103 e 110 °C. Os grupos acetatos limitam a capacidade de cristalização, o que resulta em um material com menor módulo de elasticidade.

2.2 Blendas Poliméricas

Blendas Poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles.

Existem 3 métodos principais de obtenção de blendas poliméricas : por solução, onde a mistura dos componentes ocorre através de suas dissoluções em um solvente ou sistema de solventes conveniente, com ou sem aquecimento, seguido da etapa de evaporação de solvente), por reticulado polimérico interpenetrante (IPN, obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam 2 reticulados interpenetrantes, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles e por mistura mecânica, onde os polímeros são misturados envolvendo aquecimento e alto cisalhamento sendo o principal método industrial de produção e o utilizado nesta dissertação[8].

2.2.1 Estado de mistura de blendas poliméricas

Uma blenda polimérica pode ser miscível ou imiscível. A miscibilidade corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros, assim em uma blenda miscível, os componentes se misturam intimamente, não havendo separação de fase. Nas blendas imiscíveis são observadas 2 ou mais fases.

Existem critérios para avaliar miscibilidade em blendas poliméricas, por exemplo quando 2 polímeros são misturados em uma blenda a miscibilidade do sistema se caracteriza pela presença de um único valor de Tg, intermediária às dos polímeros individuais. A mistura de um polímero cristalino com um polímero amorfo possui como característica de miscibilidade a redução do ponto de fusão, portanto da temperatura de fusão da blenda polimérica. As blendas poliméricas são também classificadas como compatíveis, quando as propriedades desejadas são atingidas, independente se o sistema é miscível ou imiscível. [8]

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação de Energia de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura. Para que ocorra qualquer solução entre soluto e solvente a mudança de energia livre tem que ter um valor negativo ($\Delta G_m < 0$); nesse estado, há a formação de uma blenda miscível. Quando a energia livre de mistura de um sistema polimérico for positiva ($\Delta G_m > 0$), a blenda obtida será imiscível. Além disso, para que o sistema seja miscível e estável, a seguinte relação deve ser obedecida[8].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i. Esta relação assegura a estabilidade contra a segregação de fases.

2.2.2 Morfologia das blendas poliméricas

A morfologia das blendas poliméricas é afetada por diversos fatores: (tamanho, forma e teor da fase dispersa, razão de viscosidade e elasticidade entre a fase dispersa e a matriz, condições de processamento, etc...). Assim o estudo do comportamento reológico das blendas é uma ferramenta útil de correlação com a morfologia formada que depende das condições de cisalhamento impostas durante seu processamento [8].

2.2.2.1 Blendas miscíveis

Em blendas miscíveis de componentes cristalizável e amorfo no estado fundido, tem-se normalmente a existência de diferentes processos no resfriamento: separação, cristalização e difusão.

Normalmente a separação de fases precede a cristalização devido a redução da temperatura, influenciando na termodinâmica da mistura (limitação de mistura líquido-líquido abaixo de T_m). Quando a cristalização tem início, ocorre a concorrência termodinâmica entre a entalpia de mistura e a cristalização. Como a entalpia de cristalização é muito maior que a de mistura, a primeira é predominante. Quando ocorre o crescimento das formas cristalinas (esferulitos), ocorre a concorrência entre os processos de exclusão do componente não cristalino (G) e a velocidade de avanço da frente de cristalização (α) dada pela relação:

$$\alpha = D / G$$

De acordo com o valor da relação α , pode se ter como resultado 3 diferentes morfologias : interlamelar, interfibrilar e interesferulítica.

A morfologia interlamelar é obtida quando a velocidade de crescimento da fração cristalina é muito elevada ou a difusão molecular entre as fases é muito baixa, ficando as moléculas do componente não cristalizável retidas entre

as lamelas cristalinas do componente cristalizável. Para este caso o valor de α é muito pequeno. A mesma explicação pode ser utilizada para a morfologia interfibrilar, mas com um valor de α não tão pequeno, ficando o material amorfo retido entre as fibrilas dos esferulitos. Assim α é relacionado com o grau de aprisionamento das moléculas da fração amorfa no elemento cristalizável. A figura 2.4 ilustra estas morfologias para blendas de polietileno[9].

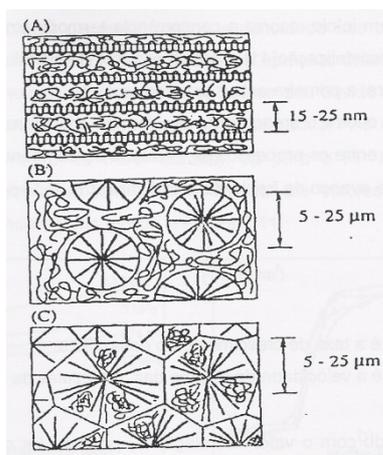


Figura 2.4- Representação esquemática das morfologias possíveis de acordo com o valor de α . a) Morfologia interlamelar, b) interesferulítica e c) interfibrilar. [9]

2.2.2.2 Blendas imiscíveis

O comportamento sob fluxo de blendas poliméricas imiscíveis é bastante complexo, pois cada componente possui características próprias gerando dificuldades no processamento das blendas. Para este sistema tem-se muitas vezes aumento na taxa de nucleação e com isso redução no tamanho dos esferulitos e presença de transcristalitos a partir da segunda fase. Estudos mostram desde uma completa redução desta velocidade imposta pela barreira da outra fase, dificultando o crescimento ou até a indiferença à presença de outro componente. Dependendo do caso tem-se o aprisionamento do componente não cristalizável no esferulito ou exclusão destes domínios pela frente de fluxo ou formação de fases co-contínuas quando ambos os componentes são cristalizáveis[10].

A morfologia é extremamente dependente da distribuição do tamanho das partículas dispersas, sendo esta função do processamento e da interação entre os componentes. As morfologias mais comuns de serem encontradas são as seguintes ilustradas na figura 2. 5.[10].

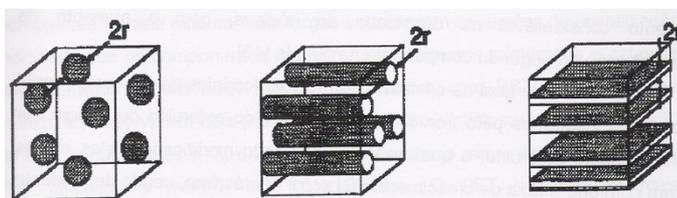


Figura 2.5- Morfologias típicas em blendas poliméricas: a) gotas, b) cilíndricas e c) lamelar. A distância $2r$ tem seu significado específico em cada tipo de morfologia: a) diâmetro da gota, b) diâmetro da seção transversal e c) espessura da lamela. [10]

2.2.3 Blendas de PE/EVA

Há um interesse crescente na produção e estudo de blendas PE/EVA, já que a adição do EVA pode aumentar a flexibilidade, tenacidade, resistência às intempéries, quando comparado ao PE puro. Agentes antimicrobiais que são misturados com materiais poliméricos são mais provavelmente dispersados na região amorfa. Se uma quantidade excessiva de aditivo é misturado no polímero, a região amorfa pode ser saturada e o aditivo pode interferir nas interações polímero-polímero da região cristalina [11].

2.3 Dióxido de titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio é um dos mais importantes pigmentos brancos produzidos, sendo sua produção mundial em torno de 2,5 milhões de toneladas/ano.

O dióxido de titânio puro é um sólido cristalino incolor, estável. Ele é anfótero, apesar de apresentar características mais ácidas que básicas. Os cristais de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta que a forma anatase, o que explica as importantes diferenças entre as duas formas,

particularmente o seu alto índice de refração, maior estabilidade e alta densidade [12].

O alto índice de refração dos cristais rutilo, que leva ao seu maior poder opacificante e superior estabilidade, é a principal razão para seu uso preferencial em relação ao anatase. O anatase é usado apenas em algumas aplicações específicas, em que é selecionado pela sua tonalidade azulada, sua habilidade de agir como branqueador óptico ou sua baixa abrasividade. As propriedades do dióxido de titânio, anatase e rutilo, estão ilustradas na tabela 2.1[12].

Tabela 2.1- Propriedades típicas do dióxido de titânio, na estruturas cristalinas anatase e rutilo.

	ANATASE	RUTILO
Aparência	Pó branco brilhante	Pó branco brilhante
Índice de refração	2,55	2,71
% TiO ₂	95-99	80-98,5
Densidade (g/cm ³)	3,70-3,85	3,75- 4,15
Absorção de óleo	20- 24	17 - 40
Tamanho médio de partícula (µm)	0,14 – 0,15	0,17 – 0,24
Área superficial (m ² /g)	10-14	7-30

Muitos estudos tem sido publicados pelo uso do dióxido de titânio como fotocatalise para a decomposição de compostos orgânicos. Dióxido de titânio é ativo sobre luz UV, a atividade fotocatalítica é a habilidade do material em criar um par de buracos eletrônicos como resultado da exposição da radiação ultravioleta. Os radicais livres resultantes são muito eficientes oxidantes de sítios orgânicos [12].

A atividade fotocatalítica do TiO₂ tem sido extensivamente estudada por causa de seu uso potencial em esterilização e sanitário. A habilidade em controlar o efeito fotocatalítico é importante em muitas outras aplicações que utilizam o dióxido de titânio incluindo pigmentos de tintas e cosméticos que requerem baixo efeito fotocatalítico [12].

No entanto, durante muito tempo julgou-se que este pigmento fosse quimicamente inerte, porém observou-se que ele é um pró- degradante para poliolefinas. Ainda existe certa controvérsia se o TiO_2 está agindo como um fotosensibilizador, como outros tipos de pigmentos, ou como um iniciador de reações de oxidação e redução. O mecanismo mais aceito atualmente leva em consideração o comportamento do TiO_2 como semicondutor. Quando o TiO_2 é irradiado com fótons de energia igual ou maior que a sua energia de gap, os elétrons na banda de condução podem promover uma reação de redução e os buracos ou vacâncias (cargas positivas) na banda de valência podem promover uma reação de oxidação, conforme ilustra a figura 2.6. A partir dessas reações inicia-se o processo químico de oxidação da poliolefina. Os radicais alcoxila gerados pela oxidação da água ainda podem acelerar a degradação radicalar e os prótons podem atuar como desativadores dos fotoestabilizantes [13].

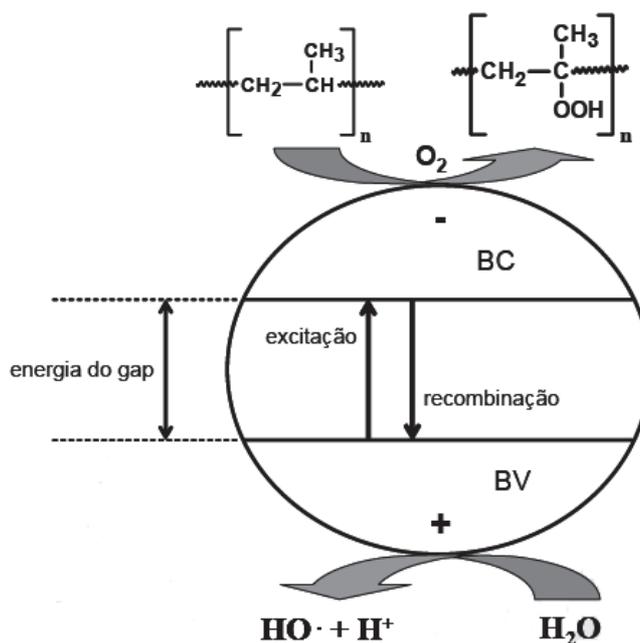


Figura 2.6- Reações de oxidação e redução que ocorrem na superfície de uma nanopartícula de TiO_2 irradiada com fótons de energia maior que o gap e em contato com uma poliolefina[13].

No caso do polipropileno, quando ocorre esse processo de degradação oxidativa na superfície de uma peça observa-se um efeito de embranquecimento, principalmente se a peça tiver um tom de cor escuro [13].

O TiO_2 usado como pigmento está disponível no mercado com diversas distribuições de tamanho de partícula. Dependendo do tamanho da partícula podemos ter diferentes efeitos de degradação. Além disso, as partículas são revestidas com diversas camadas para evitar o processo de degradação e para melhorar a adesão com a matriz polimérica, conforme a figura 2.7[13].

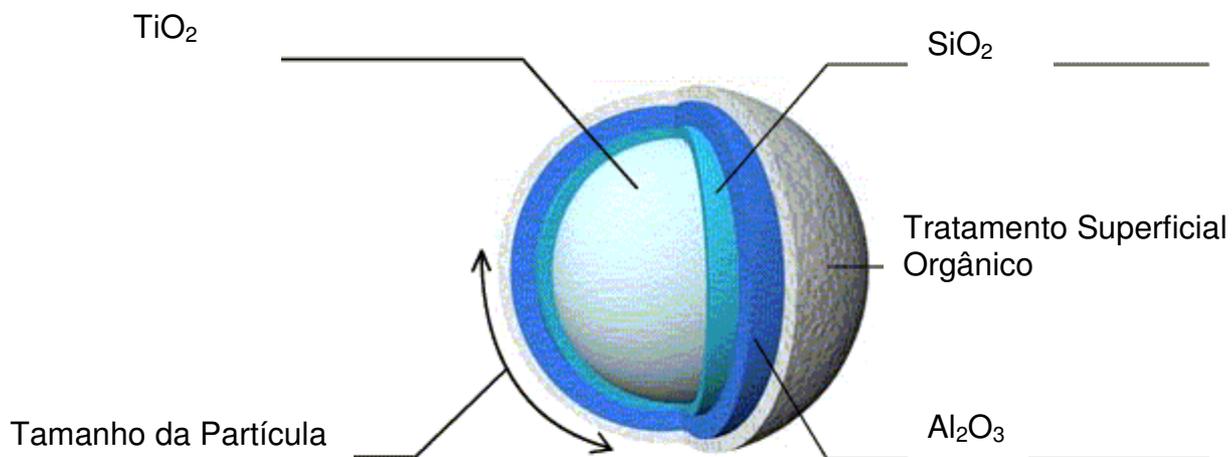


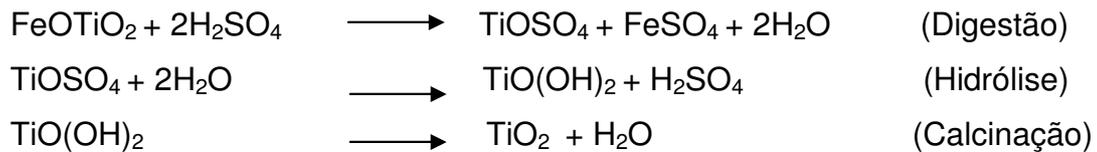
Figura 2.7- O núcleo composto de TiO_2 , na forma rutilo, é revestido com uma camada de óxido de silício, uma de alumina e um tratamento superficial com um composto orgânico polar [13].

2.3.1 Produção do Pigmento

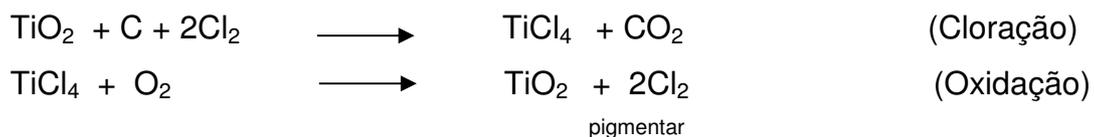
Comercialmente, o dióxido de titânio é produzido por dois processos: sulfato ou cloreto. O processo sulfato envolve todos os processos químicos clássicos, exceto a destilação, e é uma operação industrial complexa de múltiplo estágio. O minério bruto de titânio é reagido com ácido sulfúrico e o sulfato de titânio obtido é hidrolisado, obtendo-se um óxido hidratado que é calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para produzir o pigmento de dióxido de titânio. Após esse

processo o produto pode ser moído e embalado ou sofrer tratamento superficial para lhe conferir melhorias em suas propriedades, como dispersibilidade e durabilidade [12].

Os passos seguidos no processo sulfato e as reações envolvidas no processo são as seguintes:



O processo cloreto foi desenvolvido em nível de laboratório no início dos anos 20, mas apenas aplicado em escala industrial no final dos anos 50. Neste processo, rutilo mineral ou minério refinado é reagido com cloro gasoso em presença de coque para formar tetracloreto de titânio líquido. Após destilação, este é oxidado na fase vapor produzindo dióxido de titânio pigmentar, que também pode passar por um processo de tratamento de superfície. Os passos seguidos no processo cloreto e as reações envolvidas no processo são as seguintes :



2.3.2 Estrutura cristalina e atividade fotocatalítica do dióxido de titânio

Há 3 tipos de estruturas cristalinas no dióxido de titânio natural, o anatase, o rutilo e o brookite com diferentes redes cristalinas, respectivamente; rutilo tetragonal, prisma tetragonal ou anatase e brookita ortorrômbica. Todos os 3 tipos são expressados usando a mesma fórmula química, entretanto, suas estruturas cristalinas são diferentes. Óxido de titânio absorve luz tendo nível de energia maior que o gap da banda de energia, assim os elétrons saltam para a

banda de condução criando buracos positivos na banda de valência. Apesar do fato que o valor da banda é 3 eV para o tipo rutilo e 3,2 eV para o tipo anatase, ambos absorvem somente luz ultravioleta. Entretanto, o tipo rutilo pode absorver raios que são mais próximos aos raios de luz visível. A figura 2.8 ilustra a estrutura cristalina dos 2 tipos de dióxido de titânio mais utilizados [14].

Como o tipo rutilo absorve luz de uma ampla faixa, parece lógico assumir que o tipo rutilo é mais útil para o uso em fotocatalise. Entretanto na realidade, o tipo anatase exibe maior atividade fotocatalítica. Uma das razões para isto é a diferença na estrutura de energia entre os 2 tipos. Em ambos os tipos, a posição da banda de valência é profunda e os buracos positivos mostram suficiente poder oxidativo. Entretanto, a banda de condução é posicionada perto do potencial de oxidação/redução do hidrogênio, indicando que ambos tipos são relativamente fracos em termos do poder de redução. É conhecida que a banda de condução no tipo anatase é próxima da posição negativa que o tipo rutilo, conseqüentemente, o poder de redução do tipo anatase é maior do que do tipo rutilo. Devido estas diferenças na posição na banda de condução, o tipo anatase exibe maior atividade fotocatalítica que o tipo rutilo[14].

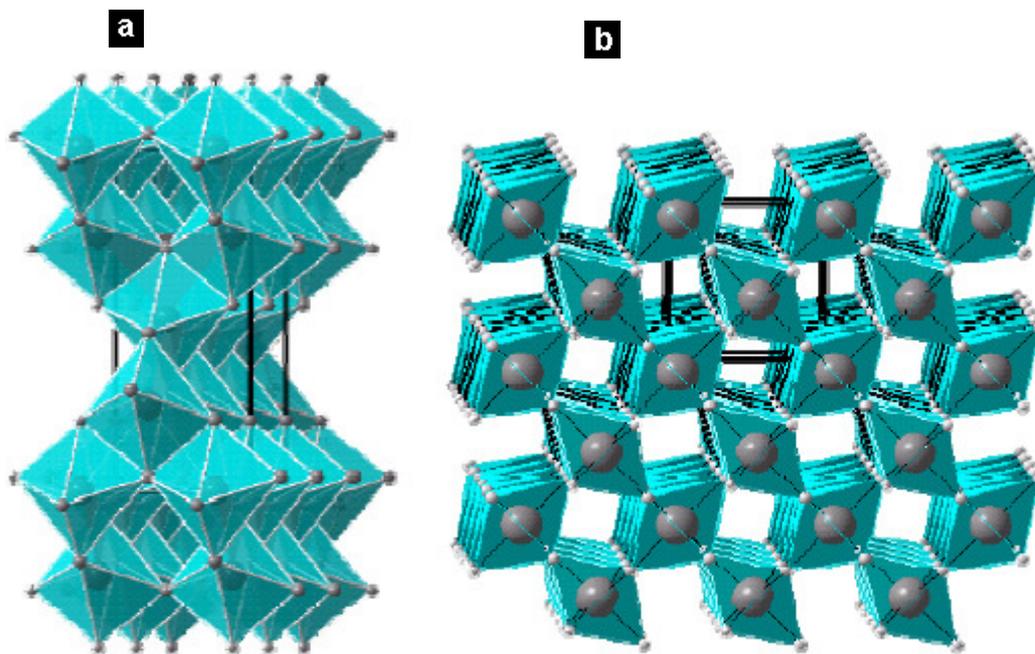


Figura 2.8- Estruturas cristalinas do Dióxido de titânio; a) anatase, b) rutilo[14].

2.3.2.1 Estrutura de banda dos semicondutores e gap de energia das bandas

Neste contexto, é importante lembrar que a luz é um fenômeno eletromagnético produzido por fótons que se propagam como ondas, com máximos e mínimos que se repetem periodicamente, no espaço e no tempo. O intervalo percorrido em cada repetição é denominado comprimento de onda (λ). A luz visível, que abrange um intervalo insignificante do espectro eletromagnético, apresenta comprimentos de onda na faixa típica entre 400 e 760nm. Somente esta faixa de radiação consegue sensibilizar os pigmentos visuais existentes na nossa retina[14].

Na fotocatalise de semicondutores, a estrutura eletrônica da maior parte dos semicondutores possuem a mais alta banda ocupada cheia de elétrons chamada de banda de valência e a menor banda não ocupada chamada de banda de condução. A amplitude de energia da banda proibida entre a banda de valência e de condução é referido como um “gap de energia”.

O Gap de energia é como uma barreira que os elétrons devem pular para se tornarem livres. Somente elétrons que pulam sobre a barreira e entram na banda de condução podem mover livremente. Quando o dióxido de titânio tipo rutilo e anatase são irradiados com luz de 413nm ou menor, ou 318nm ou menor, respectivamente, elétrons da banda de valência movem para a banda de condução. No mesmo tempo, conforme os elétrons que pulam para a banda de condução são criados, surgem buracos na banda de valência[14].

Neste contexto, é importante lembrar que a luz é um fenômeno eletromagnético produzido por fótons que se propagam como ondas, com máximos e mínimos que se repetem periodicamente, no espaço e no tempo. O intervalo percorrido em cada repetição é denominado comprimento de onda (λ). A luz visível, que abrange um intervalo insignificante do espectro eletromagnético, apresenta comprimentos de onda na faixa típica entre 400 e 760nm. Somente esta faixa de radiação consegue sensibilizar os pigmentos visuais existentes na nossa retina[14].

Na fotocatalise de semicondutores, a estrutura eletrônica da maior parte dos semicondutores possuem a mais alta banda ocupada cheia de elétrons chamada de banda de valência e a menor banda não ocupada chamada de banda de condução. A amplitude de energia da banda proibida entre a banda de valência e de condução é referido como um “gap de energia”.

O Gap de energia é como uma barreira que os elétrons devem pular para se tornarem livres. Somente elétrons que pulam sobre a barreira e entram na banda de condução podem mover livremente. Quando o dióxido de titânio tipo rutilo e anatase são irradiados com luz de 413nm ou menor, ou 318nm ou menor, respectivamente, elétrons da banda de valência movem para a banda de condução. No mesmo tempo, conforme os elétrons que pulam para a banda de condução são criados, surgem buracos na banda de valência[14].

2.3.2.2 Poder de decomposição do óxido de titânio fotocatalítico

Quando a luz é absorvida pelo dióxido de titânio, dois carregadores, elétrons e buracos são formados. Em substâncias em geral, elétrons e buracos recombina rapidamente, entretanto no óxido de titânio fotocatalítico eles recombina mais devagar. A porcentagem de recombinação tem maior efeito na eficiência fotocatalítica.

Uma das mais notáveis características do óxido de titânio é o forte poder de decomposição oxidativo dos buracos, qual é maior que o poder de redução dos elétrons excitados para a banda de condução. A superfície do fotocatalítico contém água, que é referido como “água absorvida”. Quando esta água é oxidada pelos buracos positivos, radicais hidróxidos ($\cdot\text{OH}$) são formados, qual tem forte poder de decomposição oxidativo. Então, os radicais hidróxidos reagem com o sítio orgânico. Se o oxigênio está presente quando este processo acontece, os radicais intermediários no composto orgânico e as moléculas de oxigênio podem passar por uma reação em cadeia radicalar e consumir oxigênio em alguns casos.

Em tais casos, o sítio orgânico eventualmente decompõe, se tornando CO_2 e água [14].

Sobre algumas condições, os compostos orgânicos podem reagir diretamente com os buracos, resultando na decomposição oxidativa. O mecanismo de oxidação está ilustrado na figura 2.9[14].

A redução do oxigênio contido no ar ocorre como uma reação em par. Conforme o oxigênio é uma substância facilmente redutível, se o oxigênio está presente, a redução do oxigênio acontece ao invés da geração de hidrogênio. A redução do oxigênio resulta na geração de ânions superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$). Ânions superóxidos atacam o produto intermediário na reação oxidativa, formando peróxido ou mudando para peróxido de hidrogênio e então água. O mecanismo de redução está ilustrado na figura 2.10 [14].

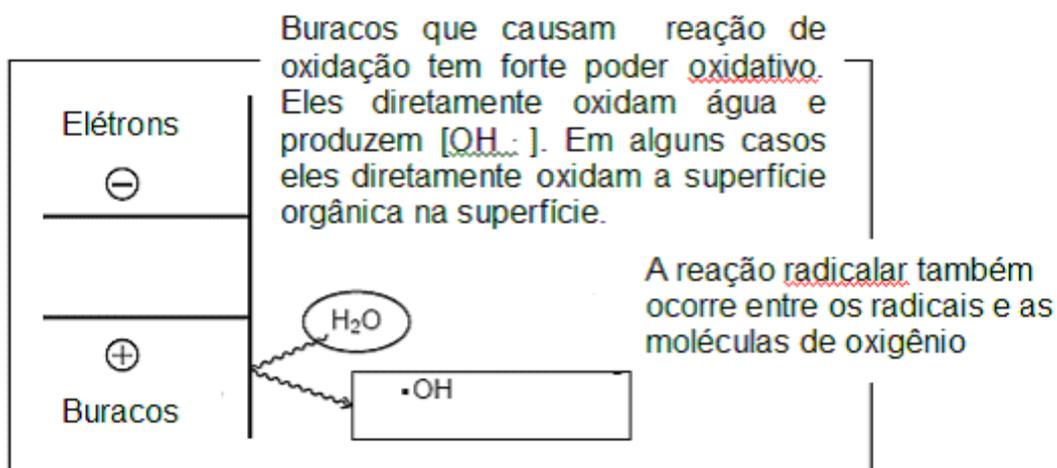


Figura 2.9– Mecanismo de Oxidação[14].

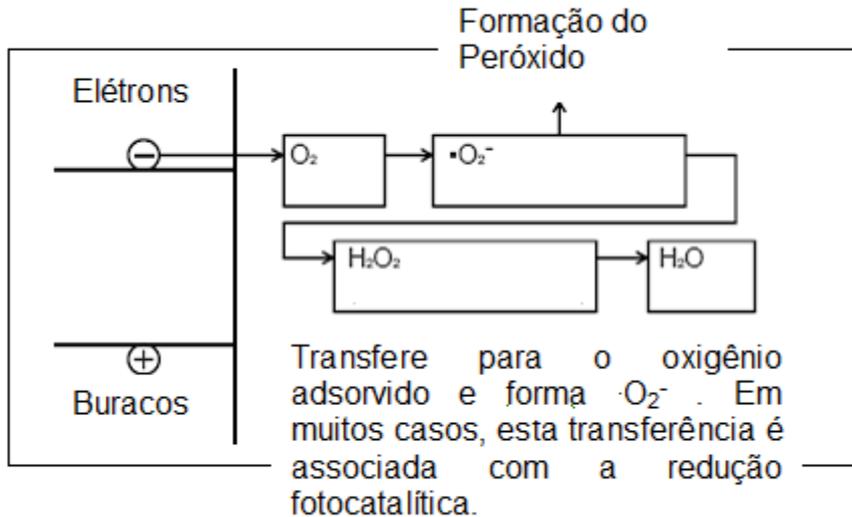


Figura 2.10- Mecanismo de Redução [14].

Como a redução tende a ocorrer mais facilmente em sítios orgânicos que na água, quando a concentração de sítios orgânicos se torna alta, a possibilidade dos buracos serem usados em reações oxidativas com sítios orgânicos aumenta, assim reduzindo a taxa de recombinação. Se acredita que, sobre condições na qual buracos são suficientemente consumidos, o processo de transferência de elétrons para as moléculas de oxigênio no lado da redução determina a velocidade inteira da reação fotocatalítica. Em outras palavras, facilitando a transferência de elétrons para moléculas de oxigênio, a eficiência das reações fotocatalíticas podem ser aumentadas. Isto pode ser conseguido permitindo o dióxido de titânio carregar um metal como suporte[14].

Assim a adição de prata como suporte (por exemplo), irá inibir a recombinação dos carregadores e aumentar a eficiência fotocatalítica. Incorporando prata como suporte, a característica antimicrobiana intrínseca da prata pode ser adicionada ao óxido de titânio em pó conforme visualizamos na figura 11.[14].

Com a superfície das partículas fotocatalíticas tem o metal como suporte, alto efeito fotocatalítico é alcançado. Quando um fotocatalítico é exposto a raios ultravioletas, elétrons e buracos são produzidos, entretanto tais

podem recombinar facilmente. Quando as partículas fotocatalíticas possuem metais (prata) como suporte, elétrons são arrastados para a prata, tal como ilustrado na figura 2.11. Isto inibe a recombinação dos elétrons e buracos, assegurando uma formação estável para os radicais que emitem mais efetivamente que o fotocatalítico sem a prata[14].

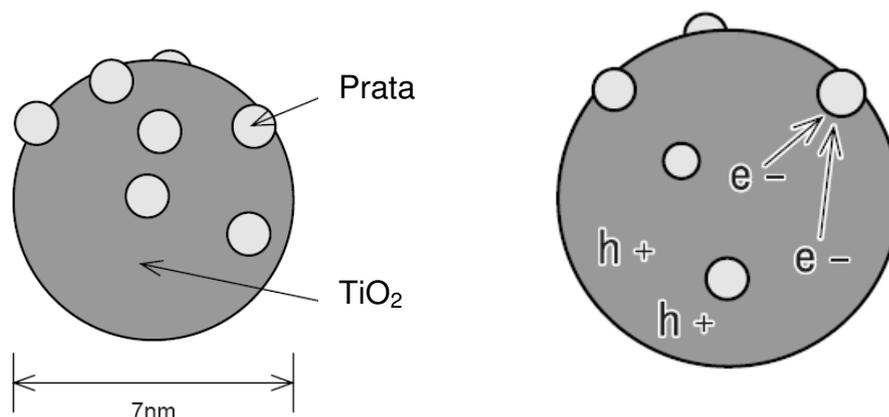


Figura 2.11- Transferência do elétron para a prata[14].

2.4 Atividade antimicrobial

Semicondutores fotocatalíticos são também capazes de mediar a destruição de materiais biológicos, tais como bactérias e vírus. O modo de ação é similar aqueles na mineralização oxidativa dos poluentes, no qual os buracos fotogerados geram na superfície radicais hidroxilas, quais são capazes de destruir a membrana celular dos materiais biológicos, tais como bactérias e vírus. Células sem membrana morrem rapidamente. Os elétrons fotogerados reduzem o oxigênio para superóxido e através da subsequente formação de H_2O_2 , isto pode também agir como fonte de radicais hidroxilas antimicrobiais. A tabela 2.2 apresenta exemplos da degradação fotocatalítica do TiO_2 em bactérias e vírus[15].

Tabela 2.2- Exemplos da fotodestruição originadas pelo TiO₂ de bactérias e vírus [15].

Material Biológico	Procedimento	Referências
Streptococcus mutans, Streptococcus rattus, Streptococcus cricetus e Streptococcus sobrinus AHT	As partículas de TiO ₂ foram capazes de efetivamente sensibilizar a morte das bactérias dentro de 3 minutos de irradiação com fótons UV.	Saito et al. (1992)
Escherichia coli	Um sistema de fluxo composto de uma luva de fibra de vidro, coberto com TiO ₂ , cobrindo as lâmpadas UV. O sistema foi usado para tratar colorida, alga que contém água e foi encontrado que os coliformes fecais foram reduzidos, mas se necessitou da adição de H ₂ O ₂ para aumentar a ação de destruição do TiO ₂ .	Ireland et al. (1993)
Escherichia coli	Partículas de TiO ₂ imobilizada em acetato de celulose para criar um filme para uso no sistema de fluxo. O sistema de fluxo funcionou para amostras que contém baixas concentrações de bactérias, mas foi menos efetivo para altos níveis de bactérias	Matsunaga et al. (1988)
Escherichia coli	Um estudo da cinética da morte fotolítica da bactérias, sensibilizada pelo TiO ₂ , como função do O ₂ , TiO ₂ e intensidade de luz incidente	Wei et al. (1994)
Escherichia coli	Luz do sol usada como fonte de luz	Zhang et al. (1994)
Escherichia coli	Fibra óptica que emite luz difusa foram descoberto como fonte de luz mais efetiva que	Matsunaga and Okochi (1995)

	as fibras de luz convencionais	
Pharge MS2	Uma solução de FeSO ₄ foi usada para promover (1,7 vezes) a habilidade de fotodestruição das partículas de TiO ₂ . Dos resultados deste trabalho, aparece que os componentes virais, tais como ácidos nucléicos, são susceptível ao ataque direto por radicais (OH·) fotogerados.	Sjogren and Sierka (1994)
Poliovirus I (também coliformes da bactéria para comparação)	A fotodestruição do poliovirus I foi completa em 3 minutos de irradiação, enquanto levou 150 min para destruir os coliformes da bactéria	Watts et al. (1995)

2.4.1 Bactérias : Características principais

Os agentes de doenças infecciosas humanas pertencem a cinco grupos principais de organismos: bactérias, fungos, protozoários, helmintos e vírus. As bactérias pertencem ao Reino Monera, os fungos ao Reino Fungi, os protozoários ao Reino Protista e os helmintos são classificados no Reino Animal. Os protistas se distinguem dos animais e dos vegetais por serem organismos unicelulares. Os helmintos são organismos multicelulares complexos classificados como *Metazoa* dentro do Reino animal. Os helmintos e os protozoários são chamados parasitas. Os vírus são bastante distintos de outros organismos. Eles não são células mas necessitam delas para sua replicação[16].

Uma característica marcante das bactérias, dos fungos, dos protozoários e dos helmintos é que estes são organismos celulares, enquanto os vírus não o são. Esta distinção se baseia, principalmente em 3 critérios[16].

(1) **Estrutura-** As células possuem um núcleo ou um nucleóide, contendo DNA envolto pelo citoplasma, no qual as proteínas são sintetizadas e a energia é gerada.

(2) **Modo de replicação-** As células se replicam por fissão binária ou mitose, gerando duas células progênie que mantêm a mesma estrutura celular. As células procarióticas como, por exemplo, as bactérias, se replicam por fissão binária, enquanto as células eucarióticas se replicam por mitose.

(3) **Natureza do ácido nucléico-** As células contém ambos, DNA e RNA, enquanto os vírus contém apenas DNA ou RNA[16].

2.4.2 Eucariotos e procariotos

As células evoluíram em duas linhas fundamentais diferentes, **eucarióticas e procarióticas**, que podem ser distinguidas com base na sua estrutura e na complexidade da sua organização. Os fungos e protozoários são eucarióticos, enquanto as bactérias são procarióticas[16].

(1) As células eucarióticas possuem um **núcleo** verdadeiro contendo vários cromossomos circundados por uma membrana celular e utilizam o aparato mitótico para assegurar uma mesma distribuição dos cromossomos para a progênie[16].

(2) O **nucleóide** de uma célula procariótica consiste em uma molécula circular única de DNA desprovida de membrana nuclear e de aparato mitótico[16].

2.4.3 Estrutura da Célula bacteriana

As bactérias são classificadas, de acordo com sua forma, em 3 grupos básicos: **cocos, bacilos, espiroquetas**. Os cocos são redondos, os bacilos apresentam a forma de bastões, e as espiroquetas são em forma de espiral.

Além das formas características, a organização também é importante. Por exemplo, certos cocos ocorrem aos pares (diplococos), alguns em cadeia (estreptococos) e outros em forma de cachos de uva (estafilococos).

A parede celular é uma estrutura comum a todas bactérias, a parede celular é uma estrutura com camadas múltiplas localizada externamente à membrana citoplasmática. É composta por uma camada interna de **peptideoglicano** envolta por uma membrana externa, que varia em espessura e em composição química dependendo do tipo de bactéria. O peptideoglicano proporciona o suporte estrutural e mantém a forma característica da célula.

A estrutura, a composição química e a espessura da parede celular diferem em bactérias Gram- positivas e Gram- negativas[16].

(1) A camada de peptideoglicano é muito mais espessa nas bactérias Gram-positivas que nas bactérias Gram- negativas. Algumas bactérias Gram positivas também possuem uma camada de ácido teicóico, que se projeta para o exterior do peptideoglicano, enquanto as bactérias Gram- negativas não as possuem.

(2) Em contraste, os organismos Gram-negativos possuem uma camada externa complexa, compostas de lipopolissacarídeos, lipopoliproteínas e fosfolipídeos.

As diferenças estruturais entre bactérias Gram positivas e Gram negativas estão ilustrados na figura 2.12[16].

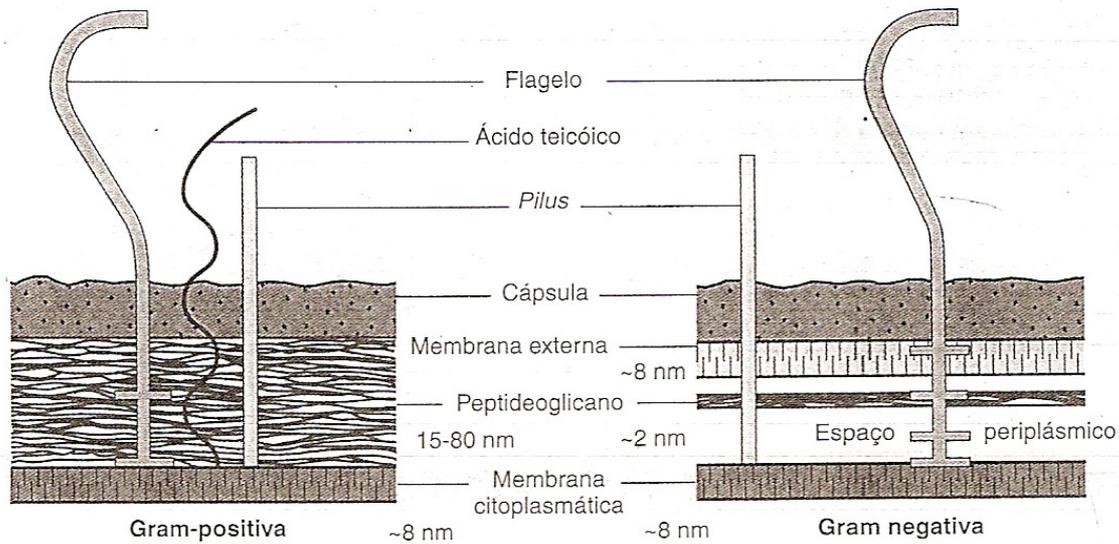


Figura 2.12- Diferenças estruturais entre as bactérias Gram Positivas e Gram Negativas [16].

2.4.4 Degradação microbiológica

A degradação microbiológica – ou biodegradação- é o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microrganismos, tais como bactérias ou fungos, em ambientes aeróbios ou anaeróbios. Dessa forma, o processo só pode ocorrer na biosfera, uma vez que sua ocorrência depende da presença desses microrganismos[17].

A biodegradação é um processo natural pelo qual compostos orgânicos, em contato com o meio ambiente, são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Em geral, derivam desse processo CO_2 , CH_4 , componentes celulares microbianos e outros produtos[17].

No entanto, a maior parte dos microrganismos precisam de alguns requisitos para sua sobrevivência e crescimento. Água é um dos mais importantes fatores ambientais, mas ao mesmo tempo é também um parâmetro

limite para crescimento microbial. As bactérias geralmente necessitam de mais água que os fungos para se desenvolverem.

A maior parte das bactérias tem uma faixa de temperatura entre 30 e 37 graus Celsius, Os fungos preferem de 25 a 30 graus. As bactérias que preferem esta faixa de temperatura são denominadas mesofílicas, as bactérias termofílicas são capazes de sobreviver em altas temperaturas e as psicofílicas podem mesmo viver no gelo ártico.

Enquanto a maior parte das bactérias preferem um ambiente neutro ou pouco alcalino, os fungos necessitam de um pH até 5,5 algumas exceções até pH 4. Entretanto, valores de pH abaixo de 3 ou 4 ou acima de 9 torna a proliferação das bactérias impossível.

O oxigênio é o elemento chave para microrganismos aeróbicos. A maior parte das bactérias e fungos que podem causar degradação em plásticos necessitam de oxigênio para seu crescimento. Microrganismos anaeróbicos, tais como a gram positiva *Clostridium*, cresce somente com condições anaeróbicas. Outros microrganismos como *E.coli*, *Klebsiella*, *Proteus* podem crescer na presença ou falta de oxigênio.

A luz do sol não é essencial para o crescimento microbial, com exceção dos microrganismos fototrópicos. No entanto, a luz do sol é necessária para o crescimento das algas na superfície do plástico, qual levam a um aumento dos fungos e bactérias, porque as algas oferecem boas condições para o crescimento microbial em termos da humidade e material orgânico.

2.4.4.1 A ação das bactérias

As bactérias presentes no solo também são importantes agentes no processo de degradação de materiais poliméricos. Ocorrem em todos os tipos de *habitats* e, devido à grande versatilidade metabólica que apresentam, podem sobreviver em ambientes que não sustentam outras formas de vidas[17].

Assim como no caso dos fungos, a ação degradativa das bactérias é devida principalmente à produção de enzimas, responsáveis pela quebra das cadeias, hidrolisando o substrato para que as bactérias obtenham materiais nutrientes.

Na falta de nitrogênio, quando não podem sintetizar proteínas nem ácidos nucleicos, as bactérias acumulam o carbono excedente sob a forma de polímeros em ácido hidroxibutírico ou de polímeros de glicose, como o amido e o glicogênio. Estes grânulos são utilizados como fonte de carbono para a síntese de proteínas e ácidos nucleicos, quando elas obtêm nitrogênio suficiente[17].

Diferentes dos fungos, no caso das bactérias os processos biodegradativos podem ser tanto aeróbios quanto anaeróbios. Os polímeros de maneira geral, tanto os naturais quanto os sintéticos, são resistentes à biodegradação aparentemente pelo fato dos microorganismos não serem aptos a assimilá-los diretamente. Os polímeros sintéticos, quando sofrem algum tipo de biodeterioração, na verdade são alguns de seus constituintes que sofrem o ataque, tais como plastificantes, utilizados por exemplo em formulações de PVC flexível, poliuretanos e em diversos elastômeros[17].

A literatura, de acordo com Lorenz, afirma que o processo de biodegradação, biodeterioração ou mesmo “corrosão biológica” é baseada sempre no mesmo princípio químico, que é a cisão enzimática de ésteres. A classe mais comum de plastificantes é baseada exatamente em ésteres, o que faz com que este problema seja sério. Qualquer aditivo de baixo peso molecular incorporado ao polímero pode, em função de variações térmicas ou aplicação de tensão, ser forçado a “exsudar”, ou seja, migrar para a superfície.

Nestas condições o risco da composição polimérica sofrer biodeterioração é, obviamente, aumentado, fazendo-se com que alguns cuidados sejam tomados para evitá-la.

Como alternativa aos biocidas inorgânicos baseado em prata, os biocidas orgânicos utilizados em formulações de polímeros podem ser fornecidos na forma de pó ou pré-disperso em plastificantes ou solventes, ou ainda na forma líquida.

Tipicamente utiliza-se derivados de arsênico (tóxicos) como a 10,10'-oxibisfenoxarsina (OBPA), nitriclorometil mercaptoftalamida (Folpet), 2-n-octil-4-isotiazolina-3-ona (octilinona ou Kathon) e n-triclorometil-mercapto-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxiamida (Captan). Geralmente são mais baratos que os

biocidas inorgânicos, mas abrangem uma faixa menor de temperatura de processamento.

Como alternativa, os biocidas orgânicos podem ser aplicados posteriormente na superfície do produto final, especialmente nos casos em que a temperatura ou as condições de processamento não permitem sua utilização como componente da formulação, como por exemplo no caso de polímeros de engenharia como os policarbonatos, cujo processamento se dá a temperaturas superiores a 280°C. Esta situação oferece proteção ao produto por prazos menores, porém podem ser suficientes nos casos em que a proteção deva ser por tempos limitados, como por exemplo durante o armazenamento e transporte apenas[17].

2.5 Nanocompósitos

Compósitos representam uma classe de materiais onde duas ou mais substâncias combinadas passam a exibir propriedades únicas, que não são possíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito. (Nano)compósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais, do tipo inorgânico-inorgânico, orgânico-orgânico ou orgânico-inorgânico (sendo, neste último caso, também chamados de materiais híbridos).

É a partir dessa escala que efeitos de tamanho podem ser observados nas propriedades dos materiais. Os responsáveis pelo surgimento destas diferentes propriedades em nanoestruturas são: (1) os efeitos de superfície e (2) os efeitos de confinamento quântico[18].

A dispersão uniforme destas nanopartículas podem levar a uma grande área interfacial entre os constituintes, em adição a larga área interfacial, a distância entre os nanoelementos começa a aproximar das dimensões moleculares em extremamente baixas quantidades de nanopartículas. Esta

larga área interfacial e a dimensão nanoscópica entre os constituintes diferenciam nanocompósitos poliméricos dos compósitos tradicionais e plásticos carregados.

Três maiores características definem e formam a base da performance dos nanocompósitos : matriz polimérica confinada nanoscopicamente, constituintes inorgânicos em nanoescala, e arranjo destes constituintes na nanoescala[18].

A proliferação de uma interface polimérica inorgânica interna significa que a maioria das cadeias poliméricas residem perto da superfície inorgânica. Desde que a interface limita a conformação que o polímero pode adotar, a energia livre do polímero nesta região interfacial é fundamentalmente diferente do polímero distante. Assim, em nanocompósitos com poucas porcentagens de nanopartículas dispersas, a matriz polimérica pode ser considerada como uma interface confinada nanoscopicamente no polímero. As restrições na conformação da cadeia irão alterar a mobilidade molecular, o comportamento de relaxação e as conseqüentes transições térmicas tais como a temperatura de transição vítrea. Mais complicado é a para polímeros semi-cristalinos, cristais líquidos e copolímeros em bloco, onde a interface irá alterar o grau de ordenação e empacotamento perfeito e assim os cristalitos e crescimento de domínios, estrutura e organização[18].

Por outro lado, o confinamento espacial de portadores de carga em nanomateriais proporciona variações bastante significativa nas propriedades ópticas e eletrônicas, devido às mudanças na densidade de estados eletrônicos.

O arranjo dos constituintes determina criticamente o comportamento do material. Conceitualmente, o ordenamento espacial de diferentes formatos de nanopartículas (esféricas, cilíndricas ou plana) em arranjos posicionais (1, 2 ou 3 dimensões) com vários graus de orientação irão manifestar em uma enorme variedade de sistemas. As nanopartículas são nanoestruturas com morfologia aproximadamente esférica, sendo que todas suas dimensões se encontram na faixa de alguns nanômetros. Assim, as nanopartículas apresentam um confinamento espacial tridimensional, e também são conhecidos como pontos

quânticos. As nanopartículas que apresentam uma morfologia levemente assimétrica, com uma de suas dimensões um pouco maior do que as outras, são conhecidas como nanobastonetes ou “nanorods”[19].

Estruturas aproximadamente bidimensionais, em que apenas uma das dimensões está na escala nanométrica, são conhecidas como filmes finos ou poços quânticos. Existem muitos métodos de preparo, tanto físicos como químicos, desenvolvidos para a deposição de filmes finos. Os métodos físicos mais utilizados para a obtenção de filmes são a deposição por ablação a laser, as técnicas de “sputtering” e as técnicas de evaporação física[19].

Estes métodos baseiam-se na transferência de átomos de um material para um substrato, onde ocorrem a formação e crescimento do filme. Alguns dos métodos químicos mais utilizados para a obtenção de filmes finos são as técnicas de deposição de vapor químico e os processos do tipo “sol-gel”. Os processos de CVD (i.e. deposição de vapor químico) baseiam-se na evaporação de uma substância precursora, cujo vapor reage na interface do substrato formando o filme desejado. A técnica de MOVCD, por exemplo, faz uso de uma substância organo- metálica (e.g. alcóxidos) como precursor. As técnicas do tipo “sol-gel” consistem na síntese de um gel precursor que é posteriormente depositado sobre um substrato e submetido a tratamentos térmicos para promover a cristalização do material desejado[18]. No entanto filmes LB (Langmuir- Blodgett) e LBL (Layer- by-Layer) são especiais por permitir um maior controle das propriedades dos filmes produzidos, um alto grau de espessura, uniformidade e ordem estrutura[20].

As propriedades de nanomateriais são diretamente dependentes do tamanho e da morfologia dos nanocristais. Para permitir que os efeitos de confinamento quântico sejam elucidados, é fundamental que nanoestruturas de tamanho e morfologia controladas sejam preparadas. Além disso, é de grande interesse o desenvolvimento de técnicas que permitam um controle fino sobre essas características, para possibilitar futuras aplicações de nanomateriais em maior escala.

2.5.1 Nanocompósitos : Vantagens

- Materiais mais leves com melhores propriedades mecânicas, com maior resistência térmica, maior estabilidade dimensional para indústria automobilística: peças do motor, mangueiras, tanque de combustível, materiais estruturais, tecidos.[21]

Menor consumo de combustível, Reciclagem.

- Materiais anti-chama e com maior resistência térmica para indústrias de fios e cabos, construção civil.

Materiais mais seguros e com maior vida útil.

- Embalagens mais simples com melhores propriedades de barreira à gases, melhor resistência ao impacto, melhoria nas propriedades antiestáticas, melhor acabamento, leves. [21]

Aumento da qualidade da embalagem e da vida útil e tempo de prateleira dos produtos.

2.5.2 Nanocompósitos com nanopartículas metálicas

Clusters atômicos de metais de transição colocadas numa matriz polimérica representam uma classe muito atrativa de materiais quais combinam propriedades pertencentes ao metal nanométrico (tais como magnéticas, eletrônicas, ópticas ou catalíticas) e a fase polimérica (tal como processabilidade)[22].

Dispersões de nanopartículas de metais em materiais poliméricos oferecem a possibilidade de funcionalizar o polímero com propriedades

oriundas do grande número de átomos superficiais e os efeitos do tamanho quântico. Em adição as propriedades intrínsecas nanoscópicas, a presença de uma grande área interfacial no nanocompósito polimérico pode afetar significativamente as características do polímero (temperatura de transição vítrea, cristalinidade, conteúdo de volume livre)[23].

As cargas metálicas podem apresentar muitos pequenos clusters e nanopartículas com formas pseudoesféricas. A figura 2.13 ilustra as estruturas dos clusters metálicos[23].

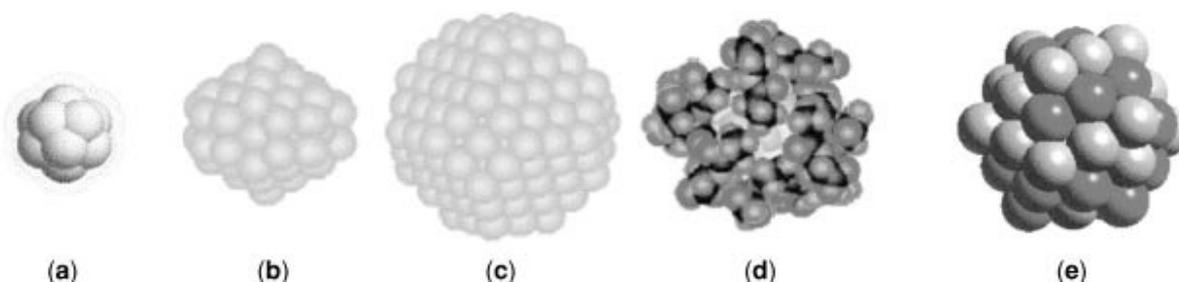


Figura 2.13- Estrutura dos clusters atômicos metálicos: (a) cluster elemental, (b) pequeno cluster, (c) grande cluster, (d) cluster derivado de thiol e (e) cluster de ligas metálicas[23].

Por causa da alta reatividade química superficial, clusters metálicos podem ser facilmente oxidados ou contaminados por moléculas nucleofílicas. A reatividade superficial de pequenos clusters é tão alta que mesmo metais nobres podem ser oxidados pelo ar. Desde que pequenas moléculas presentes no ar (oxigênio, água, dióxido de enxofre) são dissolvidos no polímero e podem difundir através dele, a matriz polimérica não pode evitar as reações superficiais no metal.

A matriz polimérica tem somente a função de congelar as partículas, evitando sua difusão e agregação por sinterização, por esta razão as nanopartículas precisam receber tratamento superficial antes de serem colocadas no polímero. O tratamento superficial evita a aglomeração das partículas pela repulsão estérica e estabiliza o centro do metal principalmente por efeitos eletrônicos. A passivação ou tratamento superficial oferece também

a possibilidade de dispersar a carga na maioria dos monômeros líquidos e solventes orgânicos onde os polímeros são solúveis[23].

2.5.3 Métodos de preparação

Um limitado número de métodos tem sido desenvolvido para a preparação de nanocompósitos poliméricos. Geralmente, tais técnicas podem ser classificadas como métodos *in-situ*, *ex-situ* ou *intercalação a partir do fundido*. No método *in-situ* dois passos são necessários: primeiro, o monômero é polimerizado em solução, com íons metálicos introduzidos antes ou depois da polimerização. Após, íons metálicos na matriz polimérica são reduzidos quimicamente, termicamente, ou por radiação UV. No processo *ex-situ*, as nanopartículas são quimicamente sintetizadas, e sua superfície é passivada. As nanopartículas derivadas são dispersadas no monômero líquido qual é então polimerizado[23].

No processo de intercalação a partir do fundido, um polímero termoplástico é mecanicamente misturado com nanopartículas metálicas/semicondutores em elevadas temperaturas[23].

Este método está se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos de termoplásticos resultantes podem ser processados pelos métodos convencionais, tais como extrusão e injeção[23].

A intercalação no estado fundido é ambientalmente sadia devido a solventes não serem requeridos. Ao mesmo tempo, a intercalação a partir do fundido minimiza custos devido a sua compatibilidade com os processos já existentes[23].

2.5.4 Síntese de nanopartículas

O primeiro desafio para o desenvolvimento da nanotecnologia é o preparo de nanoestruturas com tamanho e morfologia controlados. As técnicas de preparo de nanoestruturas podem ser divididas em 2 categorias : (1) os processos top – down e os (2) métodos “bottom up”. A diferença entre esses processos está relacionada ao caminho utilizado para obter nanocristais.[20]

As técnicas tipo “top down” baseiam-se no preparo de nanoestruturas a partir de cristais de maior tamanho. É muitas vezes mencionado, como analogia, que para esses processos as nanoestruturas são obtidas a partir da “escultura de cristais” do tipo bulk. Dentre essa categoria, a técnica mais utilizada é a litografia de cristais, que é análoga aos processos utilizados na fabricação de dispositivos semicondutores. No entanto, as atuais resoluções dos processos de litografia devem ser melhoradas para que estes possam ser aplicados em maior escala. Além disso a litografia ainda é uma técnica relativamente dispendiosa. Uma outra rota bastante utilizada é a moagem de cristais do tipo “bulk” para obtenção de grãos nanométricos.[20]

Por sua vez, os processos “bottom-up” consistem em rotas de obtenção e nanoestruturas a partir de entidades menores, como átomos, moléculas e nanopartículas. As rotas de síntese baseadas em reações químicas são bastante utilizadas para obtenção de um número grande de nanoestruturas de diversas composições. [20]

As técnicas “bottom –up” requerem um conhecimento sólido em relação aos processos de nucleação e crescimento de cristais, para que seja possível controlar as características das nanoestruturas preparadas [20]. Dos vários métodos de síntese ou técnicas podem ser agrupados em 2 categorias : aproximação do equilíbrio termodinâmico e aproximação cinética. No equilíbrio termodinâmico o processo de síntese consiste em (i) geração de supersaturação, (ii) nucleação e (iii) subsequente crescimento. Na aproximação cinética, a formação das nanopartículas é alcançada ou limitando a quantidade de precursores disponíveis para o crescimento tal como usado no crescimento epitaxial molecular, ou confinando o processo num espaço limitado tal como a síntese aerosol ou síntese na micela[23].

2.5.5 Métodos de síntese

Os métodos de obtenção dos pós podem ser realizados através do preparo por reações no estado sólido ou preparação por via úmida, dentre os métodos por via úmida, destacam-se coprecipitação de íons metálicos por

agentes precipitantes, tais como, hidróxidos, cianetos, carbonatos, íons citrato, etc., o processo sol-gel e o método Pechini[22].

A maioria das sínteses industriais de pós para aplicação em cerâmicas é oriunda de mistura de óxidos, utilizando como reagentes de partida óxidos metálicos, carbonatos ou ainda outros sais adequados. Os reagentes iniciais são misturados e moídos em um moinho para reduzir o tamanho de suas partículas, aumentando-se as áreas superficiais específicas. A mistura é então calcinada em temperaturas elevadas para permitir a interdifusão dos cátions. A velocidade inicial de reação é rápida devido aos curtos caminhos de difusão. Na medida em que os produtos vão se formando, os caminhos de reação aumentam e a velocidade decresce. A reação no estado sólido, amplamente empregada devido ao seu baixo custo, apresenta algumas características insatisfatórias. O método mistura de óxidos necessita de queimas a altas temperaturas, apresenta produtos de caráter multifásico, exhibe grande distribuição de tamanho de partículas e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas, além de baixa área superficial. Assim sendo, a reprodutibilidade do método é dificultada. Estas desvantagens são sanadas com preparação por via úmida[22].

Com os métodos sol-gel ou de co-precipitação pode-se obter misturas moleculares ou próximas às moleculares e um meio mais reativo durante o aquecimento e decomposições subseqüentes. Devido à melhor difusão do estado sólido resultante de uma melhor mistura estes métodos precisam de uma temperatura relativamente menor para produzir materiais similares quando comparados ao método de mistura de óxidos. Estes métodos frequentemente oferecem vantagens adicionais, tais como, melhor controle de pureza e estequiometria, maior flexibilidade para formar filmes finos e novas composições e uma maior facilidade para controlar o tamanho das partículas[22].

A metodologia do processo sol-gel pode ser descrita através das seguintes etapas: (1) preparações de alcóxidos metálicos, (2) hidrólise controlada e polimerização, (3) secagem, (4) calcinação.

O processo sol-gel oferece vantagens como baixa temperatura de síntese, curto tempo de processamento, elevada homogeneidade da solução inicial e pureza.

O método Pechini ou método dos precursores poliméricos tem sido bastante investigado para a síntese de nanopartículas. Diversos óxidos policatiônicos podem ser obtidos através deste processo. O método consiste na preparação de titanatos e niobatos por meio da formação de uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre um ácido policarboxílico, com o ácido cítrico e um álcool polihidróxido, como etilenoglicol. O material orgânico é removido quando a resina polimerizada é calcinada, possibilitando a combinação dos elementos químicos restantes na forma dos óxidos mistos desejados. Neste método utilizam-se amplamente o ácido cítrico e o etilenoglicol[22].

O método Pechini se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza. Entretanto os problemas de aglomeração e agregação não são adequadamente tratados[22].

O método de redução utilizado nesta tese, devido a sua simplicidade e efetividade o mais preferido método de preparação é a redução da fase líquida de sais metálicos. Na síntese de nanopartículas metálicas, vários tipos de precursores, agentes de redução e métodos são usados para promover ou controlar as reações de redução, a nucleação inicial e o subsequente crescimento do núcleo inicial. O agente de redução pode ser gasoso, como gás hidrogênio, hidrazina, ou citrato, ácido hipofosforoso e solventes com capacidade oxidativa como álcoois.

2.5.5.1 Reação de redução pelo método citrato

A síntese envolvendo o citrato de sódio para formação das nanopartículas de prata envolve os seguintes passos indicados na figura 2.14. Sendo o passo 1 a oxidação e o passo 2 a redução ocorrida na molécula do citrato de sódio na presença do nitrato de prata.

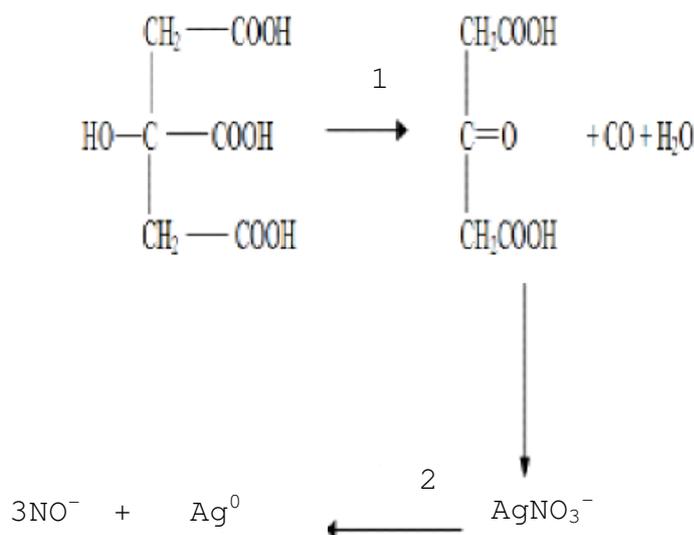


Figura 2.14- Passos envolvidos na síntese das nanopartículas de prata na presença do citrato de sódio como agente redutor; passo 1 = oxidação e passo 2 = redução.

A adição rápida do redutor na solução de nitrato de prata forma um grande número de núcleos de nanopartículas simultaneamente, ocasionando uma queda rápida na concentração dos cátions metálicos, abaixo da linha de formação de novos núcleos. Logo após este primeiro estágio, nenhum núcleo novo é formado e os cátions restantes na solução são consumidos no crescimento das partículas.

Na reação ilustrada na figura 2.14 temos como fortes variáveis na distribuição de tamanho, no tamanho médio e na estabilidade dos colóides a temperatura, o pH, a presença de um surfactante (por exemplo Polivinil pirrolidona) e de um agente moderador (por exemplo amônia).

A temperatura também afeta a formação das nanopartículas, interferindo diretamente na concentração das espécies redutoras e no aumento da fração de choques com energia suficiente para efetivar a reação.

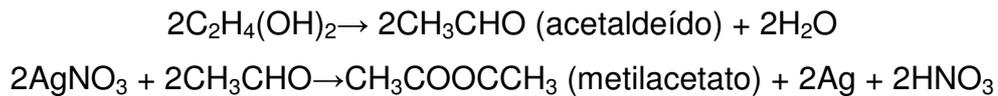
A variação do pH altera a disponibilidade do agente redutor citrato. Como a reação de oxidação do citrato ocorre somente quando a carboxila está desprotonada, a modificação do pH altera a disponibilidade do agente redutor, alterando a velocidade de reação.

De modo a controlar a aglomeração destas nanopartículas utiliza-se moléculas orgânicas de cadeias longas (surfactante) na superfície das nanopartículas é essencial para sua estabilização e posterior manipulação. NPs em solução tendem a se aglomerar facilmente devido às interações de London. É a repulsão pelas moléculas do surfactante na superfície das NPs que evitam sua coalescência[24]. O surfactante também participa do processo de crescimento das NPs. Variando a relação molar entre o precursor metálico e o ligante pode-se, em alguns sistemas, sintetizar NPs com tamanhos diferentes. Quanto menor for a concentração do surfactante, maior será o diâmetro médio das NPs formadas. Dentre os surfactantes utilizados, o PVP (polivinil pirrolidona), apresenta características interessantes e únicas, pois ao doar seus elétrons livres dos átomos de oxigênio e nitrogênio ao orbital sp dos íons de prata, e assim se forma um complexo dos íons prata –PVP na solução aquosa e este promove a nucleação da prata metálica porque o complexo formado é mais facilmente reduzido pelo agente redutor (por exemplo o citrato de sódio) que os íons prata puros permitindo aos íons prata receber mais nuvens eletrônicas do PVP que da água.[25]

A amônia atua como moderador da reação e como agente estérico na superfície da partícula, impedindo o choque efetivo das partículas. Esta ação da amônia possibilita controlar o fenômeno de crescimento de *Ripening de Ostwald*. A presença da amônia no sistema impede que as partículas se aglomerem e precipitem, possibilitando a obtenção de colóides estáveis e com maior rendimento de reação.

2.5.5.2 Reação de redução pelo método poliol

Numa típica síntese poliol, nanopartículas de prata são formadas reduzindo o nitrato de prata na presença de etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2 = HOCH_2CH_2OH$) através do seguinte mecanismo:



O nitrato de prata e o PVP são dissolvidos no solvente são então adicionados lentamente no meio reacional quente com etilenoglicol. Na presença do polivinilpirrolidona (PVP) há o controle cinético das taxas de crescimento de diferentes faces cristalográficas. Neste processo, o etileno glicol serve como ambos solvente e agente redutor do nitrato de prata, devido sua alta constante dielétrica.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Biomateriais com aplicações antimicrobiais

Geralmente bactérias tem cargas superficiais negativas. As interações eletrostáticas devem ser discutidas se a superfície do biomaterial é também carregada, ou pela formação de uma dupla camada elétrica ou pela possibilidade de carga superficial no polímero[26]. Em alguns estudos uma correlação entre a adesão bacterial e carga superficial pode ser encontrada, mas há também investigações mostrando nenhuma influência das cargas superficiais. A tabela 3.1 ilustra algumas correlações entre adesão bacterial e carga superficial.

Tabela 3.1- Estudos mostrando a correlação entre adesão bacterial e carga superficial.

Microrganismo	Biomaterial	Referência
<i>Escherichia</i>	PMMA com carga negativa	27
<i>Streptococci</i>	PMMA	27
<i>Escherichia</i>	Resina que libera ânion	28

Um elegante e versátil método para alcançar polímeros com propriedades superficiais é modificar superficialmente por uma técnica de descarga elétrica, onde a superfície do material sintético é exposta a uma descarga elétrica sobre pressão reduzida[29]. Com este método a superfície da maioria dos polímeros pode ser modificada numa grande variedade de maneiras sem modificar as propriedades internas como estabilidade mecânica e elasticidade.

Dependendo da natureza do gás que é usada no tratamento de descarga elétrica, a superfície polimérica pode ser modificada de diferentes maneiras. Modificações incluem estampar, realizar ligação cruzada, funcionalizar, polimerizar por plasma e grafitizar induzido por plasma.

Quando gases não polimerizáveis são usados, a gravação ou ligação cruzada na superfície irá ocorrer. Funcionalização com nitrogênio ou vapor de

água irão causar a formação de novos grupos químicos na superfície. Tratamentos com gases polimerizáveis (compostos orgânicos) resultam na formação de um recobrimento denso de plasma na superfície polimérica. A grafitação induzida por plasma, por outro lado, irá levar a formação de um recobrimento que consiste de cadeias poliméricas móveis. Neste processo, a descarga elétrica é usada para gerar radicais dentro da superfície do material sintético. Seguindo a reação de descarga elétrica, o monômero polimerizável é transferido no sistema e reage com o polímero, criando cadeias grafitizadas.

Para decrescer o número de bactérias aderentes, superfícies antimicrobiais foram desenvolvidas ligando agentes antimicrobiais, íons de prata, para modificar os polímeros carregados negativamente. Os resultados foram excelentes quando se adicionaram íons prata, conforme ilustra a figura 3.1.

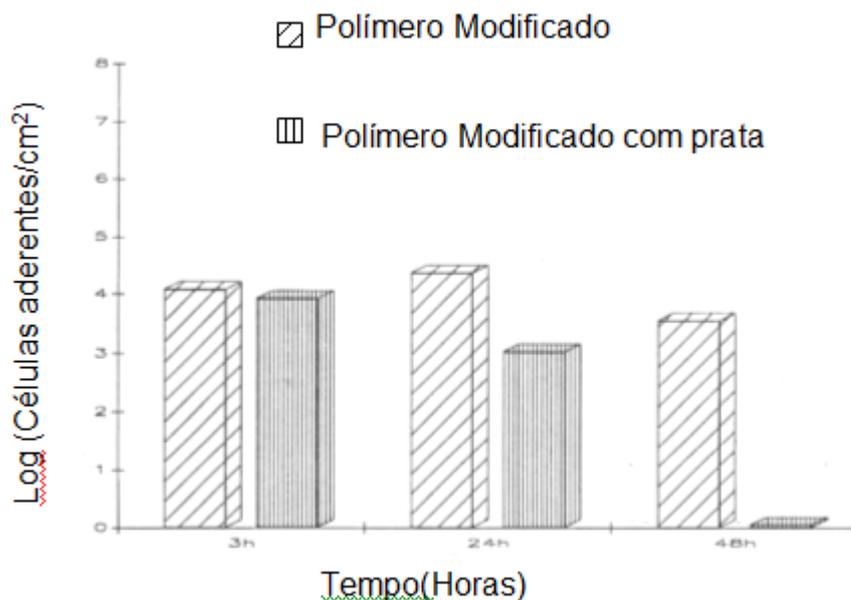


Figura 3.1- Superfície polimérica modificada com íons prata.[27]

Para investigar o efeito da carga superficial na adesão bacteriana, a diferença entre a superfície carregada e a mesma superfície sem carga, foi encontrado que a carga superficial negativa leva a repulsão da bactéria em

oposição à superfície descarregada. A figura 3.2 ilustra a repulsão bacteriana quando a amostra está carregada negativamente.

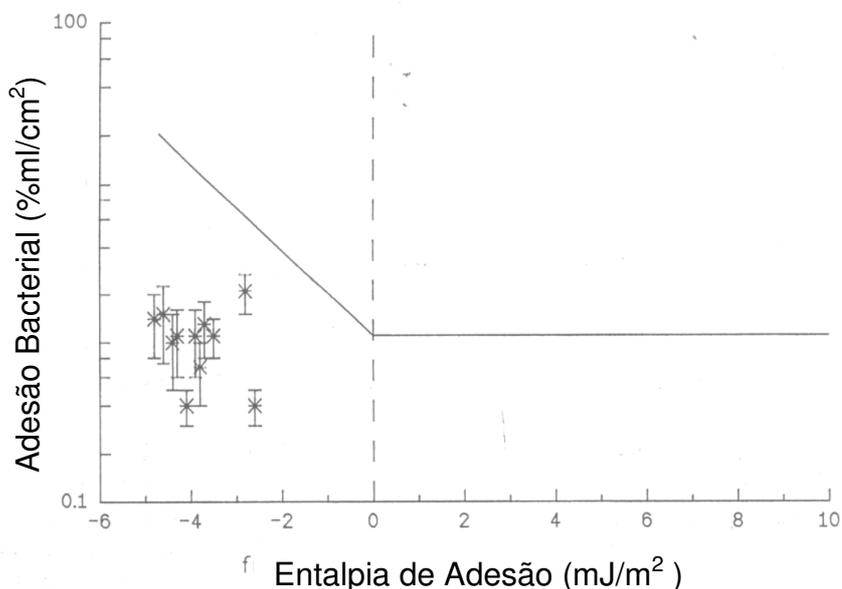


Figura 3.2- Repulsão bacteriana verificada quando a amostra está carregada negativamente.[27]

Polímeros modificados gerados pela técnica de descarga elétrica são muito úteis para estudar a interação entre bactéria e biomateriais. Usando a técnica de descarga elétrica, com o conhecimento da correlação entre a adesão bacteriana e a propriedade superficial do biomaterial, é possível produzir aparelhos médicos com reduzida aderência. Entretanto em estudos com poliuretano modificados com descarga elétrica, demonstrou-se que existe um certo mínimo de adesão, independente da entalpia livre de adesão. Portanto, parece impossível usar somente a modificação superficial para obter aparatos poliméricos nos quais não haverá adesão bacteriana, conforme ilustrado na figura 3.3.

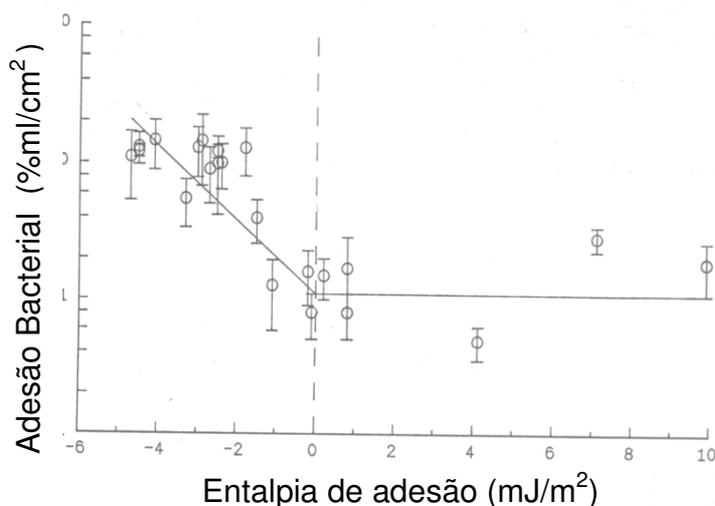


Figura 3.3- Mínima adesão independente da entalpia livre de adesão.[27]

Na área médica, aditivos antimicrobiais são utilizados para destruir o crescimento bacteriano e também para evitar a formação do biofilme. A formação do biofilme começa com o ataque dos microrganismos à superfície, os microrganismos atacam a superfície nos estágios iniciais por forças de Van der Waals, que são relativamente fracas. Colônias de microrganismos crescem e mais permanentemente ancoram na superfície usando moléculas de adesão celular tais como *pili*. Estas colônias facilitam a chegada de outras células e constroem a matriz que segura o biofilme junto. A infecção ocorre quando o biofilme se separa do substrato pelo qual é formado[30].

3.2 Nanopartículas de prata

3.2.1 Interação Nanopartícula de prata – Célula Bacteriana

Sondi e Salopek- Sondi[31] investigaram a atividade antimicrobiana de nanopartículas de prata, a síntese das nanopartículas de prata foi realizada reduzindo os íons prata com ácido ascórbico na presença de um agente surfactante (Daxad 19). Estudou-se desde a formação das nanopartículas e a

ação biocida destas partículas contra *E.Coli*, além da interação entre bactéria e nanopartículas de prata por microscopia de varredura e de transmissão. A análise química qualitativa EDAX (Espectroscopia de energia dispersiva) mostrou que nanopartículas de prata foram incorporadas na membrana das células bacteriais. Q.L. Feng et al.[32] acredita que o DNA perde sua habilidade de replicação e as proteínas celulares se tornam inativas no tratamento com íons prata. Em adição, J.A. Spadaro and T.J. Berger[33] mostraram que os íons prata ligam-se a grupos de proteínas funcionais, resultando na denaturação da proteína.

Jun Sung Kim et al.[34]determinaram por ESR (Espectroscopia de ressonância de spin eletrônico) que o mecanismo de inibição de crescimento bacterial se deve a formação de radicais livres na superfície da prata.

P.K. Stoimenov et al.[35] mostram que a atração eletrostática entre a célula bacterial carregada negativamente e a nanopartícula carregada positivamente é crucial para a atividade das nanopartículas como materiais bactericidas. De acordo com Busscher, H. J.; Bos, R.[36] a carga total da bactéria e dos esporos possui pH negativo, por causa do número excessivo de carboxílico e outros grupos quais sobre dissociação tornam a célula negativa.

Entretanto apesar da variação de carga superficial nas nanopartículas, a destruição celular pelas nanopartículas segue o mesmo trajeto. A figura 3.4 ilustra a formação de pits na membrana celular e a conseqüente destruição celular.

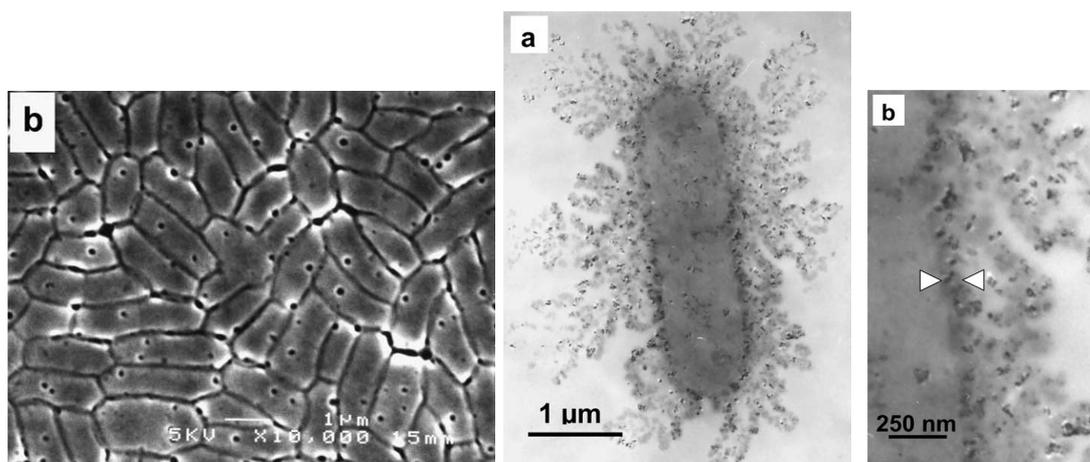


Figura 3.4 – Formação de “pits” na membrana celular e a destruição subseqüente celular[31].

3.2.2 Variações Morfológicas na síntese das nanopartículas

Sun, Y; Xia Y[37,38] descobriram que as condições de reação tem forte influência na morfologia e dimensões do produto, tais como a variação de temperatura, a concentração de nitrato de prata e a quantidade de surfactante PVP (polivinil pirrolidona) em relação ao nitrato de prata. Por exemplo, quando a temperatura foi reduzida ou aumentada, o produto foi dominado por nanopartículas com formas irregulares. Nanocubos de prata com dimensões controladas foram sintetizadas pelo processo poliol que envolve a redução do nitrato de prata com etileno glicol na presença de um surfactante como PVP. Acredita-se que a adsorção seletiva do PVP em vários planos cristalográficos da prata foram o fator determinante no produto morfológico.

Nanopartículas de prata dendríticas foram preparadas por Jiang e col.[39], através do aquecimento a 120 ° C de uma mistura contendo uma solução aquosa de nitrato de prata e polivinilpirrolidona (PVP) na presença de etanol, o que resultou em estruturas dendríticas com 0,5 a 1 µm de comprimento e 100 a 200 nm de largura, como visto através da imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) presente na Figura 3.5, o que demonstra a facilidade de obtenção de NPs com diferentes formas com o ajuste das condições sintéticas. O crescimento em formato dendrítico foi explicado pelo modelo de formação de agregado limitado pela difusão: no início da reação, os íons prata são reduzidos durante um período curto, e os átomos de prata acabam agregando-se rapidamente, formando nanopartículas com forma de bastões ou fios, que se difundem, e podem aderir a outra estrutura em crescimento. Além disso, sabe-se também que a presença do PVP têm influência direta na morfologia das NPs, uma vez que as estruturas dendríticas são formadas a partir de uma relação molar PVP:Ag acima de 10:1.

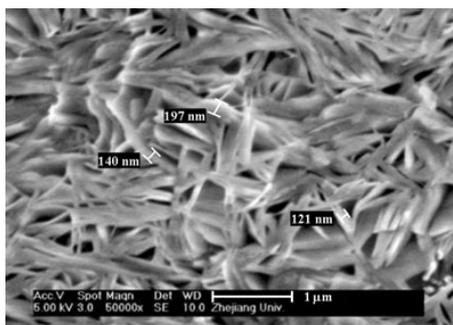


Figura 3.5- Imagem de MEV de nanopartículas de prata com morfologia dendrítica[39].

Jin e col.[40]obtiveram nanoprismas de prata através da conversão fotoinduzida de nanoesferas. Ainda com relação ao efeito da forma das nanopartículas, temos o trabalho de Sun e col.[41], onde foram sintetizados nanoprismas triangulares e nanofitas de prata a partir do refluxo de uma dispersão aquosa de nanoesferas.

3.2.3 A influência do agente redutor na formação das nanopartículas

O tamanho e a distribuição de tamanhos das nanopartículas varia significativamente com o tipo de agente de redução usado na síntese. Em geral, um forte agente redutor promove uma rápida taxa de reação e favorece a formação de menores nanopartículas. Um fraco agente redutor induz uma fraca taxa de reação e favorece as grandes partículas. Entretanto, uma baixa taxa de reação pode gerar uma ampla distribuição de nanopartículas ou estreita distribuição. Se uma baixa taxa de reação leva a formação de novos núcleos, uma ampla distribuição de tamanho pode ser obtida. Por outro lado, se não há formação de núcleos, uma baixa reação de redução levará a um crescimento controlado dos núcleos e uma estreita distribuição de tamanhos . Reetz e Maase[42] encontraram que o tamanho dos colóides metálicos é fortemente dependente de quão forte o reagente de redução é. Tal influência pode ser explicada pelo fato que fortes reagentes de redução geram um abrupto surgimento de concentração de espécies em crescimento, resultando em alta supersaturação. Para uma dada concentração de precursores metálicos a

formação de um grande número de núcleos resultará em menor tamanho de crescimento das nanopartículas.

Ivan Sondi et al.[43] obteve nanopartículas de prata reduzindo nitrato de prata com ácido ascórbico na presença de um agente de estabilização (Daxad 19). Foi relatado que um importante aspecto deste processo é um aumento na acidez na mistura durante a redução devido a liberação do hidrogênio, levando com o progresso da reação a um alto grau de agregação. É conhecido que E^0 , o potencial de redução padrão da reação, é altamente dependente do pH. Um aumento na concentração dos prótons reduz a habilidade das espécies oxidantes em fornecer elétrons, causando um significativo decréscimo na reação de redução, obtendo por consequência partículas maiores e tendo uma menor área superficial, e menor atividade antimicrobial.

3.2.3.1 A função do ligante (surfactante)

Existem dois mecanismos básicos de estabilização de dispersões coloidais, de modo a evitar a aglomeração das partículas, resumidamente esquematizados na Figura 3.6: no primeiro caso, as nanopartículas repelem-se por possuírem as superfícies eletricamente carregadas (Figura 3.6(a)) e no segundo, as partículas são neutras e sua aproximação é limitada por uma camada protetora de outromaterial, conhecida como **camada passivadora**, cuja ação baseia-se no aproveitamento do efeito estérico, o que evita o contato das mesmas (Figura 3.6(b)).

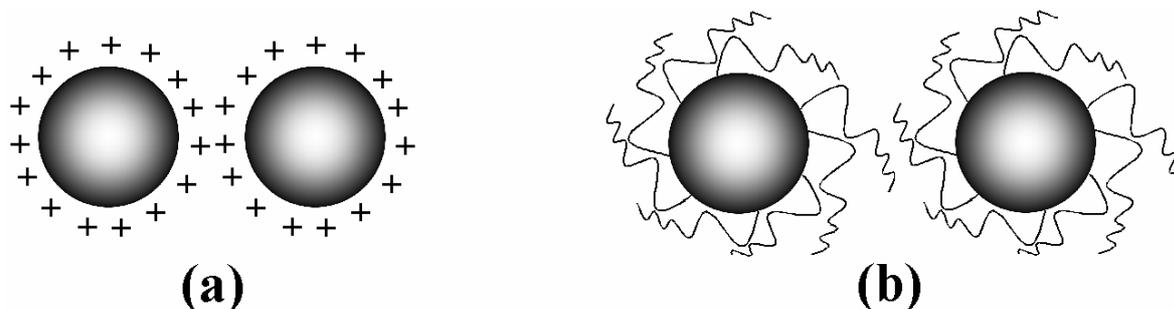


Figura 3.6- Exemplos de mecanismos de estabilização de soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por cargas e (b)estabilização por efeito estérico.[44]

O composto formador da camada passivadora é conhecido como **passivante**, e sua estrutura química depende basicamente da composição das nanopartículas (NPs) coloidais. No caso de NPs metálicas, vários são os compostos possíveis de serem utilizados como passivantes, como por exemplo, polímeros, surfactantes, moléculas contendo grupos terminais -SH, -CN, -P(C₆H₅)₂, -NH₂, etc.[44]

Kim , J.S [45]obtiveram nanopartículas de prata na presença do PVP (polivinil pirrolidona) e utilizando etanol como redutor num sistema sob refluxo e constatou que o tempo para a formação das nanopartículas depende da quantidade de PVP e do tempo de reação.

Wang et al.[46] obtiveram nanopartículas de prata na presença de PVP e utilizando glucose como agente redutor e hidróxido de sódio como acelerador da reação.Wang et al. constatou que a velocidade de agitação dos reagentes causa aglomeração e portanto uma baixa velocidade deve ser usado na síntese das nanopartículas.

Xiong et al.[47]descobriram que os grupos finais hidroxilas do PVP além de auxiliarem na estabilização das nanopartículas de prata também servem como redutor de nanohexágonos de prata.

3.2.4 Nanopartículas de prata obtidas pro redução pelo método citrato

A redução do sal de ouro pelos ânions citrato foi pioneira por Turkevich[48] meio século atrás, produzindo monodisperso, cluster de ouro solúvel em água com diâmetros na faixa de 7-100nm. Como todos os reagentes possuem baixa toxicidade, a preparação não necessita de solventes orgânicos, e poucos produtos indesejáveis são gerados no curso da reação, requerendo somente o sal de prata ou de ouro, citrato tri-sódico e água. Na adição do sal sobre refluxo, o citrato tem uma dupla função de redutor e de estabilizador, reduzindo o ouro ou a prata em clusters coloidais. O excesso de citrato estabiliza as partículas formando uma multicamada de ânions complexa que tem vários estados de oxidação, levando a uma carga negativa superficial,

umentando as forças repulsivas para evitar a agregação. A estabilidade da suspensão de nanopartículas é atribuído ao efeito coletivo das interações de van der Waals, eletrostáticas e forças estéricas. Entretanto estas soluções são muito sensíveis a mudanças de pH, força iônica do meio e a presença de outros materiais orgânicos, assim complicando esforços para modificar a química superficial por ligantes.

O citrato tem provado ser um útil redutor na síntese de nanomateriais, Pilai e Kamat[49] investigaram a função dos íons citrato nas síntese de nanopartículas de prata esféricas e anisotrópica. A redução pelo método citrato dos íons leva a formação de partículas esféricas, mas a reação análoga com os íons prata pode produzir partículas grandes de prata na faixa de tamanho de 60nm-200nm tendo uma ampla faixa de morfologias, dependendo das condições da reação, devido a função adicional do citrato como agente complexante. A formação dos complexos prata-citrato influencia o crescimento do cristal, e mesmo facilita a reação fotoquímica que converte nanocristais de prata esféricos em nanoprismas triangulares.

Apesar da natureza benigna do método citrato, a necessidade de grande estabilidade e controle preciso da química superficial tem levado pesquisadores a explorar sínteses alternativas das nanopartículas.

3.2.4.1 Nanopartículas de prata obtidas por redução pelo método poliol

A técnica poliol foi primeiramente usada em 1992 para produzir nanofios de prata em etilenoglicol na presença de polivinilpirrolidona (PVP). O nitrato de prata e o polímero foram separadamente dissolvidos no solvente e então adicionados lentamente a uma solução de etileno glicol aquecida.[50]

Esta técnica foi usada de novo para produzir nanofios de prata de 30-40nm e até 50 μ m em comprimento por Sun et al. [51], eles encontraram que a taxa e a ordem de adição dos reagentes na solução aquecida foi crítica para a produção de grandes fios. A temperatura e a relação polímero/prata pode ser mais amplamente controlada.

O método poliol foi também aplicado para fazer nanoprismas de prata [50]. Estas partículas foram feitas misturando nitrato de prata e PVP em

dimetilformamida (DMF) e refluxando a mistura em 156 °C por 10 a 20 minutos. A relação dos reagentes foi quase idêntica a síntese de nanofios, mas não foram observados nanofios. Interessantemente, o fator mais crítico para a formação dos prismas foi a taxa de nucleação. Os reagentes necessitaram ser misturados e deixados nucleando antes do refluxo em ordem para produzir prismas.

Muitos grupos de pesquisa tentam alcançar um controle preciso sobre as propriedades dos nanopartículas metálicas. Nan et al.[52] sintetizaram novas cadeias e nanoestruturas de prata dendríticas com características fractais. Eles demonstraram que a morfologia da prata muda-se com o prolongamento da reação. As nanopartículas de prata são formadas pela redução química numa solução de etilenoglicol, e então o PVP adsorve na superfície das nanopartículas de prata para induzir a formação de estruturas de cadeias com ramos fractais. Quando a concentração dos íons de prata e o redutor decrescem com o decorrer da reação, o crescimento é dirigido pelo decréscimo da energia superficial que causa o desaparecimento do pescoço e a formação da estrutura dendrítica.

Wiley et al.[53] obteve pelo processo poliols com a presença de PVP nanoestruturas de prata com um número de diferentes morfologias bem controladas (cubos, bastão, fios, e esferas) em largas quantidades simplesmente variando a razão entre o PVP e o nitrato de prata.

As razões para a popularidade e versatilidade deste método de síntese incluem a habilidade para os polióis dissolverem muitos sais metálicos, seu elevado poder de redução a altas temperaturas e seu alto ponto de ebulição. Em particular, o poder de redução dependente da temperatura torna-os ideais para a síntese de partículas coloidais, geralmente na forma esférica, com uma ampla faixa de tamanhos pois há a habilidade de controlar a nucleação e o crescimento através da regulação da temperatura na reação.

3.2.5 Nanopartículas Ag/TiO₂

Em aplicações fotocatalíticas, a modificação da superfície do semicondutor com metal aumenta a separação de carga. É comummente

assumido que o metal tal como a prata ou platina serve como um “poço” para elétrons fotoinduzidos e promove a transferência de carga interfacial. A figura 3.7 ilustra a transferência dos elétrons fotoexcitados do semiconductor para o metal num nanocompósito metal/semiconductor.

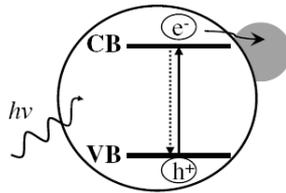


Figura 3.7– Transferência dos elétrons fotoexcitados do semiconductor para o metal[54].

Geralmente há uma certa concentração de metal na heterojunção com TiO_2 , de acordo com B. Sun et al[55], com alta concentração de metal a transferência de elétrons das partículas de titânio para as partículas de metal pode deformar o campo potencial nas partículas de TiO_2 e arrastar uma porção de buracos perto da junção metal/ TiO_2 , qual ao invés disto, aumenta a recombinação elétron-buraco e reduz a atividade fotocatalítica. Além disso, de acordo com P.D. Cozzoli et al.[56], haverá a dificuldade de transferência dos elétrons acumulados no metal para sítios aceptores de elétrons. Quando Ag/TiO_2 nanocompósitos são utilizados, elétrons fotoexcitados foram encontrados em transferir prontamente do TiO_2 para as nanopartículas de metal, mas o subsequente ataque em sítios orgânicos ocorre somente em menores nanopartículas de metais.

De acordo com Keleher et al. [57] a grande atividade do TiO_2 coberto com prata pode ser explicado assumindo que o cobrimento com metal pode decrescer o gap do semiconductor TiO_2 , favorecendo a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Isto pode levar a um aumento na taxa de formação de espécies oxidativas tais como radicais hidroxilas sobre as mesmas condições. De acordo com Kamat, P. V[54] é também conhecido que dopando o semiconductor com íons de transição leva a uma retardação drástica na taxa de recombinação elétron- buraco.

A formação do nanocluster com o metal nobre, no caso, a prata, aumenta a taxa de degradação de material orgânico. Com um simulador da luz visível e um simulador da luz solar, Seery, Michael K. et al.[58] demonstraram que a adição de prata e a maior taxa de degradação é atribuída ao aumento da capacidade de absorção da luz visível.

Deve-se ressaltar que a morfologia das fases influencia também o comportamento de transferência de carga. T. Ohno et al.[59] observou a separação de elétrons e buracos nas diferentes fases do TiO_2 . A separação efetiva de sítios de oxidação e redução em partículas de rutilo foi atribuída a diferença entre o nível de energia das faces (110) e aquela (011). Enquanto partículas de anatase são geralmente muito ativas em muitas reações tais como fotoxidação de compostos orgânicos, o efeito da face cristalina foi encontrado sendo menor para o anatase comparado ao rutilo.

Chan, S.C e Barteau, M.A[60] testaram a deposição de nanopartículas de prata em partículas de TiO_2 micrométricas e nanométricas, na presença de luz, para visualizar diretamente a distribuição dos sítios fotocatalíticos na escala micrométrica e nanométrica e criar materiais para aplicações potenciais catalíticas. O tamanho e a distribuição de tamanho das nanopartículas de prata no titânio comercial não foram uniforme, a concentração de prata foi maior no contorno de grão e nos cantos destas partículas micrométricas. No caso do depósito sobre as partículas nanométricas de TiO_2 , a distribuição de tamanhos foi uniforme e independente do tempo de irradiação, além da quantidade depositada qual foi 6 vezes maior. O trabalho demonstra a vantagem na combinação da microscopia de transmissão de alta resolução com campo escuro anular de alto ângulo para a visualização direta da reatividade fotocatalítica na escala micrométrica e nanométrica.

3.2.6 Blendas de PE/EVA

Takidis et al.[61] estudaram a compatibilidade de blendas de LDPE/EVA, obtidas através de mistura no estado fundido. Blendas com teores de LDPE/EVA de 75/25, 50/50 e 25/75 (EVA com teor de VA de 18%) foram

preparadas em extrusoras de rosca simples em diferentes rotações (42 e 69 rpm) e temperaturas (140, 160 e 180 °C). Análises de DSC mostraram que todas as blendas processadas eram imiscíveis. Entretanto, devido a uma alta adesão interfacial, observou-se uma boa compatibilidade na blenda conforme resultados de ensaios mecânicos.

Khonakdar et al.[62] avaliaram blendas de EVA com HDPE e LDPE. Análises de Microscopia eletrônica de varredura mostraram a presença de uma morfologia de fases separadas para os dois sistemas, porém, para as blendas de LDPE/EVA a morfologia apresentou menores tamanhos de partículas da fase dispersa e melhor dispersão da matriz, em oposição a morfologia apresentada verificada para blendas com HDPE, a explicação dada foi a menor tensão interfacial e menor razão de viscosidade para as blendas LDPE/EVA.

Outros trabalhos[63,64] também avaliaram o estado de mistura de blendas PE/EVA, apresentando resultados parecidos, de maneira geral, blendas de PE/EVA são imiscíveis, porém compatíveis dependendo da morfologia gerada, esta compatibilidade é maior quando a matriz é LDPE pela menor tensão interfacial. Outro fator relacionado com a compatibilidade das blendas é o teor de acetato de vinila presente na estrutura do EVA, quanto menor este valor, maior a similaridade química entre EVA e PE, levando a obtenção de blendas com morfologia mais refinada[65].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais:

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

-Polietileno de baixa densidade (LDPE)

Resina de Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) de baixo índice de fluidez (0,32g/10min) será usado como matriz polimérica, e densidade de 0.923 g/cm³ fornecida pela BRASKEM S/A pelo número de BF 0323HC.

- Copolímero de Etileno acetato de vinila

O copolímero utilizado foi o Tritheva TN2020 fornecido pela Braskem – Triunfo (RS) que apresenta índice de fluidez entre 1,7- 2,3 g/10min. ; densidade =0,931g/cm³ e teor de acetato de vinila= 8-9 % em peso.

-Dióxido de Titânio

Foram utilizados 3 tipos de dióxido de titânio :

Rutilo: O dióxido de titânio utilizado é um rutilo modificado com Al₂O₃ / SiO₂ da Dupont com o nome de Ti- Pure R- 960. É um pigmento feito pelo processo cloreto, é excelente para aplicações plásticas exteriores que requerem retenção das propriedades físicas. O tratamento superficial da partícula minimiza a reação potencial com resina polimérica e aditivos, enquanto continua a fornecer um alto nível de proteção a radiação UV. O dióxido de titânio rutilo é eficiente protetor a radiação UV para aplicações plásticas porque absorve radiação abaixo de 380 nm.

Anatase: Fornecido pela Sigma- Aldrich na forma de pó nanométrico com tamanho de partícula menor que 25nm, densidade= 0,05g/cm³ e área superficial de 200- 220 m²/g.

P-25: Fornecido pela EVONIK com o nome comercial de Aeroxide TiO₂ P-25, possui em sua formulação a forma cristalina anatase (70%) e rutilo (30%), tem tamanho médio de 21nm, área superficial de 35-65 m²/g e densidade de 0,13g/cm³.

-Nitrato de Prata

Fornecido pela Hexis Científica, apresenta estabilidade à temperatura ambiente em recipientes lacrados, descolore quando exposto a luz. Possui incompatibilidade com amônia, álcalis, sais de antimônio, arsenitos, brometos, carbonatos, cloretos, iodetos, tiocianatos, sais ferrosos, fosfatos, ácido tânico e tartaratos. Muitas reações podem causar explosão. Reage com amônia formando compostos que são sensíveis ao choque mecânico. Possui peso molecular de 169.87g/mol, densidade de 4.352 g/cm³ e pH 6. É conhecido como um reagente de laboratório perigoso e corrosivo.

-Citrato de sódio fornecido pela Merck

- Polivinil pirrolidona (PVP)

Fornecido pela Sigma Aldrich com grau de polimerização de 40.000. Apresenta formato de partículas esféricas e com coloração amarelada.

-Hidróxido de amônia (NH₄OH) fornecida pela Merck.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese das Nanopartículas de Ag/TiO₂ pelo método citrato

A síntese realizada na formação das nanopartículas seguiu o método Turkevich[48], no qual uma solução de nitrato de prata foi aquecida até ferver

então uma solução de citrato de sódio é adicionada, a cor da solução mudará de acinzentada para amarelo, indicando a redução dos íons prata. Foi testado a subsequente adição dos 3 diferentes tipos de dióxido de titânio na síntese coloidal. O aquecimento é continuado por 20 minutos e então a solução é resfriada até a temperatura ambiente. No melhor resultado com relação à formação das nanopartículas de prata na superfície do dióxido de titânio, foi testado a adição de Polivinilpirrolidona (PVP) e amônia de modo a controlar a aglomeração das nanopartículas de prata e assim obter menores nanopartículas e melhores propriedades antimicrobiais no nanocompósito.

A figura 4.1 ilustra a sequência da reação química para formação das nanopartículas de Ag/TiO₂. Um bom indício da formação de nanopartículas de prata é a forte coloração amarelo/âmbar, instantes após a etapa de adição do agente redutor, conforme a figura 22b.

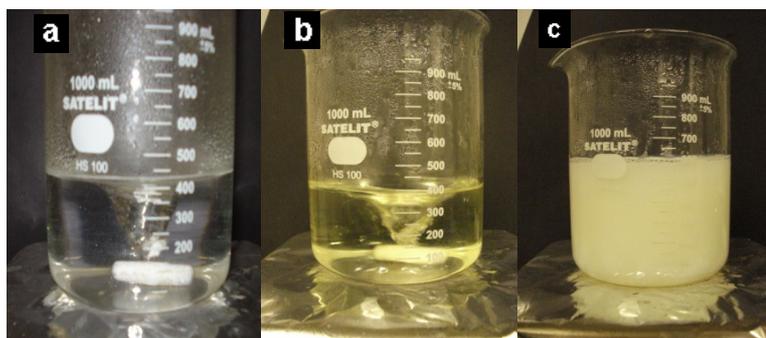


Figura 4.1- Sequência da reação química para formação das nanopartículas de Ag/TiO₂

4.2.2 Síntese das Nanopartículas de Ag/TiO₂ pelo método polioli.

A síntese das nanopartículas de Ag/TiO₂ pelo método polioli se realiza a partir da adição de nitrato de prata e PVP numa solução de etilenoglicol aquecida a 160 °C[50]. Subsequentemente, houve adição de dióxido de titânio coloidal. Houve somente a síntese com o dióxido de titânio que obteve melhores resultados quanto a deposição das nanopartículas de prata na

síntese pelo método citrato. Assim podemos comparar os dois métodos de nanopartículas de prata/dióxido de titânio.

4.2.3 Nanocompósito de LDPE e LDPE/EVA

Os nanocompósitos foram preparados através de reometria de torque, utilizando um equipamento HAAKE, modelo Rheomix 600p, com rotores do tipo cam, na temperatura de 190°C e seguiram o esquema da figura 4.2. As quantidades das nanopartículas adicionadas nos nanocompósitos respeitaram as variações realizadas na síntese coloidal.

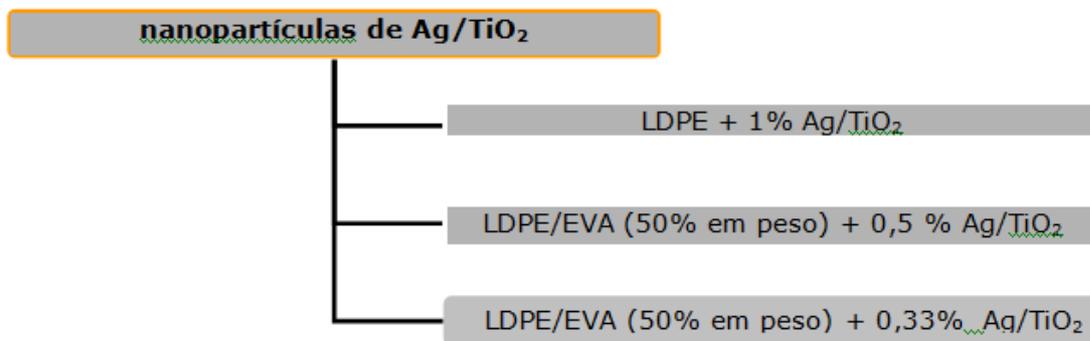


Figura 4.2- Esquema dos nanocompósitos processados no HAAKE.

4.3 Caracterização dos materiais utilizados

4.3.1 Caracterização das nanopartículas de prata e dióxido de titânio

- *Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)*

A caracterização morfológica das nanopartículas foi realizada através de microscopia eletrônica de transmissão (MEV) com análise da dispersão de

raiox dos elementos (EDX). As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um XL30 FEG PHILIPS. As amostras foram recobertas com ouro e tinta prata para dar contato elétrico e realizar as imagens necessárias. A análise foi realizada para averiguar o formato das nanopartículas de prata e suas respectivas porcentagens por EDX.

- Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X é um processo que ocorre em um feixe paralelo de radiação passa por uma fenda ou orifício. A difração corresponde à mudança de direção de uma onda por centros de espalhamento cujos espaçamentos são aproximadamente do mesmo tamanho do comprimento de onda da radiação. Considerando que cristais apresentam um reticulado ordenado com espaçamentos conhecidos d_{hkl} entre os planos de átomos (hkl), é possível a ocorrência de difração nestes planos cristalinos desde que o comprimento de onda da radiação seja da ordem de 0,1nm. Desta forma é possível a caracterização da estrutura cristalina de um material através da difração de raios X. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro SIEMENS D5005 utilizando a radiação K_{α} do cobre, varrendo a amostra de 5 a 90 °C, num passo de 2 ° C por minuto. A análise foi realizada para constatar as duas formas cristalinas presentes nas nanopartículas.

- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise foi feita pela empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Esta análise permite com muito mais precisão determinar a presença da prata metálica na superfície, pois utiliza a presença de ultra alto vácuo na análise.

- Método Rietveld

O método de Rietveld é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristais. Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado como uma ferramenta para a análise quantitativa de fases e tem sido extensivamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais e geologia. Com auxílio de um software EXPGUI, os difratogramas de raio-X sobre análise serão submetidos a esta ferramenta para averiguar a quantidade exata de formação de prata na superfície do dióxido de titânio.

4.3.2 Caracterização das amostras processadas

- Caracterização reológica

As características reológicas dos materiais foram determinadas visando avaliar o estado de dispersão e a influência das nanopartículas de Ag/TiO₂ na viscosidade da matriz. Caracterizou-se o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos através de medidas em reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, em regime dinâmico (oscilatório). Os testes foram realizados a 190 ° C usando geometria de placas paralelas, com diâmetro de placa de 25mm, distância entre as placas de 1mm e atmosfera inerte de nitrogênio. O módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') dos nanocompósitos foram avaliados em função da frequência na faixa de 0,01 a 100rad/s, a uma deformação constante de 1 % (região viscoelástica linear).

-Propriedades térmicas

O comportamento de fusão e a quantificação da cristalização foi realizada nos nanocompósitos através de ensaios de DSC, realizados em equipamento da TA Instruments modelo TA 268, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50ml/min. A razão de aquecimento empregada foi de 10°C /min na faixa de temperatura de 20 a 250 °C. Estas informações

são importantes para analisar a cristalinidade e o comportamento térmico do material depois da moldagem por injeção, a cristalinidade é importante para investigar a difusão dos íons prata através do polímero, pois somente a fração amorfa do polímero permite a difusão dos íons. Este conhecimento é necessário para determinação do conteúdo ótimo de nanopartícula de prata para se produzir compostos antimicrobiais. O grau de cristalinidade (X_c) da matriz de LDPE = $\Delta H_m / f_p \times \Delta H_m^0$, onde f_p é a fração mássica de PEBD na amostra e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do LDPE cristalino puro ($\Delta H_m^0 = 140\text{J/g}$).

-Microscopia de força atômica (AFM)

Os filmes de LDPE e LDPE/EVA foram caracterizados quanto as suas morfologias e rugosidades superficiais através de AFM, em modo contato intermitente (Tapping Mode) em um equipamento da Veeco Digital Instruments, modelo MMA FM-2. Uma sonda de silício foi utilizada com cantilever pontiagudo na forma de V e ponta de formato piramidal. As varreduras foram feitas em áreas de (10 μm X 10 μm), obtendo-se imagens topográficas das superfícies dos filmes.

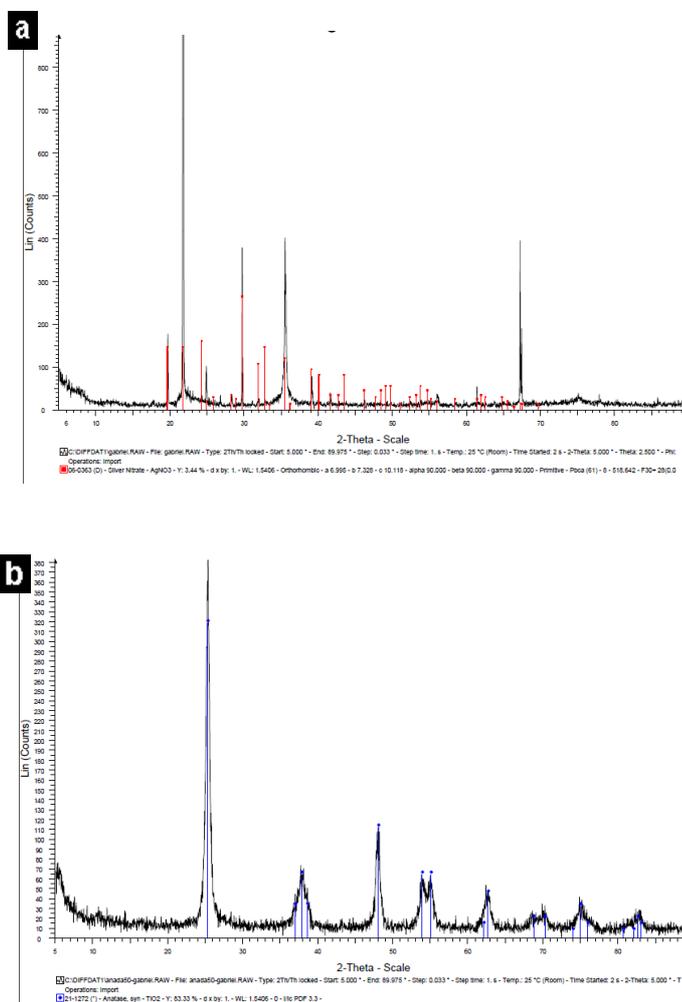
-Ensaio antimicrobial (JIS Z 2801)

A atividade antibacteriana é medida quantificando a sobrevivência das células bacterianas qual tem sido segurado em contato por 24 horas em 35 °C com a superfície que contém o agente antibacteriana. O efeito antibacteriana é medido comparando a sobrevivência da bactéria no material tratado com aquele alcançado no material não tratado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos materiais recebidos

O nitrato de prata e os 3 tipos de dióxidos de titânio por serem os materiais estruturais da presente dissertação, foram submetidos a análises de difração de raios-X para a caracterização da estrutura cristalina dos mesmos e estão ilustrados na figura 5.1.



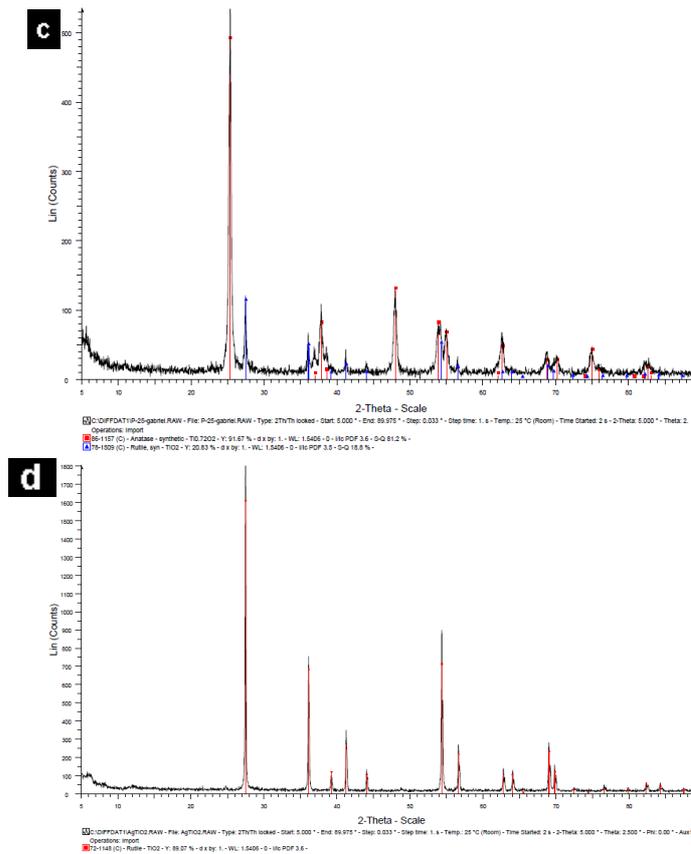


Figura 5.1- Difratometria de raios-x realizada nos materiais recebidos; a) nitrato de prata, b) dióxido de titânio anatase; c) dióxido de titânio P-25; d) dióxido de titânio rutilo.

5.2 Nanopartículas de Ag/TiO₂

5.2.1 Caracterização das nanopartículas obtidas

5.2.1.1 Efeito da calcinação nas nanopartículas de prata/titânio

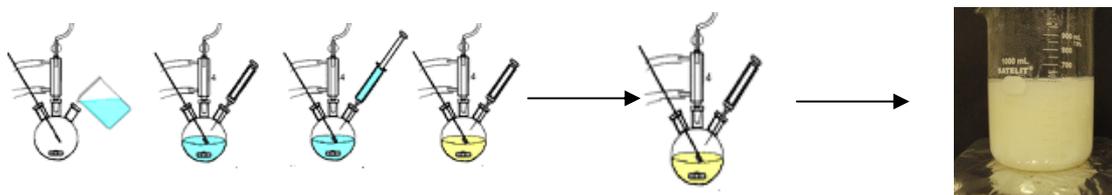
De modo a verificar o efeito da calcinação nas nanopartículas de prata na superfície do dióxido de titânio [66,67], foi testado duas diferentes formas de reação na formação das nanopartículas com o mesmo dióxido de titânio (rutilo) e numa mesma reação foram testados 2 tipos de dióxido de titânios (anatase e rutilo).

As duas reações realizadas no dióxido de titânio rutilo foram as seguintes ilustradas na tabela 5.1.

Tabela 5.1- Reações realizadas no dióxido de titânio rutilo.

Reações	1	2
AgNO₃	1X 10 ⁻² mol/l	1X 10 ⁻² mol/l
Citrato de sódio	3,6 X 10 ⁻² mol/l	3,6 X 10 ⁻² mol/l
TiO₂	4g	4g

A sequência da reação 2 seguiu os passos ilustrados na figura 5.2. A reação 1 obedeceu os passos 4-1-2-3 da figura 5.2.



Passo 1	Adição de nitrato de prata em água destilada
Passo 2	Aquecimento ate 100° C
Passo 3	Adição de Citrato de Sódio
Passo 4	Adição de titânio coloidal

Figura 5.2- Esquema dos passos das reações realizadas.

As amostras foram centrifugadas 1 dia depois da reação, o sobrenadante foi descartado e a parte sólida foi seca a 100°C em estufa. Após as amostras das reações 1 e 2 serem calcinadas na mufla por 2 horas a 500 °C as amostras apresentaram as seguintes imagens no MEV e difratogramas ilustradas respectivamente nas figuras 5.3 e 5.4.

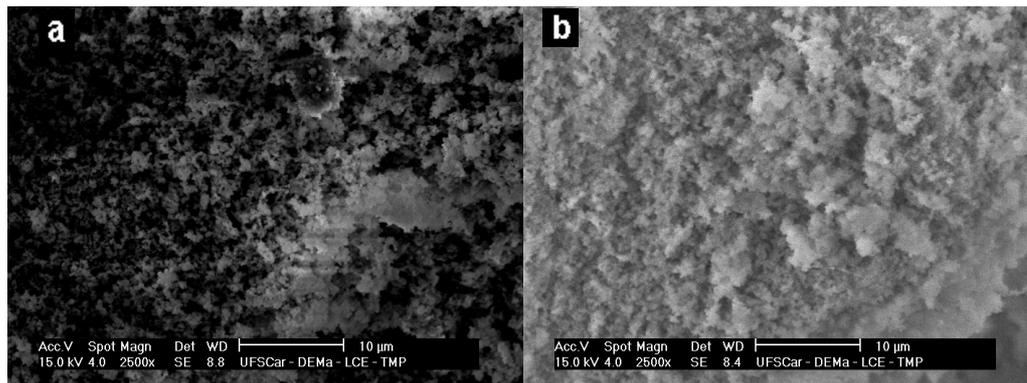


Figura 5.3- Imagens do MEV das reações, a) reação 1 e b) reação 2.

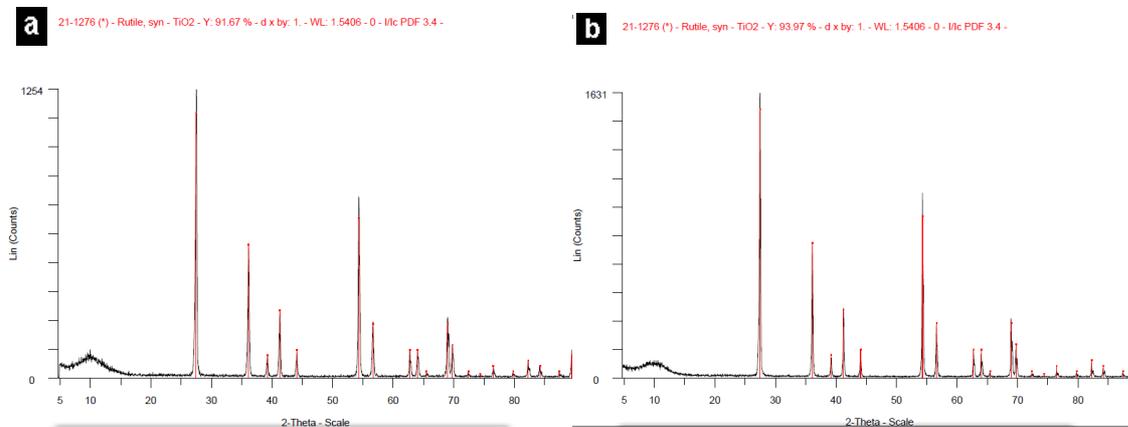


Figura 5.4- Difratometria de raios-X realizada nas amostras da a) reação 1 ; b) reação 2.

A difratometria de raios-X apresentou resultados insatisfatórios, pela falta das nanopartículas de prata na estrutura cristalina do dióxido de titânio. A explicação pode ser devido ao excesso de partículas de dióxido de titânio utilizado na reação e a necessidade de pelo menos 5 % de um material para este ser caracterizado pelo raios-X. No MEV obteve-se nas duas reações a mesma estrutura agregada característica do dióxido de titânio rutilo.

Na mesma reação 1 porém com diferentes quantidades de nitrato de prata foram avaliados dois diferentes tipos de dióxido de titânio (anatase e rutilo). A tabela 5.2 ilustra as reações realizadas.

Tabela 5.2- Reações realizadas no dióxido de titânio ; 3) anatase; 4) rutilo.

Reações	3	4
AgNO ₃	1X 10 ⁻² mol/l	2,5X 10 ⁻² mol/l
Citrato de sódio	3,6 X 10 ⁻² mol/l	3,6 X 10 ⁻² mol/l
TiO ₂	1g	4g

A figura 5.5 ilustra as análises de raios-X realizadas nas amostras da reação 3 e 4 respectivamente. Podemos notar a presença da prata metálica na figura 5.5a devido ao tipo de dióxido de titânio, pois o anatase não possui recobrimento superficial que possui o rutilo e/ou pela menor quantidade de dióxido de titânio adicionada.

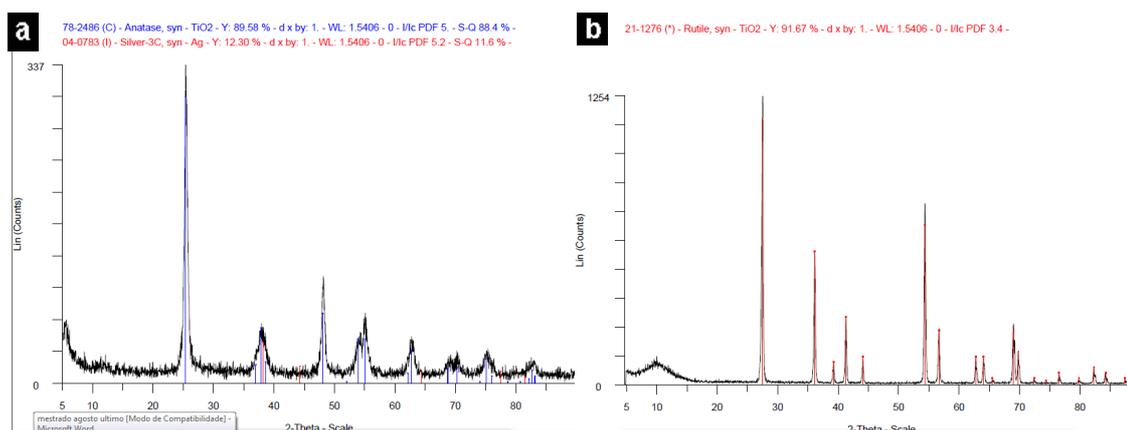


Figura 5.5- Difractometria de raios-X do dióxido de titânio; a)anatase e b)rutilo.

A figura 5.6 ilustra as imagens do Microscópio eletrônico de varredura da amostra da reação 3 com a presença de nanopartículas de prata. A figura 5.6b ilustra a análise de MEV feita embutindo o pó obtido da reação em uma resina epóxi. Os pontos brancos na figura 5.6b são as nanopartículas de prata sobre as nanopartículas de dióxido de titânio.

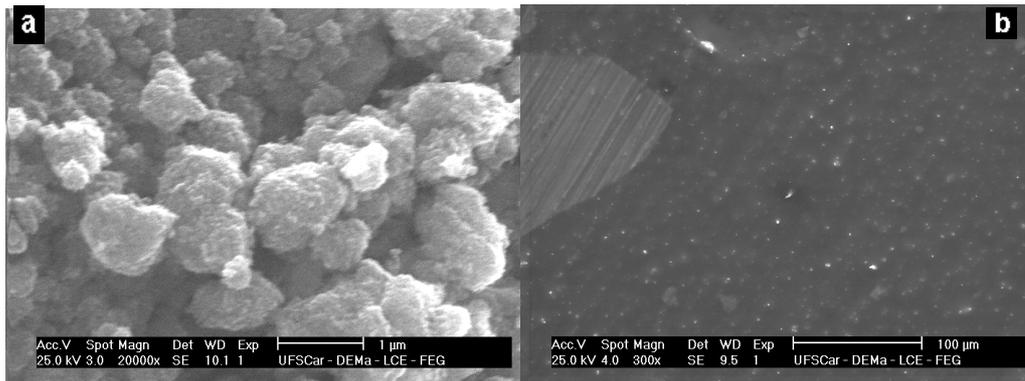


Figura 5.6- Imagens do MEV das reações, a) reação 3 e b) reação 3 embutida em resina epoxi.

Para realizar a comparação da amostra calcinada e não calcinada comparamos a reação 3 da tabela 5.2 com uma amostra com as mesmas quantidades porém sem calcinação. A tabela 5.3 ilustra tais reações e a figura 5.7 os difratogramas que foram submetidos a análise pelo método Rietveld.

Tabela 5.3- Reações realizadas no dióxido de titânio ; 5) anatase calcinada ; 6) anatase não calcinada.

Reações	5	6
AgNO₃	1X 10 ⁻² mol/l	1X 10 ⁻² mol/l
Citrato de sódio	3,6 X 10 ⁻² mol/l	3,6 X 10 ⁻² mol/l
TiO₂	1g	1g

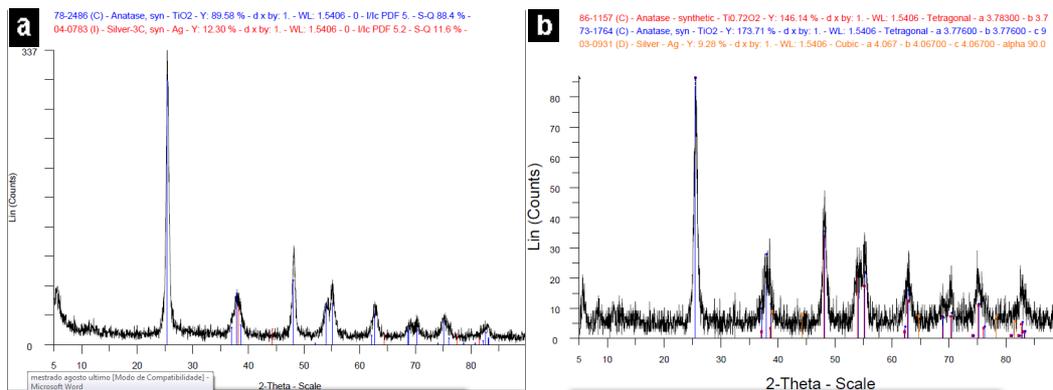


Figura 5.7- Difratometria de raios-X do dióxido de titânio; a)calcinada e b)não calcinada.

5.2.1.2 Análise estatística pelo Método Rietveld

Os difratogramas das figuras 5.5a e 5.7b foram submetidos a análise estatística de todos os pontos obtidos pelo raio-X usando o método Rietveld com auxílio do software EXPGUI e apresentou as seguintes porcentagens ilustradas na tabela 5.4.

Tabela 5.4- Porcentagem de prata no dióxido de titânio anatase.

	Porcentagem de Ag (prata)	Porcentagem de dióxido de titânio (anatase)
Amostra calcinada	2,165%	97,835%
Amostra não calcinada	2,023%	97,977%

Assim podemos constatar que a calcinação foi benéfica pois houve uma maior transformação da Ag^+ em Ag^0 .

5.2.1.3 Efeito da calcinação na deposição das nanopartículas de prata

De modo a verificar o depósito das nanopartículas na superfície das amostras calcinadas e não calcinadas, são comparadas as imagens da reação 3 ilustrada na tabela 5.2 com as imagens da reação 2, que utiliza ao invés do dióxido de titânio anatase utiliza o dióxido de titânio P-25. A tabela 5.5 ilustra as reações realizadas.

Tabela 5.5- Reações realizadas no dióxido de titânio ; 1) anatase calcinada ; 2) P-25 não calcinado.

Reações	1	2
$AgNO_3$	$2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$	$2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
Citrato de sódio	$3,6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$	$3,6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
TiO_2	1g	1g

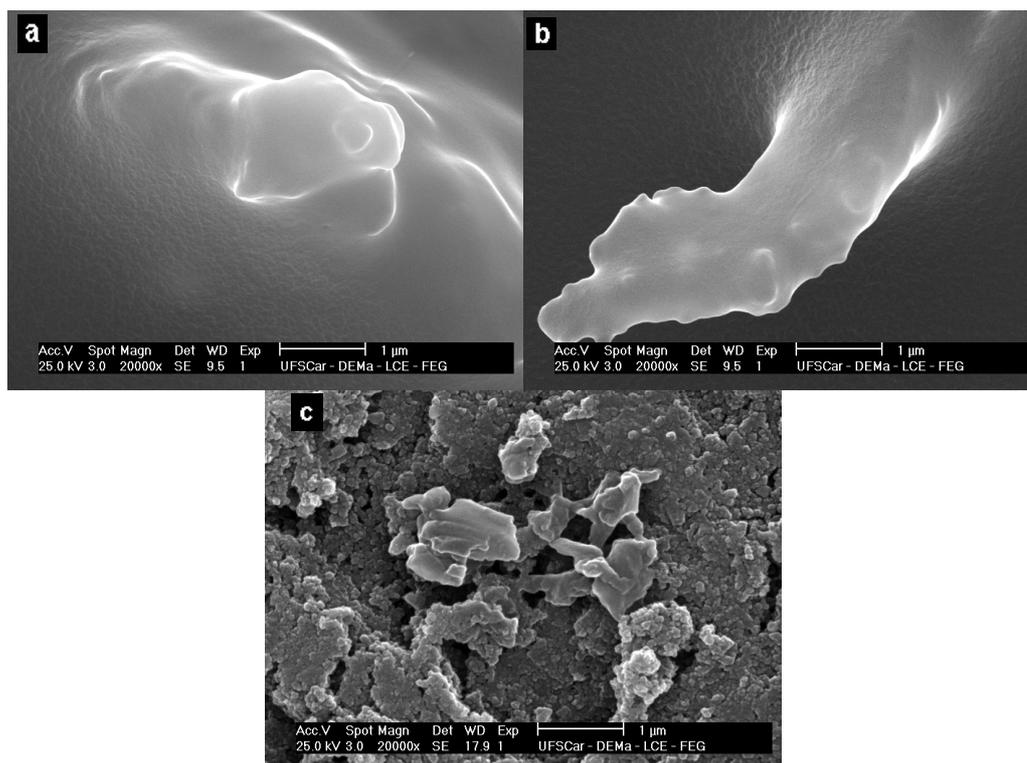


Figura 5.8- Imagens de MEV; a e b) reação 1; c) reação 2.

Pode-se concluir pelas figuras 5.8a e 5.8b que a temperatura ocasionou a aglomeração das nanopartículas de prata gerando uma maior porcentagem de nanopartículas de prata como visto na discussão do item anterior, porém, resultando em partículas de prata na forma micrométrica. Na figura 5.8c podemos ver as nanopartículas de prata de tamanhos menores sobre a superfície do dióxido de titânio.

5.2.2 Diferenças entre a deposição das nanopartículas nos tipos de dióxidos de titânios

De modo a comparar a deposição nos 3 tipos de dióxido de titânio analisaremos primeiro os difratogramas de raios-X e depois as reações e imagens de MEV dos melhores resultados quanto a deposição.

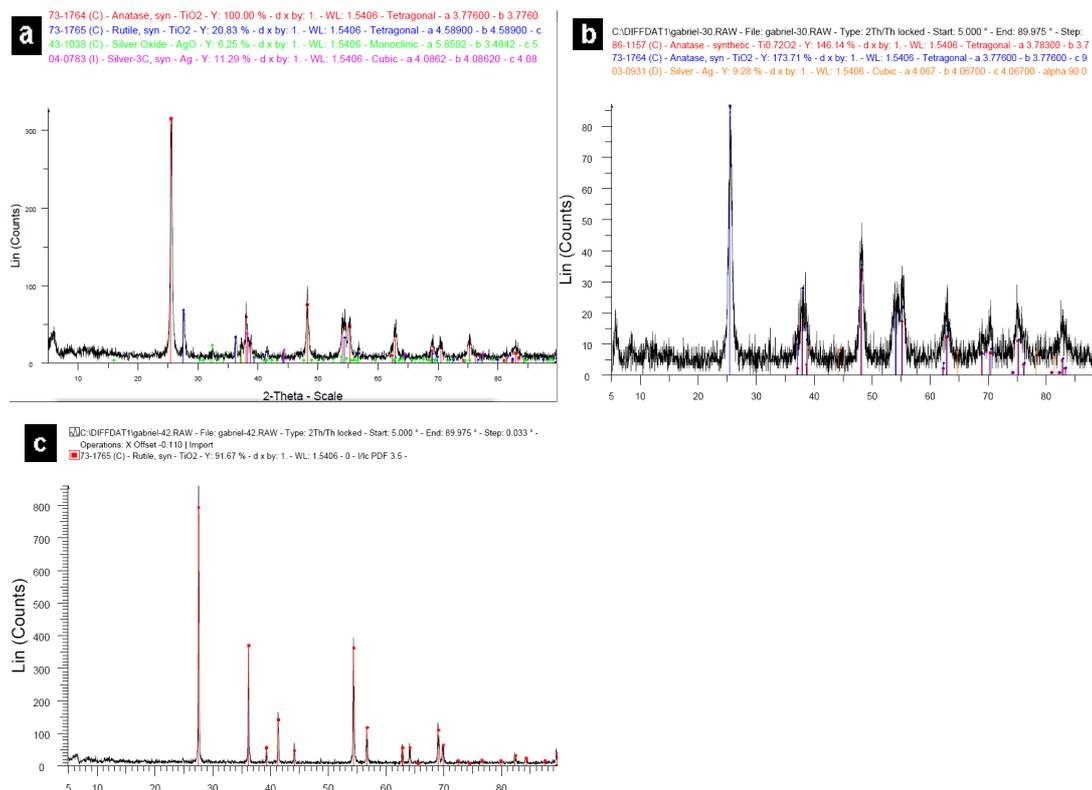


Figura 5.9– Difratomia de raios –X das amostras das reações a) p-25; b) anatase; c) rutilo.

Pelos difratogramas analisados da figura 5.9, apesar da tentativa no ajuste da reação 3 para as 4g de dióxido de titânio, as nanopartículas de prata não foram depositadas na superfície do dióxido de titânio rutilo, e a partir desta análise foi descartado as tentativas futuras de deposição nas partículas de dióxido de titânio rutilo. A tabela 5.6 ilustra as reações entre os 3 diferentes tipos de dióxido de titânio.

Tabela 5.6- Reações realizadas nos dióxidos de titânios; 1) P-25; 2) anatase; 3) rutilo.

Reações	1	2	3
AgNO ₃	2,5X 10 ⁻² mol/l	2,5X 10 ⁻² mol/l	1,35 X 10 ⁻² mol/l
Citrato de sódio	3,6 X 10 ⁻² mol/l	3,6 X 10 ⁻² mol/l	4,9 X 10 ⁻² mol/l
TiO ₂	1g	1g	4g

As imagens de MEV na figura 5.10 ilustram as deposições nas reações 1 e 2 sendo respectivamente, nas nanopartículas de P-25 e anatase. Pode-se

observar com a mesma resolução o depósito das nanopartículas de prata nas nanopartículas de anatase e P-25 e a diferença morfológica das nanopartículas de P-25 e anatase. A confirmação do depósito das nanopartículas de prata está ilustrado na imagem 5.10c e pela microanálise do MEV pontual realizada na nanopartícula de prata ilustrada na tabela 5.7. Deve-se ressaltar a alta quantidade pontual de prata detectada.

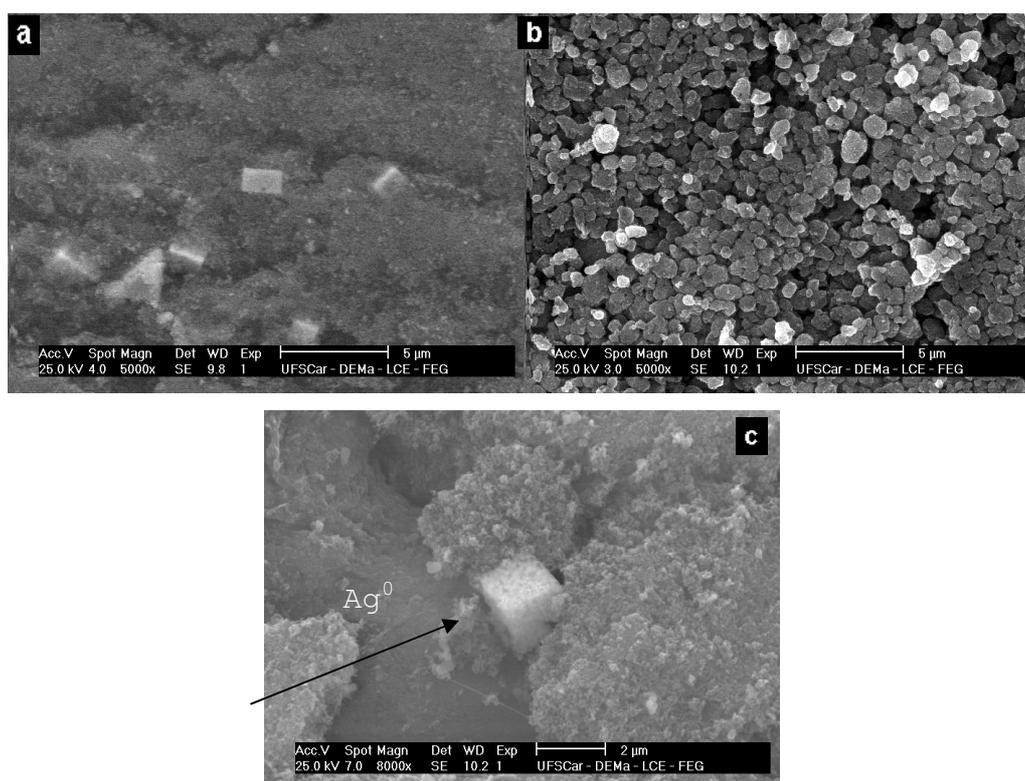


Figura 5.10- Imagens de MEV feitas na amostra da reação; a, c) reação 1; b) reação 2.

Com auxílio de um software analisador de imagens (IMAGE J), pode-se traçar os gráficos da distribuição das nanopartículas de prata formadas na síntese coloidal com os dióxidos de titânio P-25 e anatase. Na figura 5.10a e 5.11a pode-se observar que as nanopartículas de prata formadas se apresentam em diferentes formatos, triangulares, quadradas e com tamanho médio entre 1000nm e 1250nm. De modo a comparar com o dióxido de titânio anatase foi traçado a distribuição para o dióxido de titânio anatase e o resultado apresentou resultados muito bons com tamanhos de partículas na faixa de 200nm, os gráficos comparativos estão ilustrados na figura 5.11.

Tabela 5.7- Microanálise pontual detectando a nanopartícula de prata.

Elmt	Spect. Type	Inten. Corrn.	Std Corrn.	Elemt %	Sigma %	Atom. %
O K	ED	0.242	0.48	20.19	0.54	53.09
Al K	ED	0.664	0.71	0.00*	0.04	0.00*
Si K	ED	0.788	0.77	0.26	0.03	0.39
Cl K	ED	0.927	0.80	0.99	0.04	1.17
Ti K	ED	0.796	0.86	30.12	0.23	26.45
Ag L	ED	0.936	0.78	48.45	0.36	18.90
Total				100.00		100.00

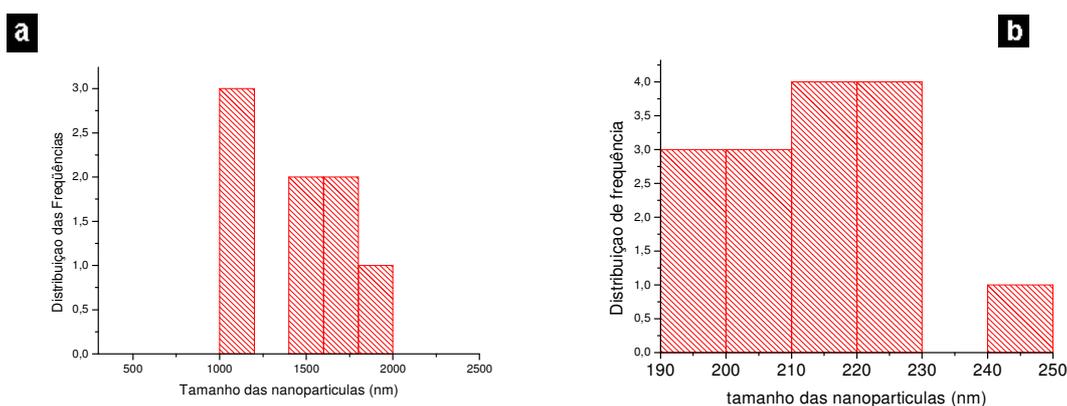


Figura 5.11- a) Distribuição do tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio P-25, b) Distribuição do tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio anatase.

5.2.2.1 Análise estatística pelo Método Rietveld

Os difratogramas das figuras 5.9a e 5.9b foram submetidos a análise estatística de todos os pontos obtidos pelo raio-X usando o método Rietveld com auxílio do software EXPGUI e apresentou as seguintes porcentagens ilustradas na tabela 5.8.

Tabela 5.8- Porcentagem de prata nos dióxido de titânios P-25 e anatase.

	Porcentagem de Ag (prata)	Porcentagem de dióxido de titânio (anatase)	Porcentagem de dióxido de titânio (rutilo)	Óxido de prata
Amostra P-25	2,7369%	80,313%	16,369%	0,5811%
Amostra anatase	2,0232%	97,977%	-----	-----

Comparando os resultados do depósito nas nanopartículas de P-25 e anatase, pode-se concluir que os maiores resultados de prata na superfície da amostra de P-25 é devido ao maior tamanho das nanopartículas e seu número reduzido pois quanto maior o tamanho da nanopartícula mais prata será detectada superficialmente. A detecção do óxido de prata se deve a reação de obtenção das nanopartículas ocorrer na presença de oxigênio e a possibilidade da formação do óxido de prata.

5.2.2.2 A influência do surfactante na síntese coloidal

A síntese coloidal de nanopartículas de Ag/ TiO₂ envolve a presença de um agente redutor, ou seja, a presença de um grupo capaz de fornecer elétrons aos cátions de prata presentes na solução (Ag⁺) e transformá-los em Ag⁰. A adição rápida do redutor na solução de nitrato de prata forma um grande número de núcleos de nanopartículas simultaneamente, ocasionando uma queda rápida na concentração dos cátions metálicos, abaixo da linha de formação de novos núcleos. Logo após este primeiro estágio, nenhum núcleo novo é formado e os cátions restantes na solução são consumidos no crescimento das partículas. Quando a concentração de pequenas partículas coloidais é alta, existe uma tendência a se chocarem e formam partículas maiores, segundo um mecanismo chamado *de Ostwald Ripening*, conforme é

ilustrado na figura 5.12 ⁽⁶⁸⁾. Para controlar esta aglomeração utiliza-se surfactante e agentes moderadores da reação na síntese coloidal.

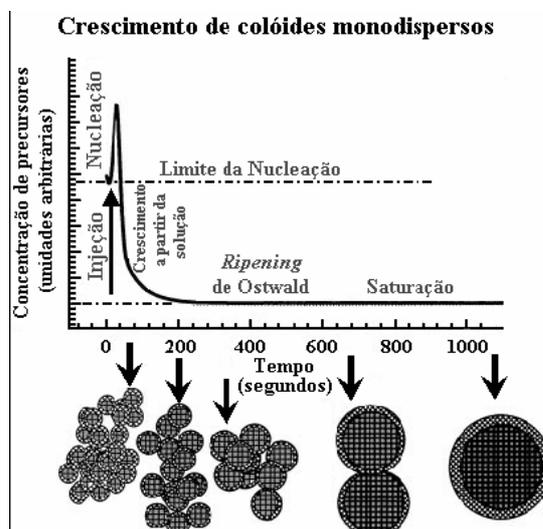


Figura 5.12- Formação de núcleos e crescimento posterior das nanopartículas. ⁽⁶⁸⁾

Como o trabalho visa aplicação antimicrobial em matrizes poliméricas e o anatase possui alto efeito fotocatalítico sobre efeito da luz UV, presente na luz solar, uma pequena quantidade de absorção da luz solar poderá gerar os radicais hidroxilas que podem atacar os grupos terciários da matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE). Portanto, a dissertação neste momento optará por variações na síntese coloidal utilizando o dióxido de titânio P-25, pois este possui menos anatase em sua formulação (70%).

De modo a verificar a influência do surfactante na reação de síntese coloidal. Foram realizadas as seguintes reações ilustradas na tabela 5.9. As nanopartículas foram caracterizadas por difratometria de raios-X e por imagens de MEV, a reação 2 e 3 foram analisadas por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para averiguar realmente a prata metálica. A reação 1 é a mesma reação 1 da tabela 5.6.

Tabela 5.9- Reações realizadas no dióxido de titânio P-25; 1)sem PVP; 2) com PVP; 3) com PVP e menos TiO₂.

Reações	1	2	3
AgNO ₃	2,5 X 10 ⁻² mol/l	2,5 X 10 ⁻² mol/l	2,5 X 10 ⁻² mol/l
PVP	-----	3,75 X 10 ⁻³ mol/l	3,75 X 10 ⁻³ mol/l
Citrato de Sódio	3,6X 10 ⁻² mol/l	4,4 X 10 ⁻² mol/l	4,4 X 10 ⁻² mol/l
TiO ₂	1g	1g	0,2g

A reação 1 apresentou a seguinte imagem , distribuição das nanopartículas e difratograma de raios-X ilustrado na figura 5.13.

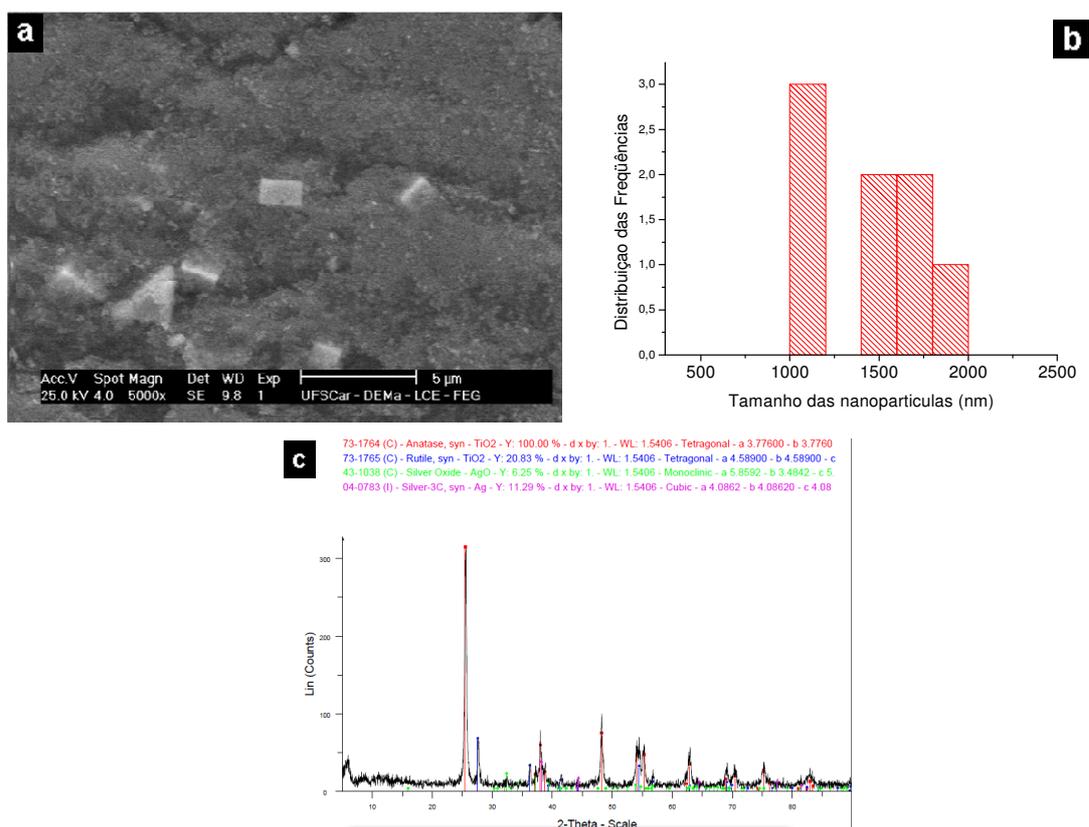


Figura 5.13- a) nanopartículas de prata sobre o dióxido de titânio, b) distribuição do tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio, c) Difratograma de raios-X da reação 1.

A amostra da reação 2 foi sintetizada na presença do PVP (Polivinil pirrolidona) como surfactante e apresentou as seguintes imagens ilustradas na figura 5.14.

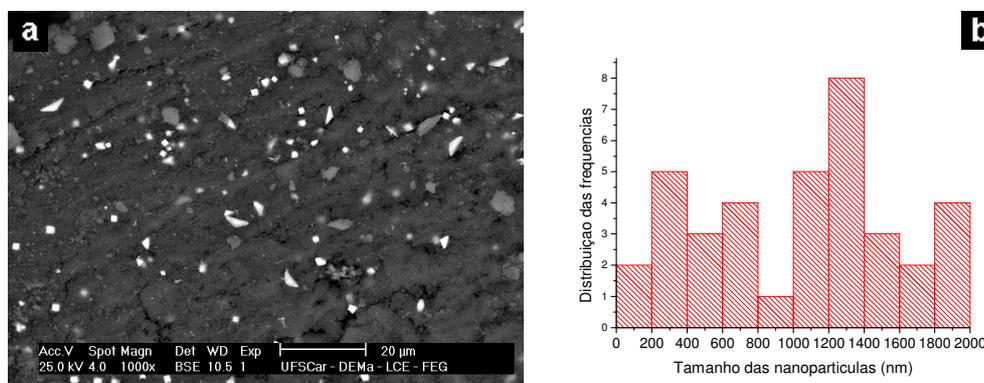


Figura 5.14- Nanopartículas de prata sobre o dióxido de titânio, b) distribuição do tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio.

Com auxílio de um software analisador de imagens (IMAGEJ), pode-se traçar os gráficos da distribuição das nanopartículas de prata formadas. A figura 5.14a ilustram as nanopartículas de prata e as mesmas se apresentam em diferentes formatos, triangulares, quadradas e com tamanho médio variando numa ampla distribuição, apresentando maiores frequências entre 200 e 400nm e entre 1200 e 1400 nm conforme figura 5.14b.

A presença do surfactante PVP se mostrou eficaz na formação de nanopartículas de prata. A figura 5.15a ilustra a análise de raio-X feita na amostra da reação 2. A figura 5.15b apresenta a presença das nanopartículas de prata no dióxido de titânio por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os picos encontrados a 368.1ev e 373.9ev confirmam a presença da prata na forma de Ag^0 .

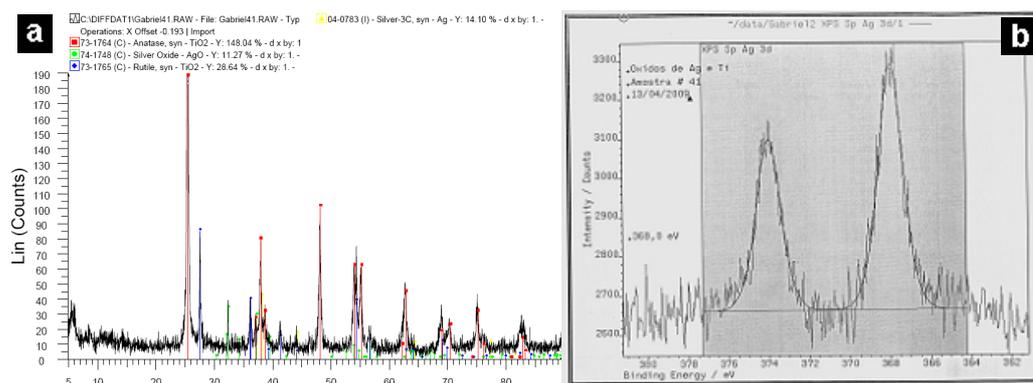


Figura 5.15- Difratomia de raios-X feita na amostra da reação 2; b) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X feita na amostra da reação 2.

A amostra da reação 3 foi sintetizada na presença do PVP como surfactante e menos dióxido de titânio na solução e apresentou as seguintes imagens ilustradas na figura 5.16.

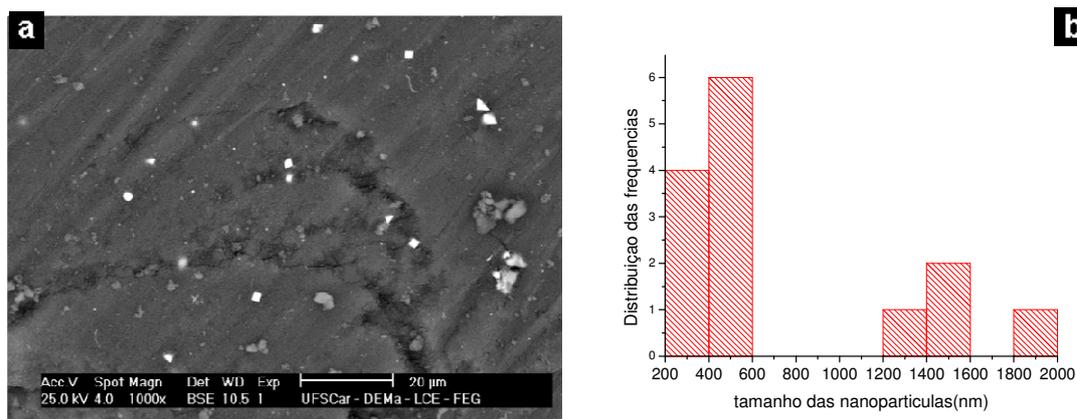


Figura 5.16-a) nanopartículas de prata-titânio, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio.

Pode se observar na figura 5.16b a formação de nanopartículas de menores tamanhos do que nas reações anteriores deslocando a distribuição das nanopartículas para valores menores. A figura 5.17a ilustra a análise de raio X feita na amostra da reação 3 e a figura 5.17b a análise de XPS feita na amostra da reação 3, a amostra apresentou os mesmos picos característicos da prata metálica em 368,1 eV e 373,9 eV.

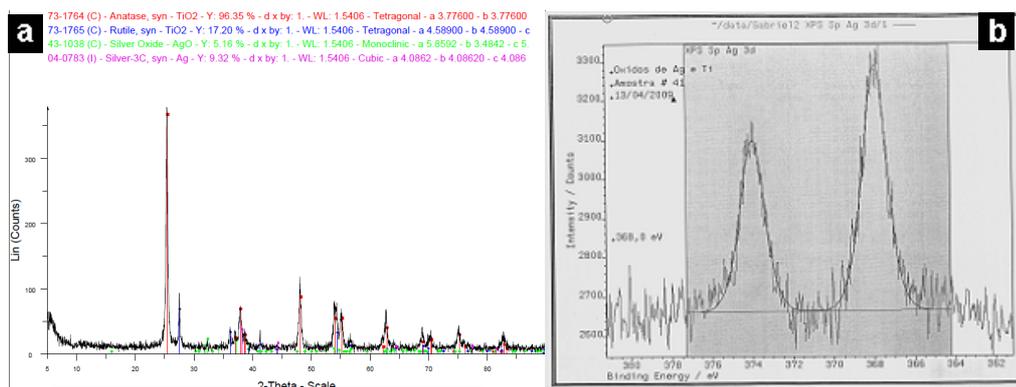


Figura 5.17- a) Difratometria de raios-X feita na amostra da reação 3 ; b) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X feita na amostra da reação 3.

5.2.2.3 Análise estatística pelo Método Rietveld

Serão comparados pela análise estatística de todos os pontos obtidos pelo raio-X usando o método Rietveld os difratogramas da figuras 5.9a com os difratogramas das figuras 5.15a e 5.17a. Com auxílio do software EXPGUI podemos visualizar as seguintes porcentagens ilustradas na tabela 5.10.

Tabela 5.10- Porcentagem de prata no dióxido de titânio P-25.

	Porcentagem de Ag (prata)	Porcentagem de dióxido de titânio (anatase)	Porcentagem de dióxido de titânio (rutilo)	Óxido de prata
Amostra sem PVP	2,7369%	80,313%	16,369%	0,5811%
Amostra com PVP	3,2616%	78,48%	18,258%	0,0004%
Amostra com PVP e menos TiO ₂	0,1098X 10 ⁻³ %	60,86%	38,353%	0,7866%

Comparando os dados da tabela 5.10 chegamos a conclusão que o PVP se mostrou muito eficaz em controlar a agregação e crescimento das

nanopartículas, no entanto, a quantidade de TiO_2 apresentou resultados inéditos na síntese coloidal pois uma maior adição de dióxido de titânio na solução acarreta uma maior quantidade de moléculas adicionadas. Assim, maiores quantidades de TiO_2 apresentaram maior quantidade de prata depositada na sua superfície e menores quantidades de TiO_2 apresentaram menores partículas depositadas na superfície provavelmente devido a uma menor área superficial em contato na síntese coloidal.

5.2.2.4 A influência da quantidade de citrato no meio reacional

De modo a verificar a influência do citrato no meio reacional iremos analisar a reação 3 da tabela 5.9 com uma reação semelhante porém diminuindo a quantidade de citrato de sódio, pois de acordo Pilai, Z.S[69] o aumento da concentração dos íons citrato na reação mantendo a quantidade de íons prata constante promove o crescimento das nanopartículas de prata e estes resultados contrastam com a redução pelo método citrato de nanopartículas de ouro onde o aumento da concentração de citrato leva a menores nanopartículas de ouro. As reações estão ilustradas na tabela 5.11.

Tabela 5.11- Reações realizadas no dióxido de titânio P-25 variando a quantidade de citrato de sódio.

Reações	1	2
AgNO_3	$2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$	$2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
PVP	$3,75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$	$3,75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
Citrato de Sódio	$4,4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$	$2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
TiO_2	0,2g	0,2g

Serão analisados as imagens de MEV das reações 1 e 2, a reação 1 da tabela 5.11 é a mesma reação 3 da tabela 5.9. As imagens de MEV das reações 1 e 2 estão ilustradas na figura 5.18.

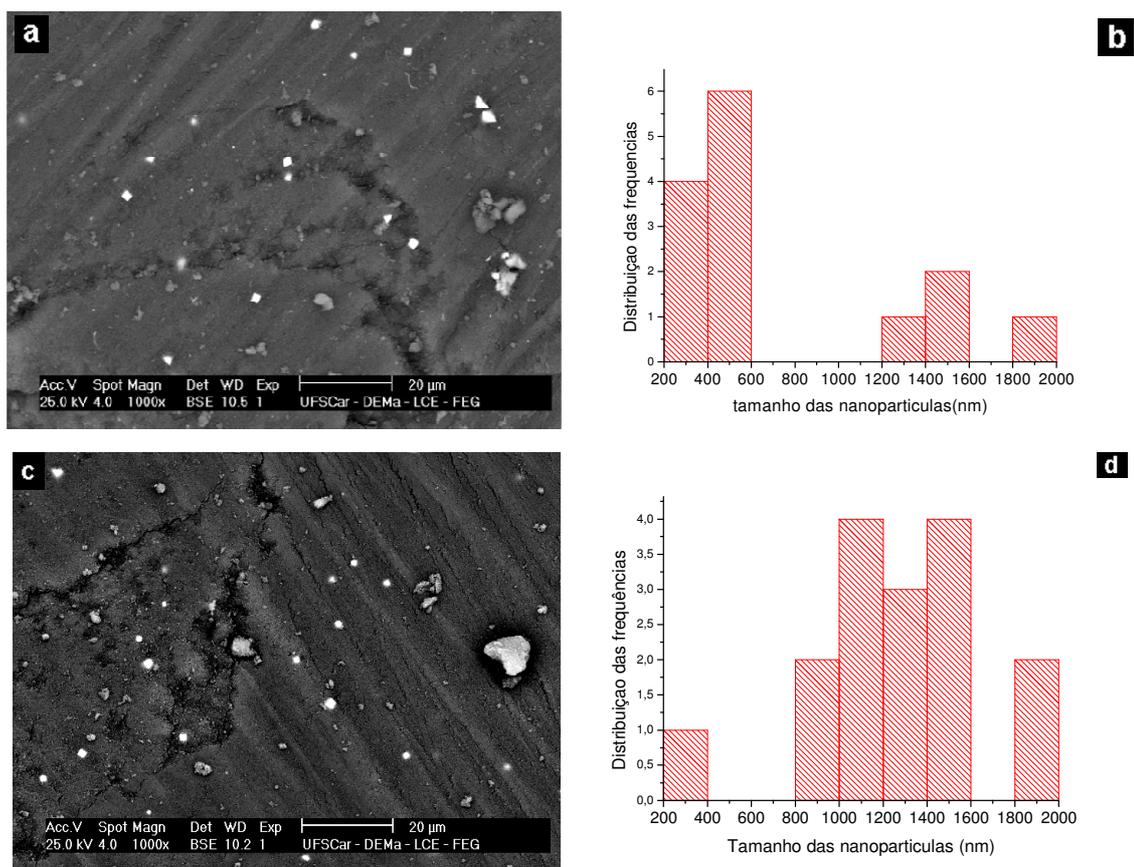


Figura 5.18- a) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 1, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio analisadas da reação 1, c) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 2, d) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio analisadas da reação 2.

Com auxílio do software Image J, pode-se concluir que a diminuição excessiva da quantidade de citrato de sódio ao invés de diminuir o tamanho das nanopartículas causou um aumento médio das nanopartículas de 750nm para em torno de 1300nm. Deve-se ressaltar que houve dificuldades na reação 2 constatado pelo tempo das reações. A reação 1 demorou 9 minutos enquanto a reação 2 demorou 17 minutos. Este tempo excessivo devido a falta de citrato de sódio para estabilizar as partículas de prata forneceu energia para o crescimento das nanopartículas. Assim existe uma quantidade ideal de citrato de sódio para complexar e estabilizar as partículas de prata no meio reacional e a falta desta quantidade ocasiona o crescimento das nanopartículas.

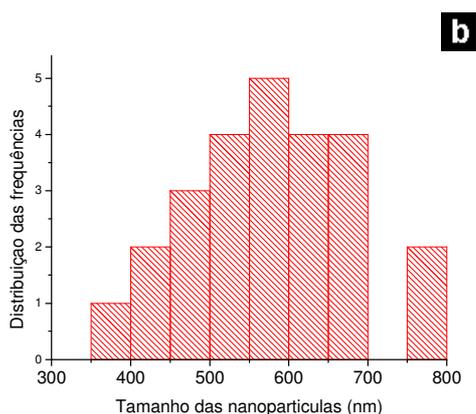
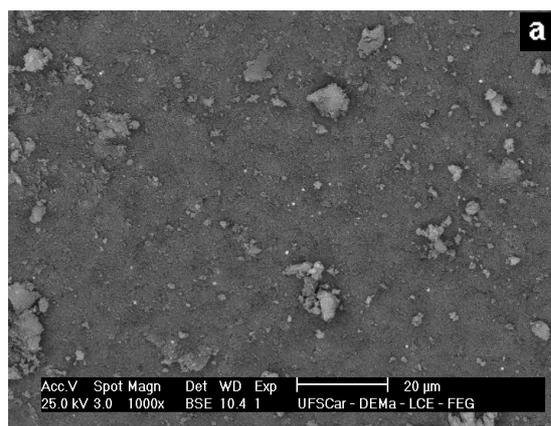
5.2.2.5 A influência do agente moderador de reação no meio reacional

De modo a verificar a influência do agente moderador de reação no meio reacional no tamanho das nanopartículas, foi verificada a adição de amônia juntamente com o surfactante (PVP) na síntese coloidal. As reações são as seguintes ilustradas na tabela 5.12.

Tabela 5.12- Reações realizadas no dióxido de titânio P-25 ; 1) sem amônia e 2) com amônia como agente moderador da reação.

Reações	1	2
AgNO ₃	2,5 X 10 ⁻² mol/l	2,5 X 10 ⁻² mol/l
PVP	5 X 10 ⁻² mol/l	5 X 10 ⁻² mol/l
Citrato de Sódio	4 X 10 ⁻² mol/l	4X 10 ⁻² mol/l
Amônia	-----	10mmol
TiO ₂	0,4g	0,4g

Serão analisados as imagens de MEV das reações 1 e 2 e os difratogramas de raios-X das respectivas reações. As imagens de MEV das reações 1 estão ilustradas na figura 5.19 e as imagens da reação 2 estão ilustradas na figura 5.20.



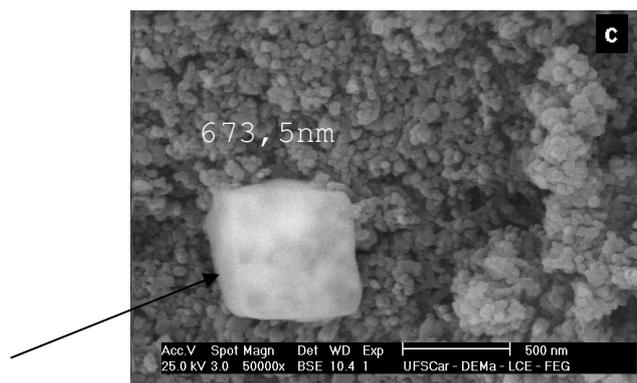


Figura 5.19- a) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 1, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio analisadas da reação 1, c) nanopartícula de prata oriunda da reação 1.

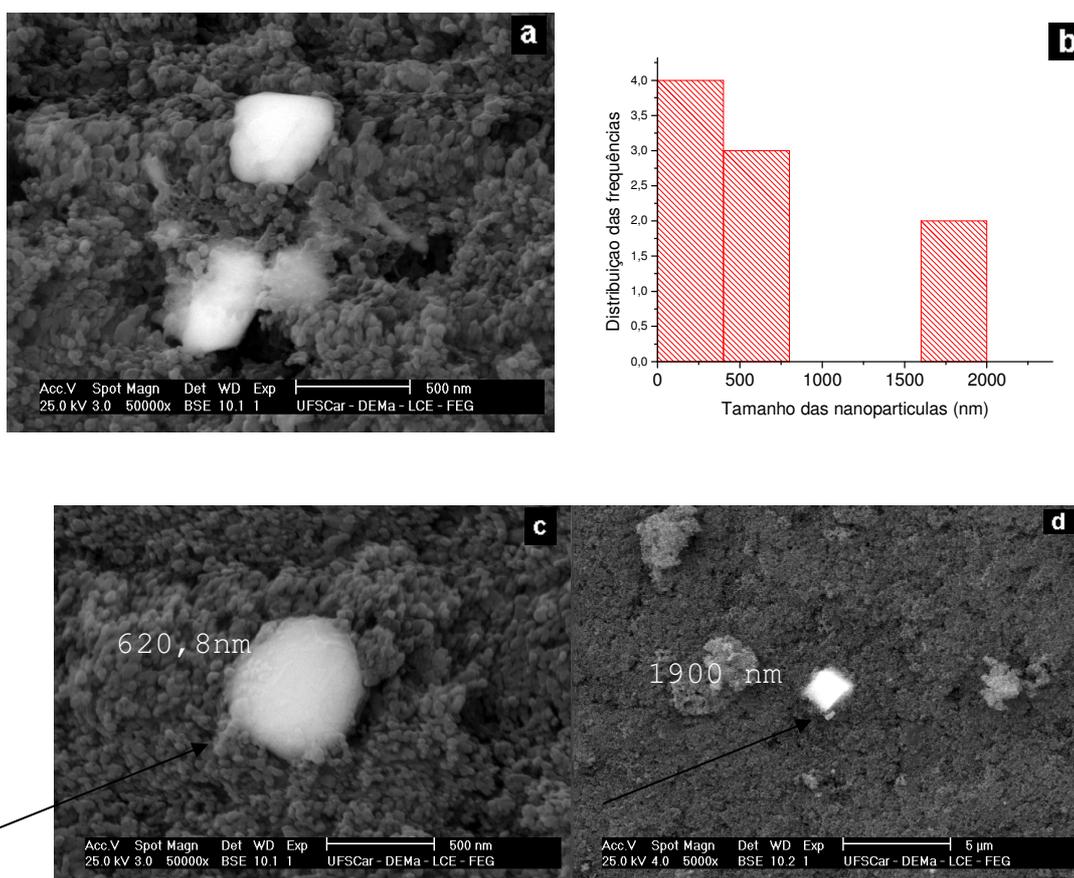


Figura 5.20- a) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 2, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio analisadas da reação 1, c,d) nanopartículas de prata oriunda da reação 2.

Os difratogramas de raios-X a serem analisados pelo método Rietveld estão ilustrados na figura 5.21.

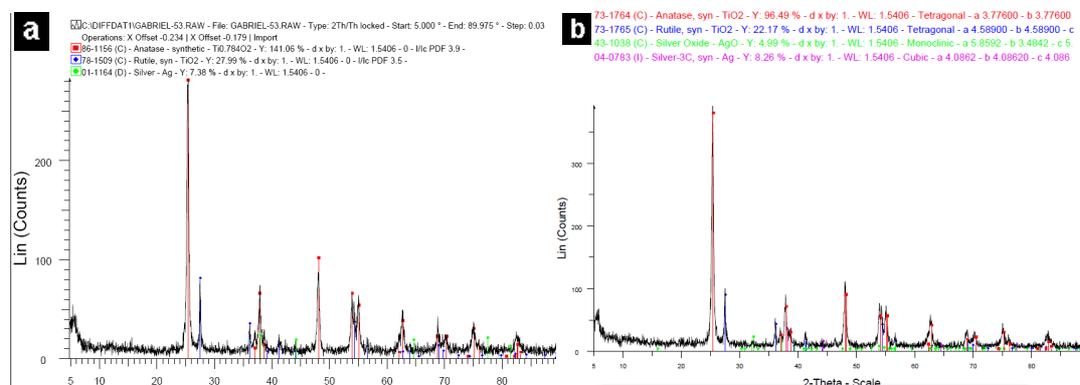


Figura 5.21 -Difratometria de raios –X das amostras das reações a) reação 1; b)reação 2.

5.2.2.6 Análise estatística pelo Método Rietveld

Serão comparados pela análise estatística de todos os pontos obtidos pelo raio-X usando o método Rietveld os difratogramas da figuras 5.21. Com auxílio do software EXPGUI podemos visualizar as seguintes porcentagens ilustradas na tabela 5.13.

Tabela 5.13- Porcentagem de prata no dióxido de titânio P-25.

	Porcentagem de Ag (prata)	Porcentagem de dióxido de titânio (anatase)	Porcentagem de dióxido de titânio (rutilo)	Óxido de prata
Amostra sem amônia	3,374%	79,177%	17,449%	-----
Amostra com amônia	1,1295%	61,505%	37,171%	0,19467%

Pela análise das imagens de MEV e dos difratogramas observou-se que a amônia atuou como moderador da reação e como agente estérico na superfície da partícula, impedindo o choque efetivo das partículas. Esta ação da amônia possibilitou controlar o fenômeno de crescimento de *Ripening de Ostwald*. No entanto, houve de fato o aparecimento de menores tamanhos de

nanopartículas e também maiores tamanhos de nanopartículas com a adição da amônia. Verificou-se também que o tempo de reação foi bem menor com a adição da amônia passando de 9 minutos para 21 minutos sem a adição de amônia.

A explicação é devido a amônia também ser um complexante das nanopartículas de prata, competindo com o citrato de sódio.

Com relação aos tempos das reações os resultados de menores tempo de reação é devido a adição da amônia também aumentar a pH da reação e nas regiões menos ácida, as carboxilas estão desprotonadas e ativas para reduzir os íons prata (I).[70]

Portanto, a ação conjunta de ambos (surfactante e agente moderador da reação) apresentaram piores resultados com relação ao tamanho das nanopartículas e menores quantidades de prata depositada na superfície do dióxido de titânio, provavelmente devido a competição entre a amônia e o citrato de sódio.

5.2.2.7 Comparação entre a síntese pelo método citrato e a síntese poliol

De modo a comparar as diferenças entre os métodos de síntese iremos analisar os cálculos feitos no difratograma de raios-X e as imagens de MEV de ambas as reações. A reação comparativa com o método poliol mantendo a quantidade fixa dos reagentes é a reação 1 da tabela 5.12. As reações são as seguintes ilustradas na tabela 5.14.

Tabela 5.14- Reações realizadas no dióxido de titânio P-25; 1)citrato de sódio, 2) poliol

Reações	1	2
AgNO ₃	2,5 X 10 ⁻² mol/l	2,5 X 10 ⁻² mol/l
PVP	5 X 10 ⁻² mol/l	5 X 10 ⁻² mol/l
Citrato de Sódio	4 X 10 ⁻² mol/l	-----
Etilenoglicol	-----	260ml
TiO ₂	0,4g	0,4g

Serão analisados as imagens de MEV das reações 1 e 2 e os difratogramas de raios-X das respectivas reações. As imagens de MEV das reações 1 estão ilustradas na figura 5.19 e as imagens da reação 2 estão ilustradas na figura 5.22. A figura 5.23 ilustra o difratograma da reação 2 contida na tabela 5.14.

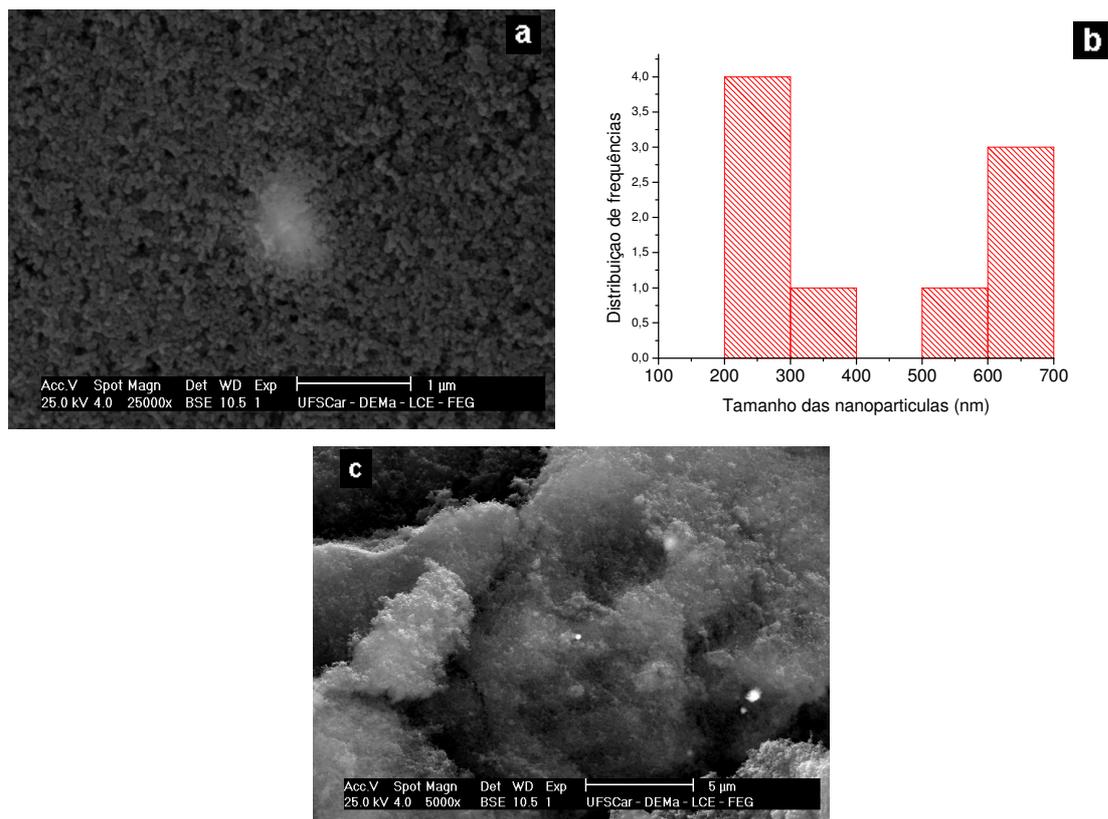


Figura 5.22- a,c) nanopartículas de prata-titânio analisadas da reação 2, b) distribuição de tamanho das nanopartículas de prata sobre nanopartículas de dióxido de titânio analisadas da reação 2.

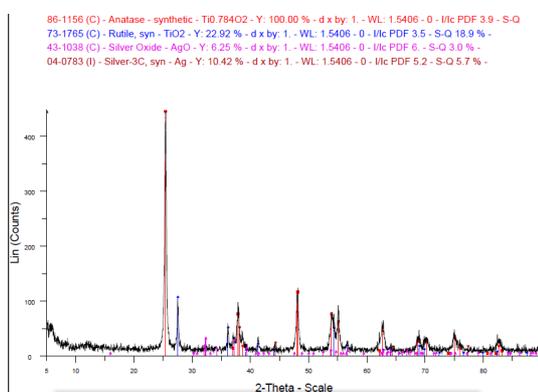


Figura 5.23- Difractometria de raios -X da amostra da reação 2.

5.2.2.8 Análise estatística pelo Método Rietveld

Serão comparados pela análise estatística de todos os pontos obtidos pelo raios-X usando o método Rietveld nos difratogramas da figuras 5.21a e da figura 5.23. Com auxílio do software EXPGUI podemos visualizar as seguintes porcentagens ilustradas na tabela 5.15.

Tabela 5.15- Porcentagem de prata no dióxido de titânio P-25

	Porcentagem de Ag (prata)	Porcentagem de dióxido de titânio (anatase)	Porcentagem de dióxido de titânio (rutilo)	Óxido de prata
Amostra polioliol	1,2464%	67,09%	29,382%	2,2817%
Amostra citrato	3,374%	79,177%	17,449%	-----

Podemos notar que a síntese polioliol gerou menores nanopartículas com uma distribuição média em torno de 400nm e a síntese com o método citrato gerou uma distribuição em torno de 570nm. Porém, a síntese pelo método citrato apesar de utilizar a mesma razão de nitrato de prata e a mesma quantidade de dióxido de titânio adicionada, utilizou menos quantidade de citrato de sódio do que o necessário, evidenciado pelo tempo de excesso de reação de 21 minutos, não sendo portanto foco de comparação pois houve tempo excessivo para o crescimento das nanopartículas de prata.

Como diferencial a síntese pelo método polioliol apresentou nanopartículas na superfície e também no seu interior como podemos visualizar na figura 5.22a, além do alto percentual de formação de óxido de prata característico da síntese polioliol pois é uma reação que envolve um álcool como agente redutor e possui grupos OH nas extremidades facilitando esta formação. Como resultado disto poucas imagens de nanopartículas de prata foram visualizadas na superfície.

5.3 Caracterização dos nanocompósitos

5.3.1 Reometria de torque

5.3.1.1 Processamento do nanocomposito de LDPE e LDPE/EVA com as nanoparticulas de dióxido de titânio

O processo de mistura da resina de LDPE e das blendas LDPE/EVA com as partículas/nanopartículas de dióxido de titânio (1%*m/m*) foram analisadas através da reometria de torque. Na figura 5.24 estão representadas as curvas de variação do torque em função do tempo de mistura na temperatura 190 °C.

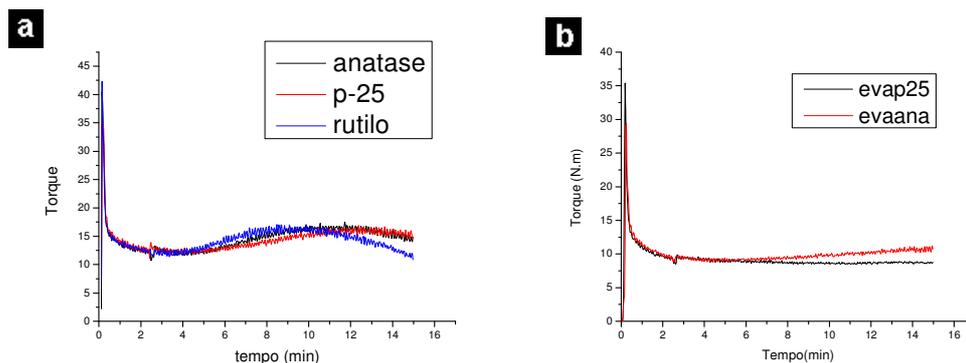


Figura 5.24- Variação do torque durante mistura a 190 °C para mistura; a) LDPE com 1 % de partículas/nanopartículas de dióxido de titânio (anatase, rutilo e P-25); b) LDPE/EVA com 1 % nanopartículas de dióxido de titânio (P-25 e anatase).

Podemos observar na figura 5.24a que o pico verificado em todas as curvas de torque em função do tempo está relacionado a fusão dos grânulos da resina por ação da temperatura e atrito. Como a taxa de cisalhamento média imposta durante o processamento é a mesma variando entre 10,6 e 157,7s⁻¹ espera-se uma mudança no torque relacionado a um aumento da viscosidade do material pela presença da carga inorgânica. No entanto, este aumento contínuo do torque durante a mistura, indica que ocorreram reações de

reticulação ou degradação na matriz polimérica. Com relação a figura 5.24b podemos claramente ver o papel do EVA, que por possuir um índice de fluidez maior que o do LDPE e por formar uma blenda compatível com o LDPE, há uma redução considerável do torque durante a mistura. Além disso, a presença de grupos polares do acetato de vinila no EVA interagem com o dióxido de titânio diminuindo a interação deste com a matriz polimérica, verificado pela diminuição do torque dos nanocompósitos durante a mistura.

5.3.1.2 Processamento do compósito de LDPE com as partículas de Ag/TiO₂

O processo de mistura dos compósitos foi analisado através da reometria de torque. Na figura 5.25 estão representadas as curvas de variação do torque em função do tempo de mistura na temperatura 190 °C.

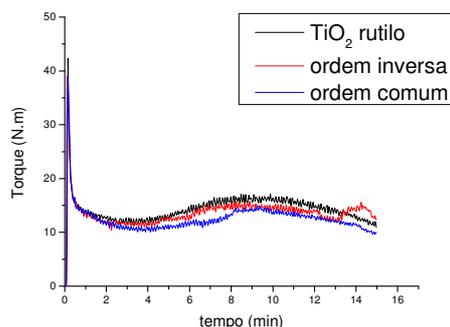


Figura 5.25- Variação do torque durante mistura a 190 °C para o LDPE com 1 % de partículas de prata/dióxido de titânio rutilo (ordem direta da reação e ordem inversa).

Com relação aos compósitos e nanocompósitos processados no reômetro misturou-se a resina e a alimentação das partículas na câmara de mistura. Assim o pico verificado em todas as curvas de torque em função do tempo está relacionado a fusão dos grânulos da resina por ação da temperatura e atrito. As curvas de variação de temperatura não estão mostradas; o aquecimento viscoso foi de aproximadamente 20° C para todas as composições realizadas no reômetro de torque.

Em geral o comportamento das curvas foram parecidos, verificando a presença de um estado de equilíbrio após 2 minutos de mistura. Podemos ver

além disso que as variações da ordem da síntese discutida na tabela 5.2 originou poucas variações no torque de acordo com a figura 5.25.

5.3.1.3 Efeito da calcinação nos nanocompósitos Ag/TiO₂

Para comparar a calcinação nos nanocompósitos foi verificado a adição das amostras calcinadas que já haviam sido caracterizadas na forma de nanopartículas na matriz polimérica.

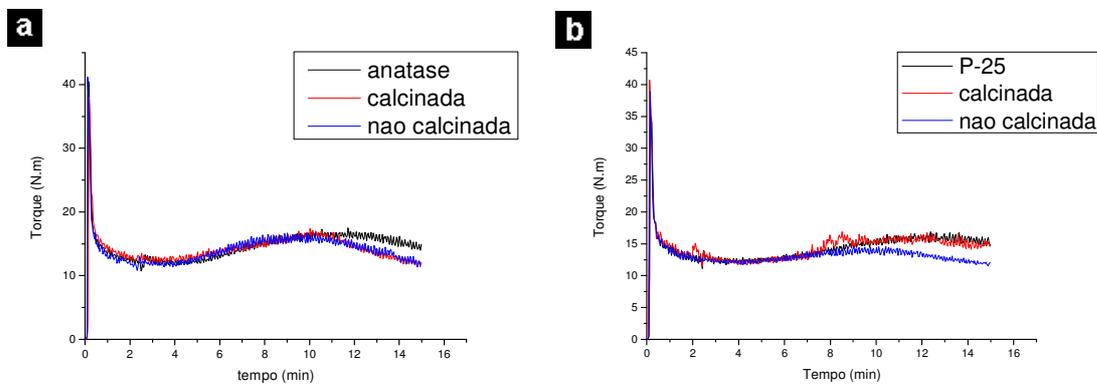


Figura 5.26- Variação do torque durante mistura a 190 °C para o LDPE com; a) 1 % de nanopartículas de prata/dióxido de titânio anatase calcinada e não calcinada; b) 1 % de nanopartículas de prata/dióxido de titânio P-25 calcinada e não calcinada.

As amostras calcinadas (1%*m/m*) de dióxido de titânio anatase e dióxido de titânio P-25 apresentaram comportamentos parecidos, no entanto a amostra de P-25 não calcinada apresentou menor interação com a matriz polimérica conforme figura 5.26b. Como a adição das nanopartículas de prata/dióxido de titânio calcinadas resultou numa ampla variação de cor na matriz polimérica, os estudos posteriores com nanopartículas de prata/dióxido de titânio calcinadas foram descartadas por ser inviáveis para escala industrial.

5.3.1.4 Efeito da quantidade de prata depositada

Para comparar o efeito da prata depositada serão comparados a adição das amostras que já haviam sido caracterizadas e respectivamente ilustradas nas figuras 5.13a e 5.14a.

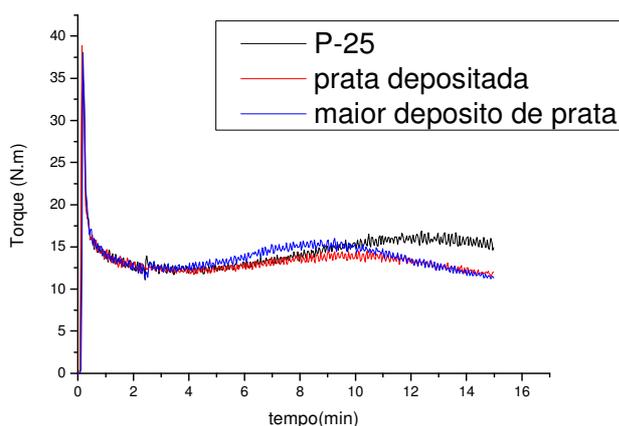


Figura 5.27- Variação do torque durante mistura a 190 °C para o LDPE com; 1 % de nanopartículas de prata/dióxido de titânio P-25 com nanopartículas de prata depositadas em menor e maior escala.

As amostras de dióxido de titânio P-25 (1%*m/m*) com nanopartículas de prata apresentaram poucas variações ilustradas na figura 5.27, no entanto, a amostra com maior incidência de prata apresentou maior interação com a matriz polimérica, não se sabendo se esta interação foi devido a reticulação ou degradação na matriz polimérica.

5.3.1.5 Efeito da adição da amônia e comparação da síntese citrato com a síntese polioliol

Para comparar a adição da amônia na síntese coloidal e averiguar as diferenças na síntese pelo método citrato e polioliol serão analisadas a adição das amostras que já haviam sido caracterizadas e respectivamente ilustradas nas figuras 5.20 e 5.22 agora numa matriz de LDPE/EVA com a porcentagem

de 0,5%*m/m* pois havia a probabilidade das amostras serem analisados no ensaio antimicrobial.

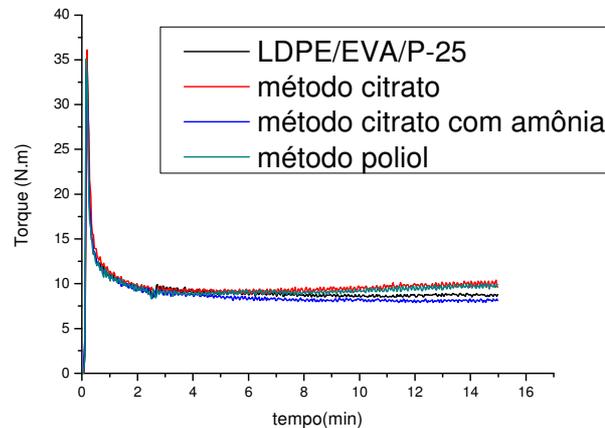


Figura 5.28- Variação do torque durante mistura a 190 °C para o LDPE/EVA com 0,5% de nanopartículas de prata/dióxido de titânio P-25 (método citrato, método citrato com adição de amônia e método poliol).

As amostras de dióxido de titânio P-25 (0,5%*m/m*) com nanopartículas de prata sintetizadas na presença de amônia e as nanopartículas obtidas pelo método poliol apresentaram poucas variações ilustradas na figura 5.28 com uma ligeira diminuição do torque com o decorrer da mistura.

Portanto, as amostras que apresentaram de certa forma maiores valores de prata deposita ou porcentagem de prata no dióxido de titânio apresentaram maior interação com a matriz polimérica verificado pelo aumento do torque durante a mistura, não se sabendo a decorrência de tal aumento.

5.3.2 Reômetro Ares

5.3.2.1 Nanocompósito de LDPE e LDPE/EVA com as nanopartículas de dióxido de titânio

Visando-se avaliar o estado de dispersão e a influência da carga na viscosidade de matriz caracterizou-se o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos através de medidas em reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, em regime dinâmico (oscilatório). As análises

foram realizadas em sua maior parte nas blendas de LDPE/EVA pois serão as amostras analisadas no ensaio antimicrobial.

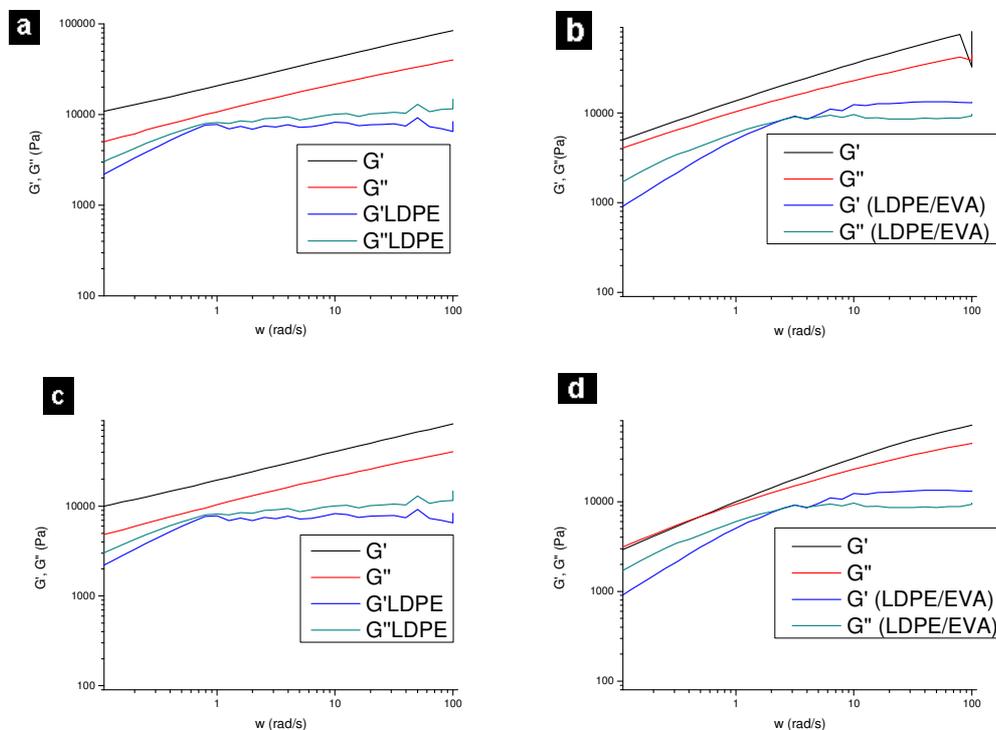


Figura 5.29- G' e G'' em função da freqüência para os sistemas; a) LDPE/Anatase (1% m/m); b)LDPE/EVA/Anatase (1% m/m); c) LDPE/P-25 (1% m/m); d) LDPE/ EVA /P-25 (1% m/m).

Podemos observar que há indícios de rede percolada nas matrizes de LDPE contendo o dióxido de titânio anatase e contendo o dióxido de titânio P-25 caracterizando o sistema como bem disperso e com as quantidades ideais de partículas como carga, a adição de 1% em massa de dióxido de titânio ocasionou uma aumento significativo no módulo G' do LDPE conforme comparação nas figuras 5.29a e 5.29c.

No sistema dióxido de titânio anatase/ EVA ilustrado na figura 5.29b podemos notar que com a alta freqüência há a saída de material entre as placas paralelas do reômetro por isso a caída do G' no final do intervalo de freqüência varrido pelo ensaio.

Com relação ao sistema dióxido de titânio P-25/EVA com as mesmas quantidades podemos notar um sistema parecido e constatar pelas análises

das figuras 5.29b e 5.29d que a presença do EVA ocasionou uma menor dispersão do sistema em ambos os casos evidenciado pela diminuição da inclinação de G' e G'' . A explicação é devido a blenda LDPE/EVA ser uma blenda imiscível porém compatível gerando um sistema com a presença de domínios de polímeros e com a presença de mais de 1 fase.

5.3.2.2 Nanocompósito de LDPE e LDPE/EVA com as nanopartículas de dióxido de titânio P-25

De modo a visualizar o comportamento reológico dos nanocompósitos de LDPE e LDPE/EVA em termos das quantidades estabelecidas na seção 4.2.3 e escolher os melhores resultados para o ensaio antimicrobial serão analisados os respectivos ensaios oscilatórios ilustrados na figura 5.30.

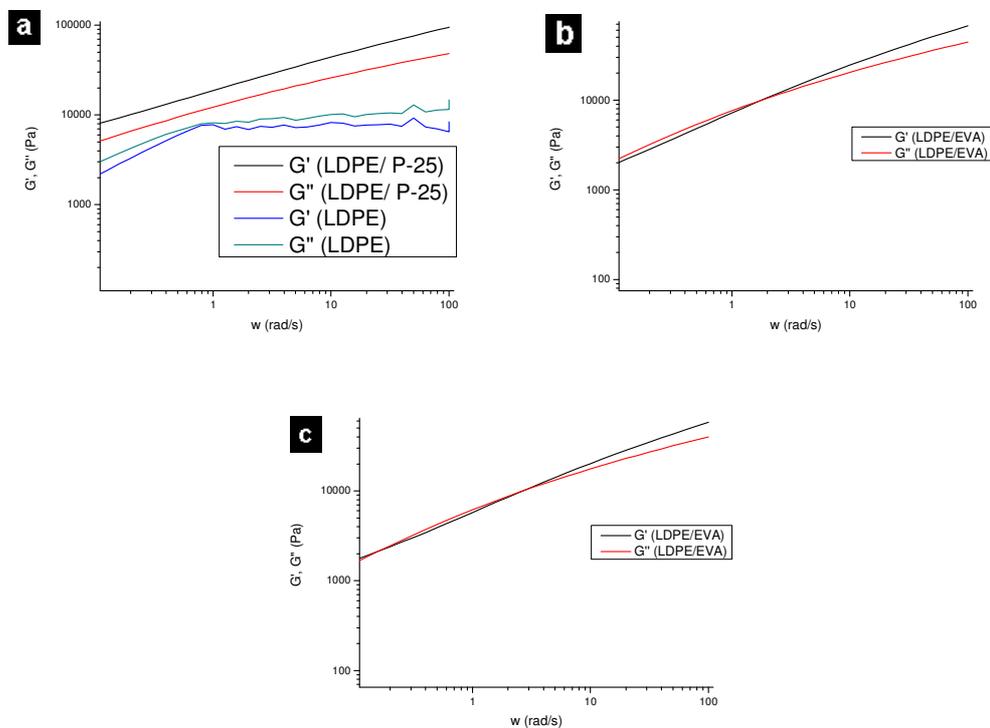


Figura 5.30- G' e G'' em função da frequência para os sistemas; a) LDPE/P-25 (1% m/m) e LDPE puro; b) LDPE/EVA/P-25 (0,5% m/m); c) LDPE/EVA/P-25 (0,33% m/m).

Podemos notar um sistema um pouco mais estável na figura 5.30b em relação a figura 5.30c, devido a uma maior quantidade de carga adicionada na blenda polimérica. Porém, como a inclinação das curvas é linearmente proporcional a tensão de cisalhamento, o comportamento de ambos não pode ser caracterizado como pseudo-sólido, o que pode estar relacionado a um nível de dispersão inadequado da fase dispersa; sem uma boa dispersão, a percolação pode não ter ocorrido.

5.3.2.3 A influência da quantidade de carga nos Nanocompósito de LDPE/EVA com as nanopartículas de dióxido de titânio P-25

De modo a comparar as quantidades de carga nos nanocompósitos LDPE/EVA serão analisados os respectivos ensaios oscilatórios ilustrados na figura 5.31.

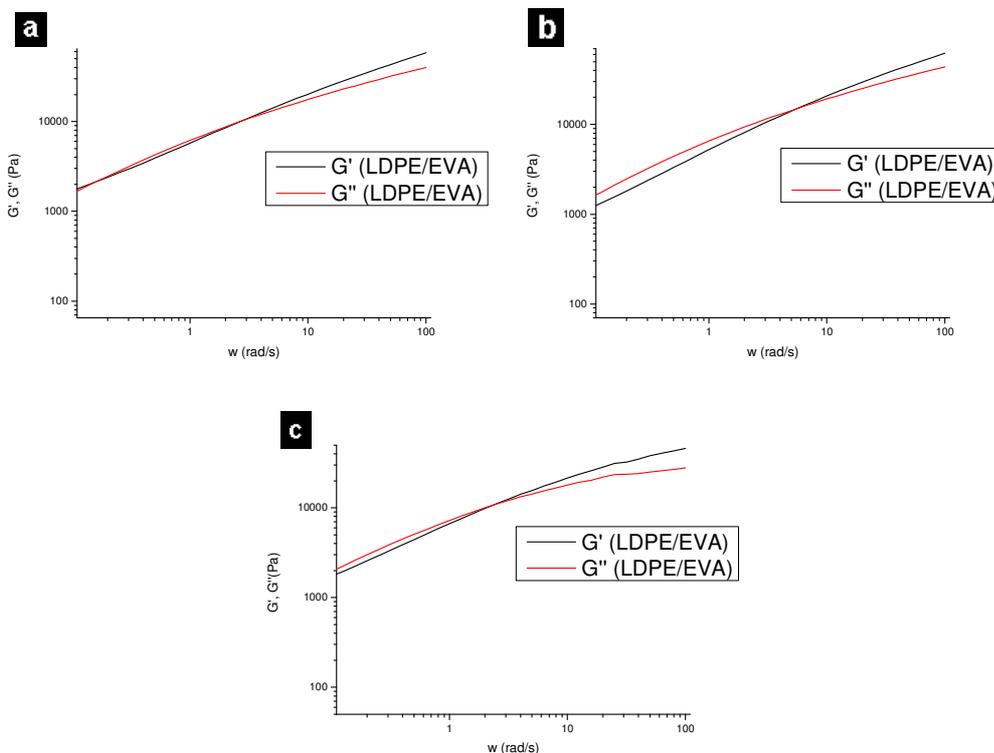


Figura 5.31- G' e G'' em função da freqüência para os sistemas; a) LDPE/EVA/P-25 (0,33% m/m); b) LDPE/EVA/P-25 (0,8% m/m); c) LDPE/EVA/P-25 (1% m/m).

Pode-se notar na figura 5.31 sistemas muito parecidos, no entanto, todos os sistemas apresentam a inclinação das curvas linearmente proporcional a tensão de cisalhamento, o comportamento de todos não podem ser caracterizados como pseudo-sólido, o que pode estar relacionado a um nível de dispersão inadequado da fase dispersa, provavelmente devido ao processamento do nanocompósito ter sido realizado no reômetro Haake onde a taxa de cisalhamento é baixa comparada ao processo de extrusão e injeção. Podemos notar nas figuras 5.31b e 5.31c diferenças significativas, a adição de carga/formato da carga ou o efeito da síntese das nanopartículas gerou sistemas diversos.

Sabemos que a região varrida nos ensaios reológicos depende do tempo de relaxação máximo do meu sistema polimérico, para a maior parte dos sistemas poliméricos $w\tau_{max}$ é próximo de 1 portanto aparecerão somente a região viscosa e a região de transição para fluxo ambas governadas pelo comportamento de Maxwell, onde a resposta viscosa é predominante por ser uma região de baixa frequência. Assim G'' é maior que G' e o comportamento líquido predomina, conforme a frequência é aumentada, G' ultrapassa e o comportamento como sólido predomina.

Assim, a adição de mais carga ilustradas na figura 5.31b e 5.31c são mais estáveis do que a adição correspondente na figura 5.33a por apresentar $G'' > G'$ no início do ensaio. Sendo o sistema ilustrado na figura 5.33c mais estável por se aproximar mais da estrutura percolada. Além disso, os sistemas 5.31b e 5.31c pertencem a uma outra rota de síntese coloidal de nanopartículas de prata/dióxido de titânio. Portanto, tanto a quantidade de carga adicionada quanto o método de síntese coloidal influenciaram as propriedades reológicas do nanocompósito.

O sistema ilustrado na figura 5.31b apresenta um comportamento mais líquido/amorfo que os demais sistemas por demorar mais tempo para haver a intersecção de G' e G'' provavelmente devido ao diferente método de síntese das nanopartículas Ag/TiO₂.

5.3.2.4 A influência do método de síntese

De modo a comparar os diferentes métodos de síntese nos nanocompósitos LDPE/EVA serão analisados os respectivos ensaios oscilatórios ilustrados na figura 5.32 As quantidades de nanopartículas foram mantidas fixas variando somente o método de obtenção delas.

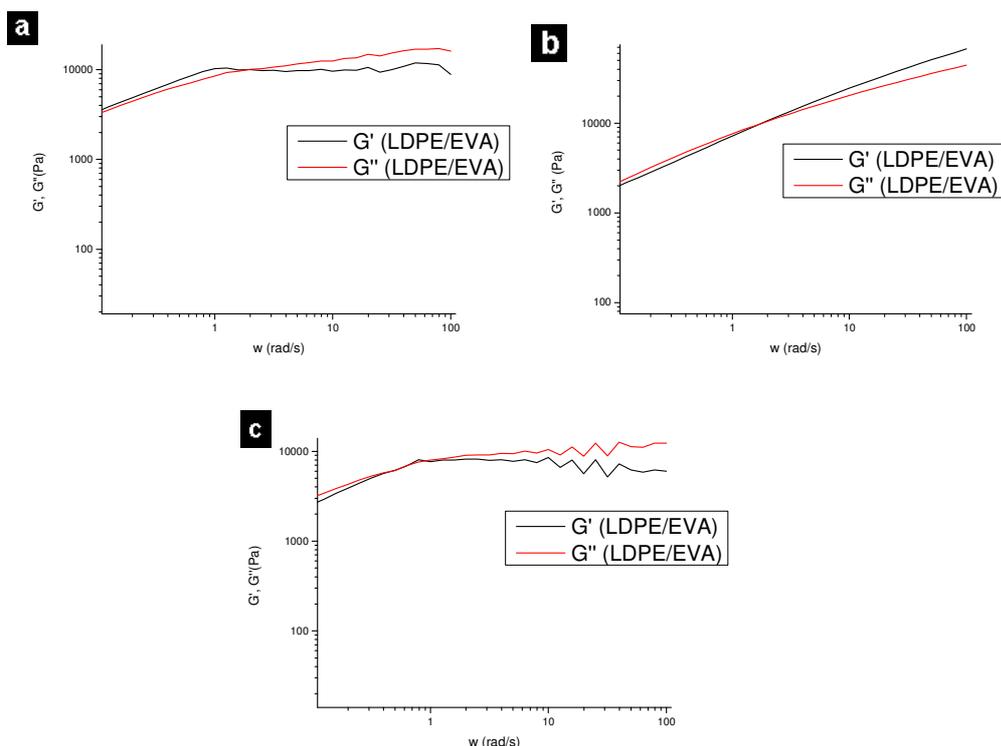


Figura 5.32- G' e G'' em função da frequência para os sistemas; a) LDPE/EVA/P-25 (0,5% m/m)- método citrato; b) LDPE/ EVA /P-25 (0,5% m/m)- método citrato com amônia; c) LDPE/ EVA /P-25 (0,5% m/m)- método poliol.

Pela análise dos gráficos da figura 5.32, podemos ver que o sistema onde houve a síntese pelo método citrato com a adição de amônia apresentou os melhores resultados de dispersão na minha matriz LDPE/EVA. Portanto, este método de síntese acompanhado de uma exata adição de nanopartículas na matriz polimérica acarretam as melhores propriedades viscoelásticas na matriz polimérica.

5.3.2.5 Análise de dispersão

Para entender melhor a dispersão nos sistemas principais processados, foram analisados os sistemas LDPE/P-25(1%) e as blendas LDPE/EVA/P-25 (0,5% e 1%). A figura 5.33 ilustra as propriedades viscoelásticas do sistema LDPE/P-25.

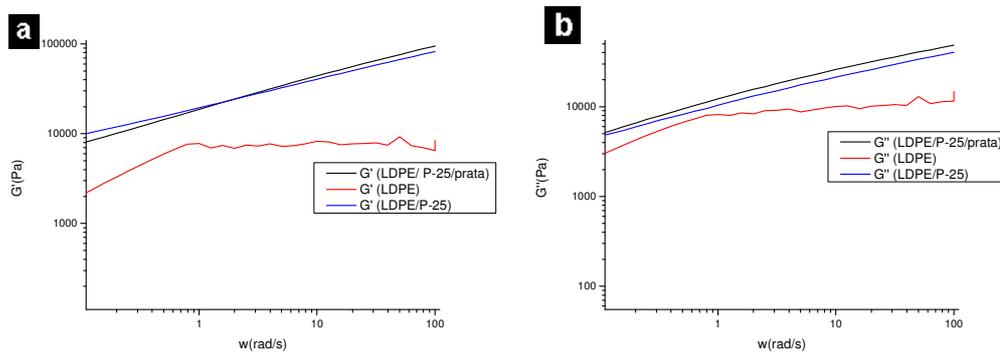
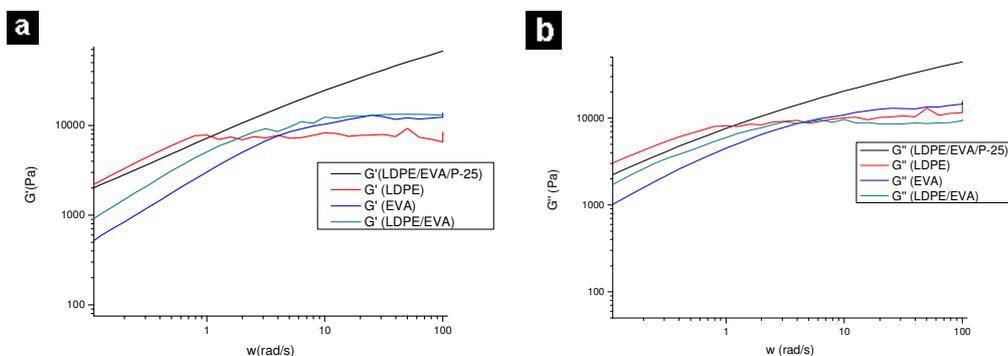


Figura 5.33- a) G' em função da frequência para o sistema LDPE/P-25 (1%*m/m*) e b) G'' em função da frequência para os sistemas LDPE/P-25 (1%*m/m*).

Podemos visualizar na figura 5.33b que o polímero puro possui uma componente viscosa maior do que a elástica ilustrada na figura 5.33a em toda a faixa de frequência do ensaio, ocasionando uma maior dispersão dos agregados e uma melhor resposta viscoelástica na minha matriz polimérica.

A figura 5.34 ilustra as propriedades viscoelásticas do sistema LDPE/EVA/P-25(0,5 e 1 %).



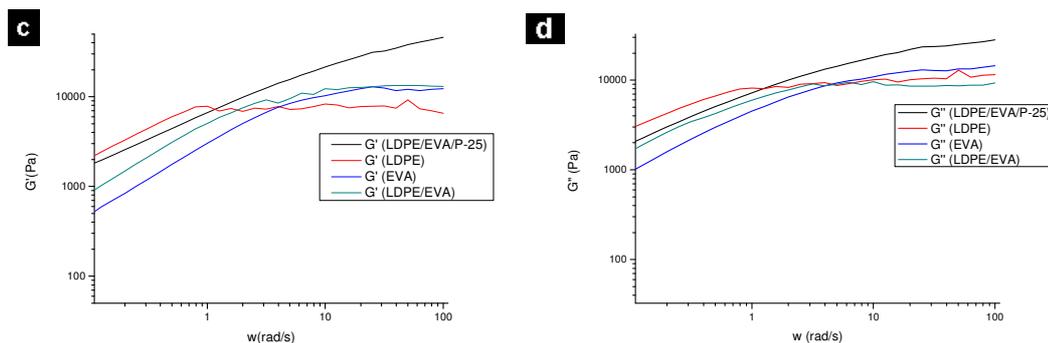
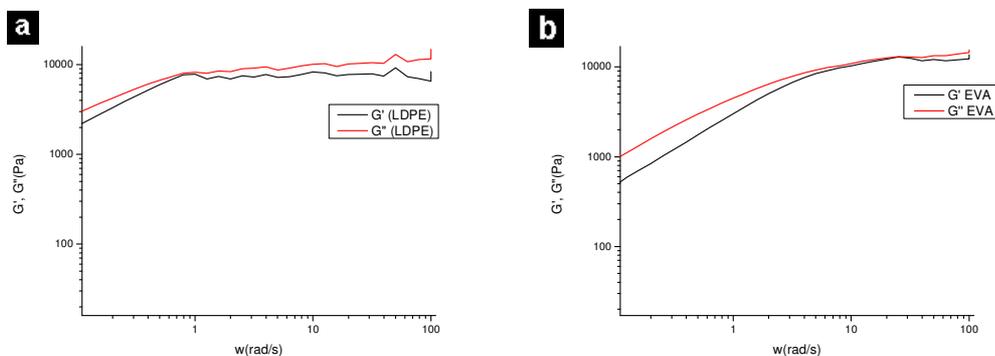


Figura 5.34-a) G' em função da frequência para o sistema LDPE/EVA/P-25 (0,5% m/m) e b) G'' em função da frequência para os sistemas LDPE/EVA/P-25 (0,5% m/m), c) G' em função da frequência para o sistema LDPE/EVA/P-25 (1% m/m), d) G'' em função da frequência para os sistemas LDPE/EVA/P-25 (1% m/m).

Pode-se visualizar na figura 5.34 que o comportamento da blenda é análogo ao do polímero puro, a contribuição da parte viscosa do LDPE facilita a dispersão da carga inorgânica. Com a adição do EVA na minha matriz polimérica, que também possui uma parte viscosa maior que a parte elástica, a mistura polimérica adquire assim características de um sistema com um nível inadequado de dispersão da fase dispersa, conforme figura 5.35. A adição posterior das nanopartículas de prata/dióxido de titânio ou de nanopartículas de dióxido de titânio que não sofreram a posterior deposição da prata ocasiona portanto um sistema com as nanopartículas agregadas pela baixa taxa de cisalhamento no reômetro haake inseridas numa matriz polimérica ou seja um nanocompósito polimérico compatível com um nível inadequado de dispersão da fase dispersa.



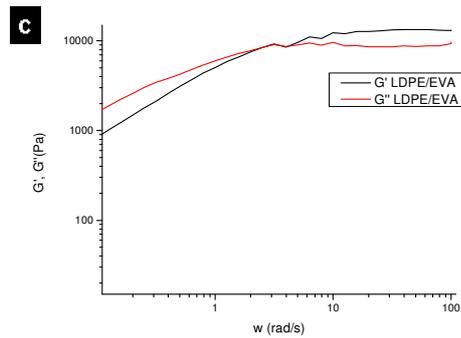


Figura 5.35- G' e G'' em função da frequência para a) LDPE, b) EVA, c) LDPE/EVA(50% m/m).

5.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A figura 5.36 apresenta as curvas de DSC durante o aquecimento e o resfriamento para as resinas puras e blends LDPE/EVA. A tabela 5.16 ilustra os dados obtidos da figura.

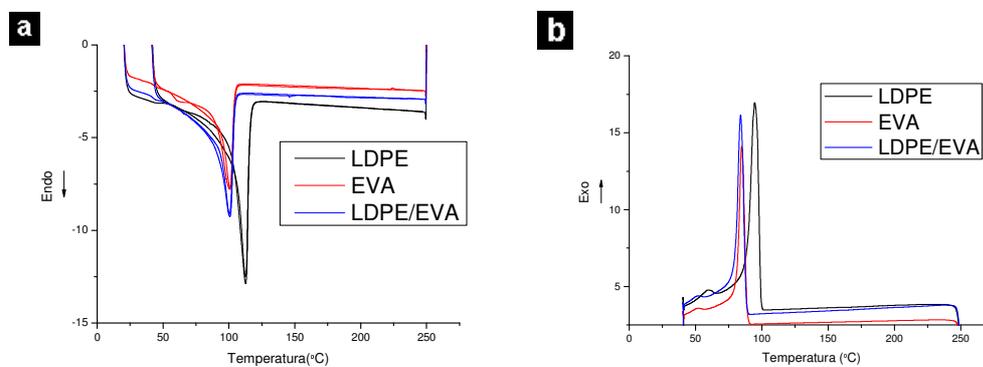


Figura 5.36- a)Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE, EVA e LDPE/EVA (50% m/m), b) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, EVA e LDPE/EVA (50% m/m)

Tabela 5.16- Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.

	ΔH_{m2} (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)
LDPE	76,29	112	112	54,5
EVA	48,60	59 /100	100	-----
LDPE/EVA	52,37	100	100	37,4

Podemos visualizar os valores de entalpia do segundo aquecimento e as temperaturas de fusão do primeiro e segundo aquecimento na tabela 5.16. No caso do EVA temos a presença de 2 picos de fusão no primeiro aquecimento, pois o EVA é um copolímero aleatório de etileno-acetato de vinila e o comportamento térmico dos domínios de acetato de vinila é diferente daquele observado dos domínios de etileno, sendo que o primeiro corresponde à fusão dos domínios do acetato. Verificou-se um deslocamento para temperaturas mais baixa na temperatura de fusão do LDPE indicando que a presença do EVA alterou o comportamento de cristalização do polietileno. A presença do EVA na blenda tornando a blenda imiscível porém compatível desloca a temperatura de cristalização para temperaturas menores, característico de um sistema com maior dificuldade para cristalizar.

5.3.3.1 Nanocompósito de LDPE e LDPE/EVA com as nanopartículas de dióxido de titânio

Iremos analisar os nanocompósitos produzidos de modo a compará-los quanto a sua cristalinidade e analisar o efeito da adição da carga no gráfico de DSC.

Podemos visualizar na figura 5.37a e 5.37b que a presença de 1% m/m de dióxido de titânio anatase e de dióxido de titânio P-25 causaram o alargamento dos picos provavelmente provocado pela presença de cristais com diferentes espessuras e graus de perfeição variáveis devido a adição dos dióxidos de titânios. No entanto, a temperatura de cristalização não foi afetada, ou seja, não afetou a mobilidade polimérica, conforme figura 5.37c e 5.37d.

No caso da blenda com as nanopartículas na figura 5.38a e 5.38b, houve interação das nanopartículas de TiO_2 com o grupamento vinila do EVA

causando o alargamento dos picos de fusão provavelmente provocado pela presença de cristais com diferentes espessuras e graus de perfeição variáveis. O resultado de esferulitos com maior espessura das lamelas acarreta o deslocando da temperatura de fusão do nanocompósito. A adição dos dióxidos de titânios apresentaram comportamentos distintos com relação a nucleação dos sítios esferulíticos na blenda LDPE/EVA conforme a tabela 5.17. Com relação a temperatura de cristalização, a presença do EVA com as nanopartículas de TiO_2 facilitaram a mobilidade polimérica, e a cristalização ocorreu a temperaturas maiores, diferente do comportamento da blenda sem as nanopartículas, conforme figura 5.38c e 5.38d.

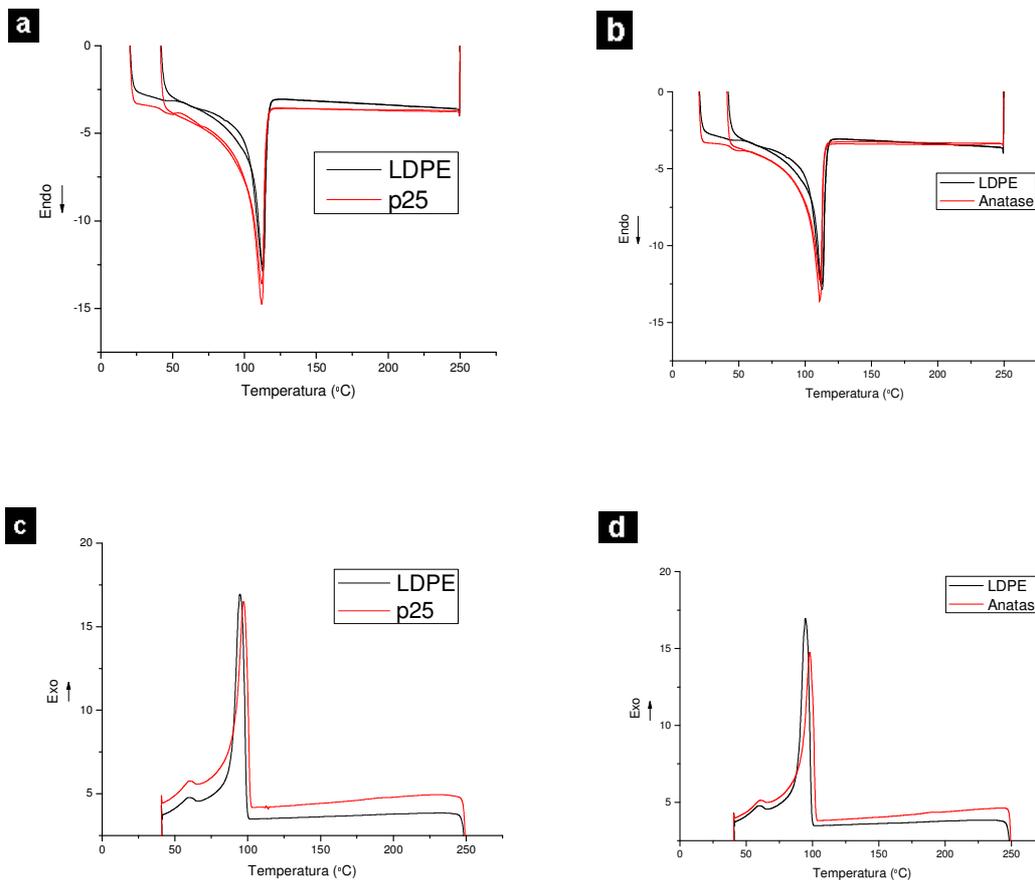


Figura 5.37- a) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1%*m/m*), b) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE, LDPE/Anatase (1%*m/m*), c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1%*m/m*),d) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, LDPE/Anatase (1%*m/m*).

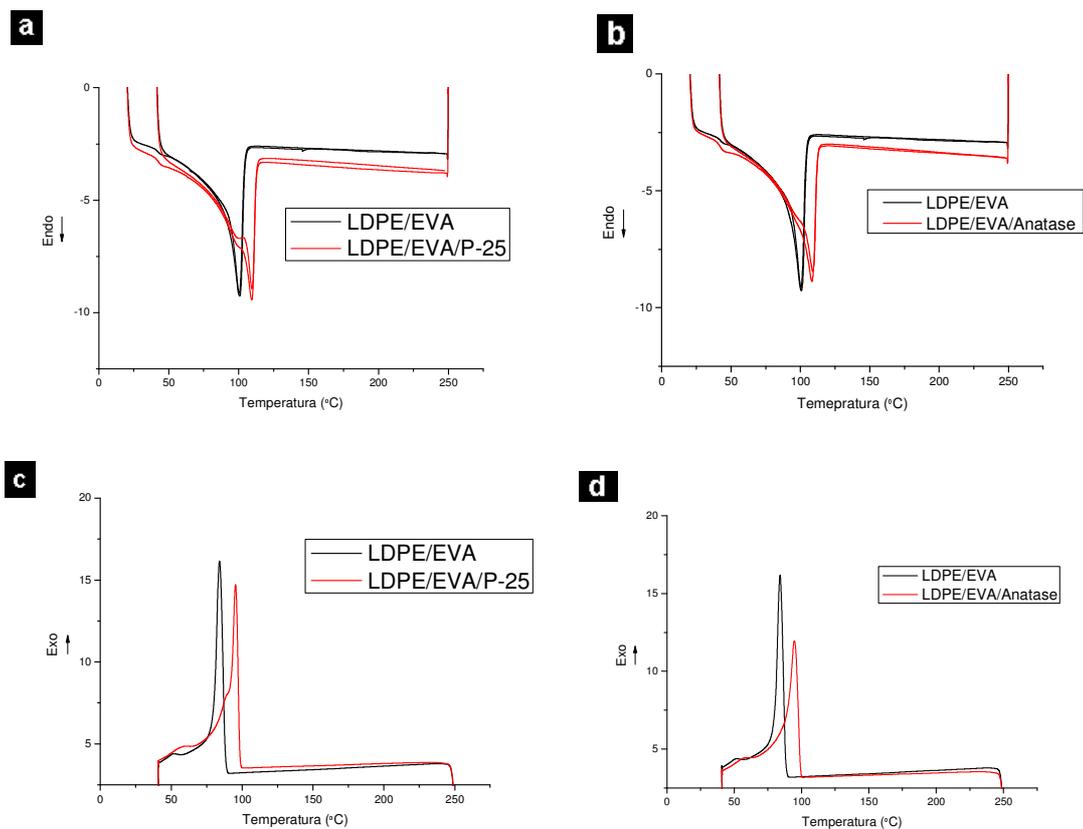


Figura 5.38- a) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/EVA/P-25 (1%*m/m*), b) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/EVA/Anatase (1%*m/m*), c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/EVA/P-25 (1%*m/m*), d) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/EVA/Anatase (1%*m/m*).

Tabela 5.17- Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.

	ΔH_{m_2} (J/g)	T_{m_1} (°C)	T_{m_2} (°C)	X_c (%)
LDPE	76,29	-----	112	54,5
P-25	93,47	-----	111	66,8
Anatase	67,13	-----	111	47,95

	ΔH_{m_2} (J/g)	T_{m_1} (°C)	T_{m_2} (°C)	X_c (%)
LDPE/EVA	52,37	-----	100	37,4
P-25/EVA	65,48	-----	109	46,77
Anatase/EVA	58,71	-----	109	42

5.3.3.2 Efeito da quantidade de prata depositada

De modo a comparar a quantidades de deposição de nanopartículas de prata no nanocompósito polimérico iremos analisar as matrizes de LDPE com adição de 1%*m/m* de dióxido de titânio P-25 com diferentes quantidades de nanopartículas de prata. A amostra com mais quantidade depositada na superfície de dióxido de titânio foi a amostra que apresentou também menores tamanhos de nanopartículas. Os gráficos ilustrados nas figuras 5.39 são referentes a caracterização térmica das amostras ilustradas nas figuras 5.13a e 5.14a. Podemos visualizar claramente que as menores nanopartículas de prata depositadas na matriz de dióxido de titânio causaram o alargamento dos picos de fusão provavelmente provocado pela presença de cristais da matriz LDPE com diferentes espessuras e graus de perfeição variáveis. Pela análise dos gráficos de resfriamento e também da porcentagem de cristalinidade constatamos que a presença de menores nanopartículas de prata exercem um poder nucleante gerando núcleos esferulíticos na matriz polimérica. Possivelmente a prata juntamente com a dióxido de titânio impediu a

cristalização e o surgimento de núcleos esferulíticos conforme podemos visualizar na tabela 5.18.

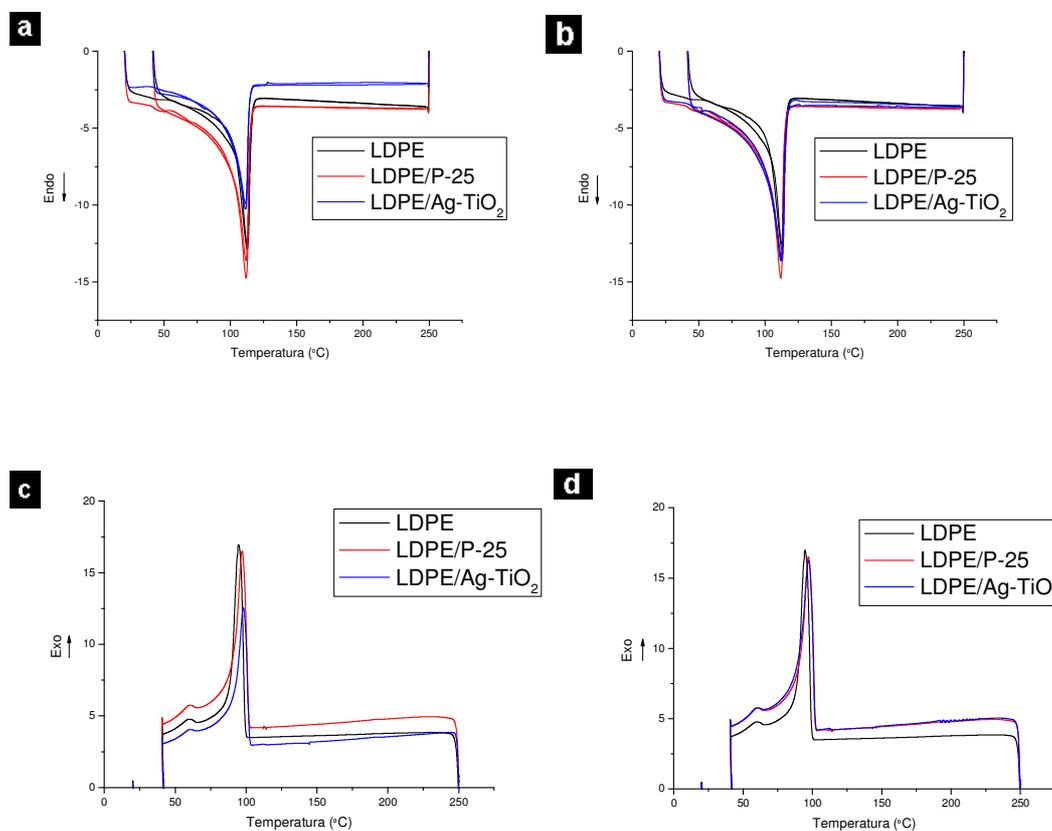


Figura 5.39- a)Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1%/m/m), LDPE/ Ag/TiO₂ (1%/m/m) ; b) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1%/m/m), LDPE/ Ag/TiO₂ (1%/m/m- com mais depósito de prata); c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1%/m/m), LDPE/ Ag/TiO₂ (1%/m/m), d) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE, LDPE/P-25 (1%/m/m), LDPE/ Ag/TiO₂ (1%/m/m- com mais depósito de prata).

Tabela 5.18- Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.

	ΔH_{m_2} (J/g)	T_{m_1} (°C)	T_{m_2} (°C)	X_c (%)
LDPE/P-25	93,47	-----	111	66,8
P-25 com prata	76,21	-----	111	54,4
P-25 com mais prata	84,62	-----	112	60,45

5.3.3.3 A influência da quantidade de carga nos Nanocompósito de LDPE/EVA com as nanopartículas de Ag/TiO₂

Iremos analisar a influência das quantidades de nanopartículas de prata/dióxido de titânio nos nanocompósitos de LDPE/EVA para caracterização antimicrobial

Nos gráficos ilustrados das figuras 5.40 vemos um comportamento parecido com os gráficos ilustrados nas figuras 5.37 e 5.38 onde houve uma interação das nanopartículas de TiO₂ com o grupamento vinila do EVA causando o alargamento dos picos de fusão provocado pela presença de cristais (esferulitos) com diferentes espessuras e graus de perfeição variáveis. Possivelmente a prata juntamente com a dióxido de titânio impediu a cristalização e o surgimento de núcleos esferulíticos conforme podemos visualizar na tabela 5.19.

Na figura 5.40 temos duas diferentes rotas de sínteses, sendo que a figura 5.40a uma reação envolvendo o método citrato e a reação 5.40b e 5.40c uma reação envolvendo o método citrato com adição de amônia. Com relação a figura 5.40c a síntese apresentou como diferencial 10 minutos de agitação e esta agitação foi capaz de desaglomerar as nanopartículas de prata/dióxido de titânio facilitando assim a formação de núcleos esferulíticos e obtendo-se uma maior cristalinidade conforme tabela 5.19. Com relação a temperatura de cristalização, a presença do EVA com as nanopartículas de Ag/TiO₂ facilitaram

a mobilidade polimérica, e a cristalização ocorreu a temperaturas maiores novamente.

Portanto, pelas análises dos gráficos das figuras 5.40 e 5.41 e da tabela 5.19 podemos notar que a quantidade de carga e também o método de síntese afetaram os gráficos de DSC. O aumento da quantidade de carga mas também a desaglomeração afetam diretamente a cristalização do nanocompósito.

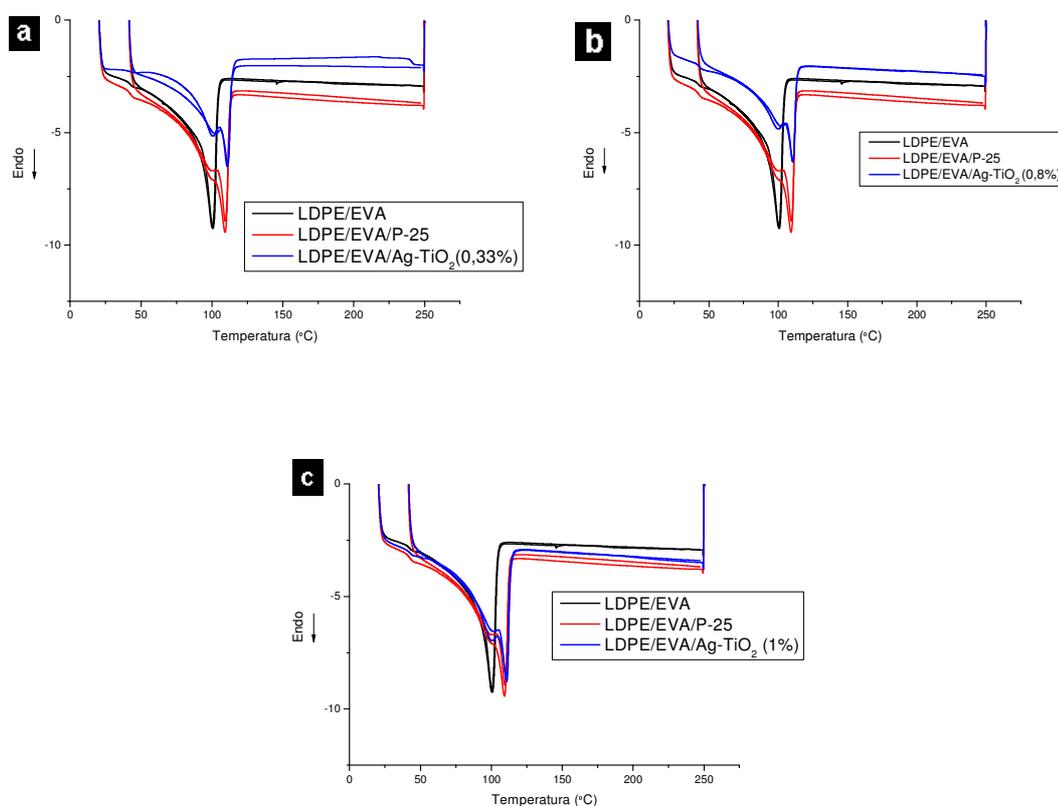


Figura 5.40- a) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1% m/m), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,33% m/m); b) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1% m/m), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,8% m/m); c) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1% m/m), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (1% m/m).

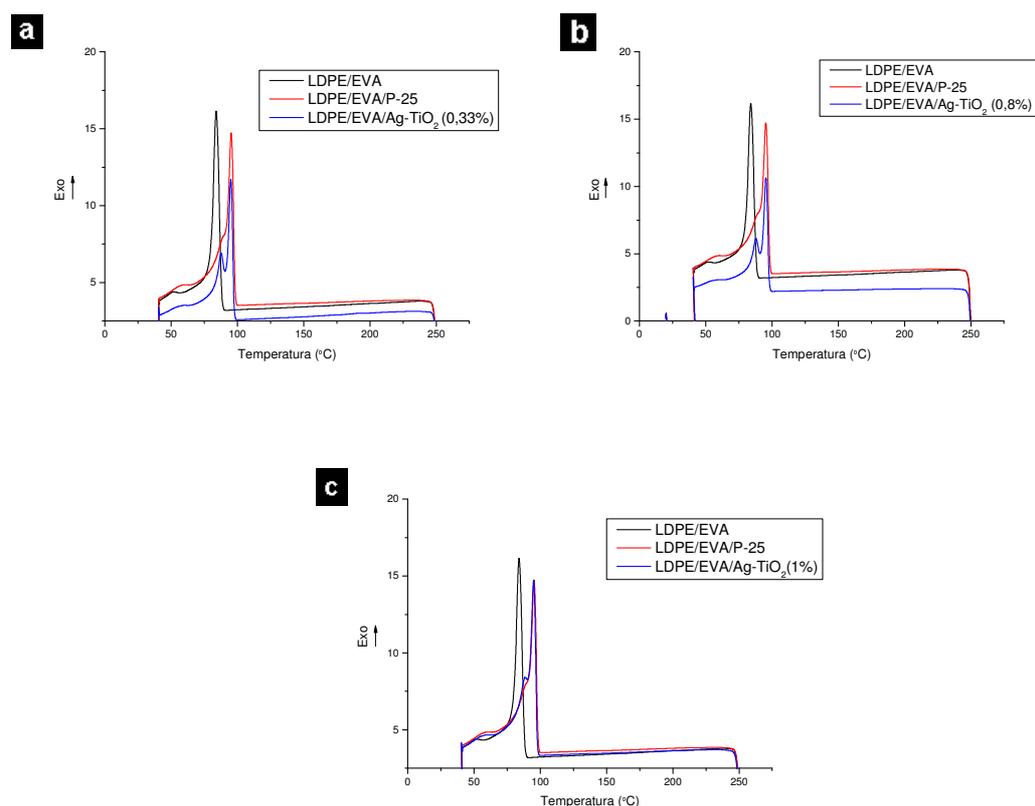


Figura 5.41- a) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1% m/m), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,33% m/m) ; b) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1% m/m), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,8% m/m) ; c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1% m/m), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (1% m/m).

Tabela 5.19- Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.

	ΔH_{m_2} (J/g)	T_{m_1} (°C)	T_{m_2} (°C)	X_c (%)
LDPE/EVA	52,37	-----	100	37,4
P-25/EVA	65,48	-----	109	46,77
0,33% Ag/TiO ₂	56,98	-----	111	40,7
0,8% Ag/TiO ₂	52,47	-----	110	37,48
1% Ag/TiO ₂	65,05	-----	111	46,46

5.3.3.4 A influência do método de síntese

De modo a comparar os diferentes métodos de síntese nos nanocompósitos LDPE/EVA serão analisados os respectivos ensaios térmicos ilustrados nas figuras 5.42 e 5.43. As quantidades de nanopartículas de Ag/TiO₂ foram mantidas fixas variando somente o método de obtenção delas.

Pode-se observar pelos gráficos na figura 5.42 que nas sínteses pelo método citrato com amônia e pelo método polioliol houve também uma interação das nanopartículas de TiO₂ com o grupamento vinila do EVA causando o alargamento dos picos de fusão provocado pela presença de cristais (esferulitos) com diferentes espessuras e graus de perfeição variáveis. Com relação as 3 rotas de síntese houve pouca variação na quantidade de cristalinidade conforme tabela 5.20.

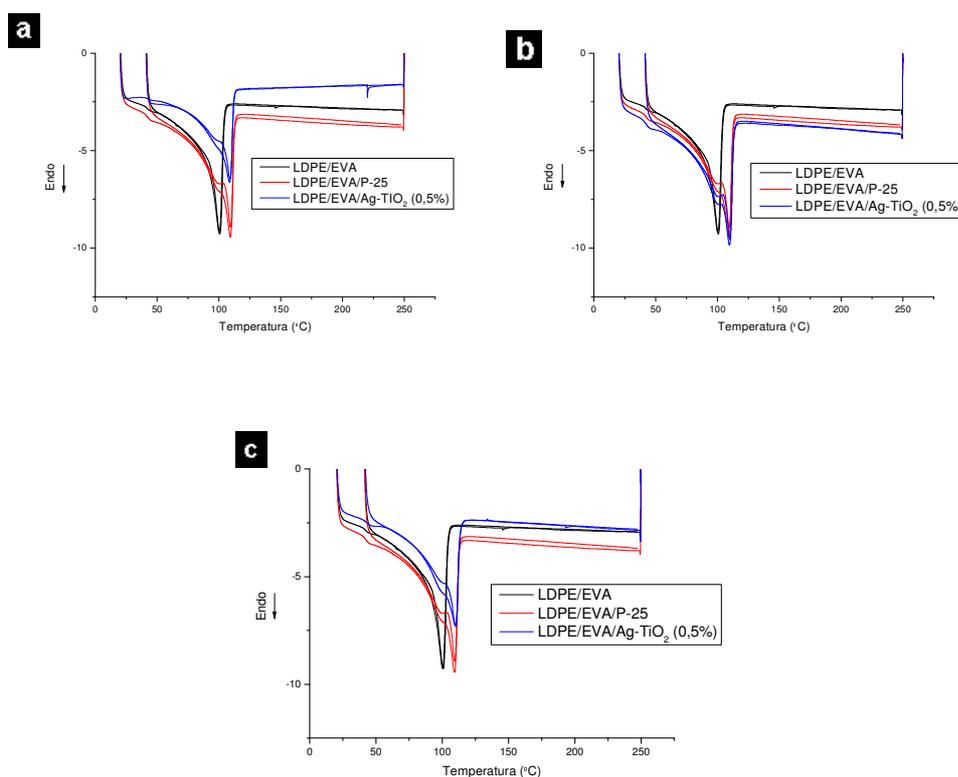


Figura 5.42- a) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método citrato) ; b) Curvas de DSC durante o aquecimento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método citrato com amônia) ; c) Curvas de DSC durante o aquecimento para os

sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método poliol).

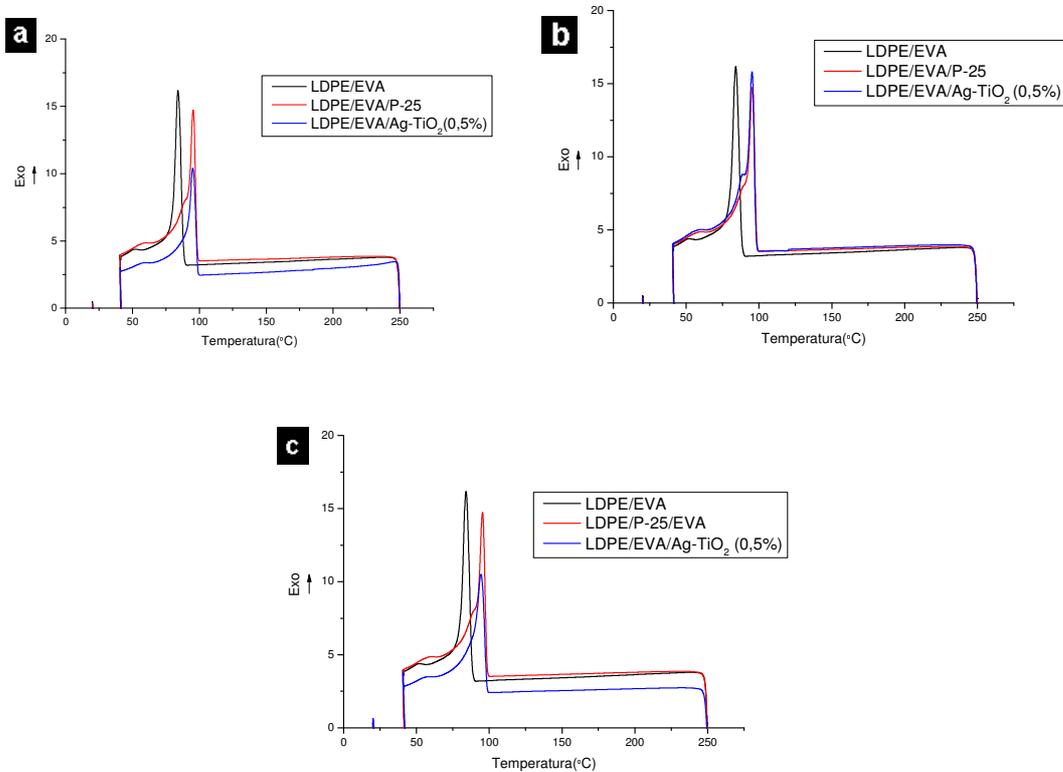


Figura 5.43- a)Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método citrato) ; b) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método citrato com amônia) ; c) Curvas de DSC durante o resfriamento para os sistemas LDPE/EVA, LDPE/P-25/EVA (1%*m/m*), LDPE/EVA/ Ag/TiO₂ (0,5%*m/m*- método poliol).

Tabela 5.20- Dados oriundos do ensaio de calorimetria exploratória diferencial.

	ΔH_{m_2} (J/g)	T_{m_1} (°C)	T_{m_2} (°C)	X_c (%)
LDPE/EVA	52,37	-----	100	37,4
P-25/EVA	65,48	-----	109	46,77
Método citrato	58,54	-----	108	41,8
Método citrato com amônia	59,27	-----	110	42,33
Método poliol	60,65	-----	110	43,32

Portanto, chegamos a conclusão que os nanocompósitos de LDPE e dióxido de titânio/prata apresentaram um maior grau de cristalinidade. As amostras com maior quantidade de prata depositada na superfície do dióxido de titânio tiveram um maior efeito nucleante gerando núcleos esferulíticos no nanocompósito de LDPE/Ag-TiO₂.

Possivelmente a prata juntamente com a dióxido de titânio pode ter afetado a cristalização e o surgimento de núcleos esferulíticos de ambos os nanocompósitos LDPE/Ag-TiO₂ e LDPE/EVA/TiO₂.

Com relação ao nanocompósito LDPE/EVA/Ag-TiO₂ este apresentou menor cristalinidade, ideal para sistemas antimicrobiais, pois agentes antimicrobiais que são misturados com materiais poliméricos são mais provavelmente dispersados na região amorfa. O nanocompósito apresentou variação quanto ao aumento da quantidade de carga mas também a desaglomeração da carga afetou diretamente a cristalização do nanocompósito. Os variados métodos de síntese apresentaram pouca variação na cristalização do nanocompósito.

5.3.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Imagens topográficas superficiais foram obtidas através da análise de filmes de LDPE sem EVA e LDPE/EVA ambos com as nanopartículas de Ag/TiO₂, por microscopia de força atômica (AFM) de modo de contato intermitente. A figura 5.44 ilustra as imagens topográficas de ambos sistemas analisados.

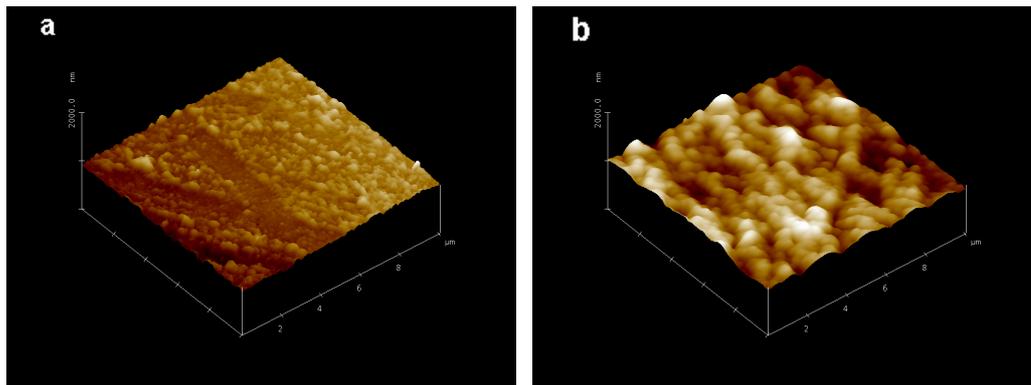


Figura 5.44- Imagens topográficas obtidas por AFM dos filmes; a) LDPE com 1% Ag/TiO₂; b) LDPE/EVA (50% m/m) com 0,5% de Ag/TiO₂.

Podemos visualizar na figura 5.44 diferentes rugosidades superficiais. Sabe-se que a rugosidade superficial está relacionada com a deformação recuperável do material e conseqüentemente com as propriedades ópticas apresentadas pelo filme. Uma alta rugosidade está relacionada com a presença de esferulitos grandes e grosseiros, gerando uma maior opacidade do filme. Esse padrão de cristalização está presente em materiais com baixa deformação recuperável (γ_r), já que o tempo de relaxação neste caso é curto, o que permite que as moléculas cristalizem rapidamente. Esse deve ser o comportamento da blenda LDPE/EVA, pois a rugosidade superficial da blenda foi bem maior que no nanocompósito puro, provavelmente a adição do EVA alterou a cinética de cristalização do LDPE, levando a uma diminuição da deformação recuperável e no tempo de relaxação, formando estruturas cristalinas maiores.

5.3.5 Ensaio Antimicrobial

Com o respaldo dos itens 5.4.2 e 5.4.3, o melhor resultado das análises térmicas e reológicas, foi submetido a uma nova síntese das nanopartículas de Ag/TiO₂ a ser adicionadas nos nanocompósitos de LDPE/EVA. As amostras foram encaminhadas a CONTROLBIO para os testes microbiológicos de acordo com a norma japonesa JIS Z 2801: 2000 Japanese Industrial Standard - "Antimicrobial products - Test for antimicrobial activity and efficacy. Os testes

foram realizados com as bactérias *Staphylococcus aureus* ATCC nº 6538 e *Escherichia coli* ATCC nº 8739e apresentaram os seguintes resultados ilustrados na tabela 5.21.

Tabela 5.21- Resultados biológicos realizados nos nanocompósitos

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero <i>Staphylococcus aureus</i>	Nº de bactérias após 24 h de contato com <i>Staphylococcus aureus</i>	Redução logarítmica	% de redução
0,5 % Ag/TiO₂	3,7 X10⁵	7,6 X 10⁴	0,69	79,46
1 % Ag/TiO₂	3,7 X10⁵	3,2 X 10⁴	1,06	91,35
LDPE/EVA puro	3,7 X10⁵	3,4 X 10⁵	0,04	8,11

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero <i>Escherichia coli</i>	Nº de bactérias após 24 h de contato com <i>Escherichia coli</i>	Redução logarítmica	% de redução
0,5 % Ag/TiO₂	4,6 X10⁵	1,2 X 10⁵	0,58	73,91
1 % Ag/TiO₂	4,6 X10⁵	4,7 X 10⁴	0,99	89,78
LDPE/EVA puro	4,6 X10⁵	4,3 X 10⁵	0,03	6,52

Portanto, as amostras apresentaram excelentes resultados antimicrobiais, o estudo foi um sucesso podendo estas nanopartículas serem aplicadas em compósitos poliméricos. A quantidade de nanopartícula no sistema testado foi determinante para as melhores propriedades antimicrobiais.

6 CONCLUSÕES

Foram testados 3 tipos de dióxidos de titânio para formação das nanopartículas de prata/dióxido de titânio, o dióxido de titânio rutilo com tratamento superficial de alumina e sílica, o dióxido de titânio anatase de tamanho nanométrico e o dióxido de titânio P-25 de tamanho nanométrico, que possui uma quantidade de anatase (70%) e rutilo (30%). Somente o dióxido de titânio rutilo não apresentou a deposição das nanopartículas de prata na superfície do dióxido de titânio.

As nanopartículas de prata/dióxido de titânio anatase e P-25 foram calcinadas e o efeito de calcinação foi benéfico pois houve uma maior transformação do íon prata em prata metálica. No entanto, o aumento foi pequeno e as nanopartículas oriundas da calcinação apresentaram muita variação na sua cor impossibilitando a adição nas matrizes de LDPE e LDPE/EVA, pois a matriz polimérica mantinha a opacidade sendo inadequada para aplicação comercial do nanocompósito.

Com relação ao dióxido de titânio anatase e P-25, o primeiro se destacou mais quanto ao menor tamanho das nanopartículas de prata na superfície do dióxido de titânio enquanto o P-25 mostrou maior quantidade de deposição das nanopartículas de prata de acordo com o modelamento estatístico de Rietveld, principalmente devido o dióxido de titânio anatase possuir uma maior área superficial. O dióxido de titânio anatase apresenta como revés um alto efeito fotocatalítico sobre efeito da luz UV, presente na luz solar assim uma pequena quantidade de absorção da luz solar poderá gerar os radicais hidroxilas que podem atacar os grupos terciários da matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE). Portanto, se optou por variações na síntese coloidal utilizando o dióxido de titânio P-25, pois este possui menos anatase em sua formulação (70%) comercial.

Foi analisado na síntese coloidal, o tipo de agente redutor, a influência da quantidade do agente redutor, da presença do surfactante, da presença simultânea do surfactante e do agente moderador de reação na formação das

nanopartículas de Ag/TiO₂. Podemos destacar que a síntese pelo método citrato apresentou uma maior quantidade de prata detectada pelo método Rietveld porém maiores tamanhos de nanopartículas de prata comparando-a com o método poli-ol. Existe uma quantidade ideal de citrato de sódio para complexar e estabilizar as partículas de prata no meio reacional e a falta desta quantidade ocasiona o crescimento das nanopartículas.

Analisando a presença do surfactante (PVP) se mostrou muito eficaz em controlar a agregação e crescimento das nanopartículas, no entanto, a quantidade de TiO₂ apresentou resultados inéditos na síntese coloidal pois uma maior adição de dióxido de titânio na solução acarreta uma maior quantidade de moléculas adicionadas. Assim, maiores quantidades de TiO₂ apresentaram maior quantidade de prata depositada na sua superfície e menores quantidades de TiO₂ apresentaram menores partículas depositadas na superfície. A síntese coloidal envolvendo adição simultânea do surfactante e do agente moderador da reação apresentou resultados negativos pois o moderador da reação (amônia) também é um complexante das nanopartículas de prata, competindo com o citrato de sódio.

Os nanocompósitos de LDPE com nanopartículas de prata/TiO₂ apresentaram maior interação com a matriz polimérica verificado pelo aumento do torque durante a mistura. Quanto maior os valores de prata depositada ou porcentagem de prata no dióxido de titânio houve maior interação com a matriz polimérica. As amostras com maior quantidade de prata depositada na superfície do dióxido de titânio tiveram um maior efeito nucleante gerando núcleos esferulíticos no nanocompósito de LDPE/Ag-TiO₂ e portanto maior quantidade de cristalinidade que as blendas LDPE/EVA/Ag-TiO₂. Através das análises reológicas constatou-se que em comparação com o nanocompósito LDPE/EVA o nanocompósito com polímero puro apresentou resultados melhores quanto a dispersão das cargas.

Os nanocompósitos de LDPE/EVA com as nanopartículas de Ag/TiO₂ apresentaram menor interação com a matriz polimérica verificado pela diminuição do torque durante a mistura. Com relação ao nanocompósito LDPE/EVA/TiO₂ este apresentou menor cristalinidade, ideal para sistemas

antimicrobiais, pois agentes antimicrobiais que são misturados com materiais poliméricos são mais provavelmente dispersados na região amorfa. O sistema LDPE/EVA onde houve a adição de nanopartículas oriundas da síntese pelo método citrato com a adição de amônia apresentou os melhores resultados de dispersão na minha matriz LDPE/EVA.

O nanocompósito de LDPE/EVA por possuir o grupamento EVA polar capaz de se ligar mais facilmente às cargas inorgânicas é capaz de aumentar a retenção da carga na matriz polimérica e também controlar a liberação controlada do agente antimicrobial e portanto foi o sistema escolhido para os testes antimicrobiais. A quantidade de nanopartícula no sistema testado foi determinante para as melhores propriedades antimicrobiais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Estudar a incorporação das nanopartículas de prata/dióxido de titânio em outras matrizes termoplásticas escolhidas de acordo com a aplicação necessária.

-Estudar a quantidade ideal de nanopartícula a ser adicionada em seu sistema para melhores propriedades antimicrobianas.

-Testar os nanocompósitos com bactérias patogênicas, que causam doenças mais sérias ao ser humano.

-Comparar a ação deste aditivo antimicrobial com ativos antimicrobianos naturais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BAUMANN, Margaret H. The Impact Of Biotechnology and Nanotechnology on the Chemical and Plastics Industries. **ANTEC 2004 (3628- 3632)**

[2] KHARE, S.; MONEKE, M. ; PLACHKOV, Lenz, N. Development of Silver based PE- Nanocomposite for antimicrobial applications. **ANTEC 2006 (347 – 351)**

[3] LIU, J.et al. Preparation and photocatalytic activity of Silver and TiO₂ nanoparticles/montmorillonite composites. **Applied Clay Science**, v. 37, pp. 275–280, 2007.

[4] CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Editora Artliber, 2002.

[5] ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M.M; MANSUR, H.S. (editores)- **Biomateriais-Fundamentos & Aplicações**. Rio de Janeiro, Cultura Médica, 2006. 538p.

[6] HAGE E.; PESSAN L.A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 6: Correlação entre Processamento, Estrutura e Propriedades de Termoplásticos**. São Carlos, 2001. 150p. Apostila. Universidade Federal de São Carlos.

[7] SARANTÓPOULOS, Claire I. G.L; OLIVEIRA, Léa M.; PÁDULA, Marisa; COLTRO, Leda; ALVES, Rosa M.V.; GARCIA, Eloísa. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de propriedades**. Campinas : CETEA/ ITAL, 2002.

[8] PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. **Polymer blends. Volume 1: formulation.** New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000.

[9] MORGAN, R.L., HILL, M.J., BARHAM, P.J., "Morphology, melting behavior and Co-crystallization in Polyethylene Blends: Effect of cooling on two homogeneously mixed blends", **Polymer**, v.40, 337-338, 1999.

[10]WELLSCHIED, R.,WUST, J., JUNGNICHEL, B.,J., The competition between crystallization and demixing in polymer blends. Numerical Modeling and quantitative evaluation of crystallization Composition Inhomogeneities. **Journal of Polymer Science**, Part B: Polymer Physics, v.34, 893-900, 1996.

[11] HAN, J.H. **Novel Food Packaging Techniques.** Antimicrobial Food Packaging.Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Ahvenainen, R. (Ed), 2003.

[12] FAZENDA, J.M.R. – **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia, v. 1 e 2.** 2ª Ed. São Paulo, ABRAFATI, 1995.1281p.

[13] DE PAOLI, Marco A. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** 2 ed., ver e ampl. Editado por João Carlos de Andrade, 2008, 228p.

[14] BHANTKHANDI, D.S., PANGARKAR, V.G AND BEENACKERS, A.A.C.M.. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. **J.Chem. Technol. Biotechnol.** 77, 102-116, 2001.

[15] PARSONS, Simon. **Advanced Oxidation Processes for water and wastewater treatment.** England, IWA Publishing, 368p., 2004.

[16] LEVINSON, Warren. **Microbiologia Médica e Imunologia.** 7ª edição. Porto Alegre: ARTMED, 2005.

[17] MOTTA, Leila A. C.; SIKUNAS, Nelson. **Durabilidade dos polímeros**. São Paulo, 2002. 71p. Apostila. Universidade de São Paulo.

[18] MAI, Yiu-Wing; YU, Zhong-Zhen; **Polymer Nanocomposite**. England, Woodhead Publishing Limited, 2006, 616p.

[19] BRÉCHIGNAC, C. ; HOUDY, P. ; LAHMANI, M. **Nanomaterials and Nanochemistry**. France, Editions Belin, 2006, 748p.

[20] DURÁN, Nelson; MATTOSO, L.H.C; MORAIS, P.C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo, Editora Artliber, 2006.

[21] Nanocompósito: www2.braskem.com.br/upload/Nanocompósito%20Poliméricos.pdf

[22] LOPES, K. P. **Desenvolvimento de Pigmentos Nanométricos Encapsulados**. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2004.

[23] NICOLAIS, L; CAROTENUTO, G. **Metal- Polymer Nanocomposites**. Italy, 2005, 319p.

[24] VERWEY, E.J.W.; OVERBEER, J.T.G. **Theory of Stability of Lyophobic Colloids**. Elsevier : Amsterdam, 1984.

[25] HARKES, G.; FEIJEN, J.; DANKERT, J. Adhesion of Escherichia Coli on to a series of Poly (Methacrylates) differing in charge and hydrophobicity. **Biomaterials**, 1991, 12, 853.

- [26] HATTORI, R.; HATTORI, T. Adsorptive Phenomena involving bacterial cells and anion exchange resin. **J.Gen. Appl. Microbiol.**; 1985, 31, 147.
- [27] GOMBOTZ, W.R.; HOFFMAN, A.S. CRC Critical Reviews. **Biocompatibility**, 1986, 4, 1.
- [28] S. Link, M. A. El-Sayed. . Spectral properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon electronic oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. **J. Phys. Chem. B.** 103, 8410 (1999).
- [29] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia .Polyol Synthesis of Uniform Silver nanowires: A plausible mechanism and the supporting evidence. **Nano Letters**, 2003, 3, 955-960.
- [30] SINGH, M.; SINGH, S.; PRASAD,S.; GAMBHIR, I.S. Nanotechnology in Medicine and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**. Vol. 3, No.3, September 2008, p. 115 - 122
- [31] SONDI, I.; SONDI, Salopek. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. **Journal of Colloid and interface Science**, v.275, pp. 177–182 (2004).
- [32] Q.L.FENG, J.; WU, G.Q.; CHEN, F.Z.; CUI, T.M.; KIM, J.O.; KIM, J. A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus. **Biomed. Mater. Res.** v .52 , p.662, 2000.
- [33] SPADARO, J.A.; Berger, T.J.; Barranco, S.D.; Chapin, S.E.; Becker, R.O. Antibacterial Effects of Silver Electrodes with Weak Direct Current. **Microb. Agents Chemother.** v.6 ,p.637, 1974.

- [34] KIM, Jun Sung et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 3 , pp.95– 101, 2007.
- [35] STOIMENOV, P. K. ; KLINGER, R. L.; MARCHIN, G. L. and KLABUNDE, K. J. . Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Age. **Langmuir**, v.18, pp. 6679-6686, 2002.
- [36] BUSSCHER, H. J.; BOS, R.; VAN DER MEI, H. C.; Handley, P. S. **Physical Chemistry of Biological Interfaces**. Marcel Dekker: New York, 2000.
- [37] SUN, Y; XIA Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**, v. 298, 2176 (2002).
- [38] KAMAT, P. V.: 1993. Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces. **Chemical Rev.**, 93, 267–300.
- [39] JIANG, G.-H., WANG, L., CHEN, T., YU, H.-J., WANG, J.-J. Preparation and characterization of dendritic silver nanoparticles”, **J. Mater. Sci.**, v. 40, p. 1681, 2005.
- [40] JIN, R., CAO, Y. W., MIRKIN, C. A., KELLY, K. L., SCHATZ, G. C., ZHENG, J. G;. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms”, **Science**, v. 294, p. 1901, 2001.
- [41] SUN, Y., MAYERS, B., XIA, Y. Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process. **Nano Letters**, v. 3, p. 675, 2003.

[42] REETZ, M.T.; MAASE, M. Redox-Controlled Size-Selective Fabrication of Nanostructured Transition Metal Colloids **.Adv. Mater**, v.11, p.773, 1999.

[43]SONDI, I.; GOIA, D.V.; MATIJEVIC, E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**,v. 260 ,pp.75–81, 2003.

[44] JIANG, G.-H., WANG, L., CHEN, T., YU, H.-J., WANG, J.-J. Preparation and characterization of dendritic silver nanoparticles”, **J. Mater. Sci.**, v. 40, p. 1681, 2005.

[45] KIM, J.S., Reduction of Silver Nitrate in Ethanol by Poly(N-vinylpyrrolidone). **J. Ind. Eng. Chem.**, Vol. 13, No. 4, (2007) 566-570.

[46] WANG, H. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 256 (2005) 111–115.

[47] XIONG,Y., WASHIO, I. , CHEN, J., XIA, Y. Poly(vinyl pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Noble Metal Nanoplates in Aqueous Solutions. **Langmuir**, 2006, 22 (20), 8563-8570.

[48] TURKEVICH, J.; GARTON, G.; STEVENSON, P.C. The Color of the colloidal gold. **Discuss. Faraday Soc.**, 26, 1954.

[49] KAMAT , P. V. ; FLUMIANI , Mark ;Dawson, Amy .Metal–metal and metal–semiconductor composite nanoclusters. **Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202 (2002) 269–279.

[50]CAROTENUTO, G.;PEPE, G.P;NICOLAIS,L.; Preparation and characterization of nano-sized Ag/PVP composites for optical applications. **Eur. Phys. J. B**, 16, 11-17 , 2000.

[51] SUN, Y., MAYERS, B., HERRICKS, T., XIA, Y., “Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence”, **Nano Letters**, v. 3, p. 955, 2003.

[52] NAN, J.;WELLER, H., “Self-organized superlattices of nanoparticles”, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 35 (10), p. 1079, 1996.

[53] WILEY, G.;MARTIN, J. E., WILCOXON, J. P., ODINEK, J., PROVENCIO, P., “Control of the interparticle spacing in gold nanoparticle superlattices”, **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 9475, 2000.

[54] KONDO, M. and JARDIM, W.: 1991. Photodegradation of Chloroform and Urea Using Ag-Loaded Titanium Dioxide as Catalyst. **Water Research**, 25, 823–827.

[55] B.SUN, A.V. Vorontsov; SMIRNIOTIS, P.G. Role of Platinum Deposited on TiO₂ in Phenol Photocatalytic Oxidation. **Langmuir** 19 ,p.3151, 2003.

[56] COZZOLI, P. D.; FANIZZA, E.; Comparelli, R.; CURRI, M. L.; and AGOSTIANO, A. Role of Metal Nanoparticles in TiO₂/Ag Nanocomposite-Based Microheterogeneous Photocatalysis. **J. Phys. Chem. B**, 2004, 108, 9623-9630.

[57] KELEHER, J.; BASHANT, J.; HELDT, N.; JOHNSON, L. and LI, Y. Photocatalytic preparation of silver-coated TiO₂ particles for antibacterial applications. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v .18: 133–139, 2002.

[58] SEERY, Michael K. ,REENAMOLE, George , FLORIS, Patrick ,. PILLAI, Suresh C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 189 258–263, 2007.

[59] T.OHNO, K. ; SARUKAWA, M. M. Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. **New Journal of Chemistry** ,26, 1167, 2002.

[60] CHAN, S.C., BARTEAU, M.A. Preparation of highly Uniform Ag/TiO₂ e Au/TiO₂ supported nanoparticle catalysts by photodeposition. **Langmuir**, v. 21, p.5588-5595, 2005.

[61]TAKIDIS, G.; BIKIARIS,D.N.; PAPAGEORGIU, G.Z; ACHILIAS,D.S.; SIDERIDOU,I. Compatibility of low density polyethylene/poly (ethylene-co-vinyl acetate) binary blends prepared by melt mixing. **Journal of Applied Polymer Science**, v.90, p.841-852, 2003.

[62]KHONAKDAR,H.A.;JAFARI,S.H.;YAVARI,A.,ASADINEZHAD,A.;WAGENKNECHT,U. Rheology, morphology and estimation of interfacial tension of LDPE/EVA and HDPE/EVA blends. **Polymer Bulletin**, v.54,p.75-84, 2005.

[63]KHONAKDAR, H.A, WAGENKNECHT, U.;JAFARI, S.H.;HASSLER,R.;ESLAMI,H. Dynamic mechanical properties and morphology of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. **Advances in Polymer Technology**, v.23, p.307-315, 2004.

[64]PEÓN, J.; VEGA,J.F.; AROCA,M.; MARTÍNEZ-SALAZAR,J. Rheological behavior of LDPE/EVA-c blends. I.On the effect of vinyl acetate comonomer in EVA copolymers. **Polymer**, v.42, p.8093-8101, 2001.

[65] HENGLEIN, A., "Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles", **Chem. Rev.**, v. 89, p. 1861, 1989.

[66]PORTER, J.F., LI, Y.G.; CHAN, C.K.; The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoactivity of Degussa P-25 TiO₂. **Journal of Materials Science**, 34, 1523 – 1531, 1999.

[67]KUBACKA, A.;FERRER,M.;ARIAS, M. Ag promotion of TiO₂-anatase disinfection capability: Study of Escherichia coli inactivation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 84, 87–93, 2008.

[68] BRUST, M., KIELY, C. J., “Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review”, **Coll. Surf. A**, v. 202, p. 175, 2002.

[69] ZEENA S. Pillai ,PRSHANT V. Kamat, What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method,**J. Phys.Chem. B** 2004, 108, 945-951.

[70] ZHANG, Z., HAN, M., “Template-directed growth from small clusters into uniform silver nanoparticles”, **Chem. Phys. Lett.**, v. 374, p. 91, 2003.