

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

**Síntese, caracterização e estabilização de
nanopartículas de prata para aplicações
bactericidas em têxteis**

Autor : Marcus Vinicius Dias Garcia

Orientador : Prof. Dr. Edison Bittencourt

Dissertação Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Junho de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

G165s Garcia, Marcus Vinicius Dias
 Síntese, caracterização e estabilização de
nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em
têxteis / Marcus Vinicius Dias Garcia. --Campinas, SP:
[s.n.], 2011.

Orientador: Edison Bittencourt.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Bactericidas. 2. Colóides. 3. Colóides -
Estabilidade. 4. Nanotecnologia. 5. Nanopartículas. I.
Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Synthesis, characterization and stabilization of silver
nanoparticles for bactericidal application in textiles

Palavras-chave em Inglês: Bactericidal, Colloids, Nanoparticles,
Nanotechnologies, Silver

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

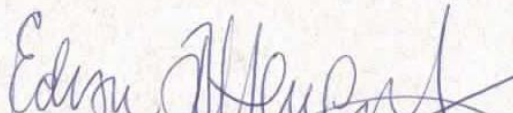
Banca examinadora: Ana Rita Morales, Fernando Gasi

Data da defesa: 02-06-2011

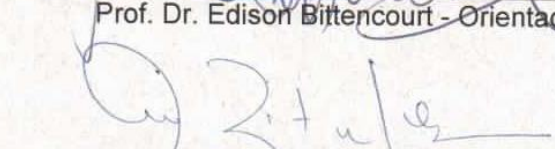
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Folha de aprovação

Dissertação de Tese de Mestrado defendida por **Marcus Vinicius Dias Garcia** e aprovada em **02 de junho de 2011** pela banca examinadora constituída pelos doutores



Prof. Dr. Edison Bittencourt - Orientador



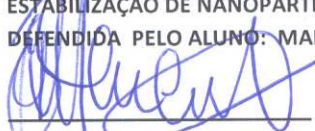
Prof. Dra. Ana Rita Morales (titular)



Prof. Dr. Fernando Gasi (titular)

Campinas, 2011

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE/DISSERTAÇÃO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÕES BACTERICIDAS EM TÊXTEIS DEFENDIDA PELO ALUNO: MARCUS VINICIUS DIAS GARCIA , E ORIENTADA PELO PROF.DR. EDISON BITTENCOURT



Assinatura do Orientador

CAMPINAS 2011

*Aos meus filhos
Breno, Rafael e Carolina, com amor.*

*Ao meu orientador
Prof. Dr. Edison Bittencourt, com admiração e apreço.*

A D.F.M. cuja presença está em tudo que faço.

Agradecimentos

À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, seus professores e funcionários.

Ao amigo Prof. Dr. Fernando Gasi pelo apoio, incentivo e anos de amizade fraterna.

À Thermojet do Brasil Ltda. na pessoa de seu Diretor Presidente Ricardo Leite Passos, seus diretores e profissionais , pelo apoio incondicional ao meu crescimento acadêmico.

A CAPES pela bolsa de estudos e apoio financeiro proporcionados.

À Murta Especialidades químicas pelo gracioso fornecimento de amostras e reagentes.

Aos colegas pesquisadores Profs. João Vinícios W. Silveira e Ana Luiza Millás pelo apoio incondicional na parte prática deste trabalho.

À minha família, filhos e amigos pelo incentivo ao meu desenvolvimento acadêmico.

Especial agradecimento ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, orientador desta tese, pela confiança, apreço, incentivo e amizade, determinantes na execução deste trabalho e em minha formação acadêmica e pessoal.

Resumo

Este trabalho objetivou o estudo das nanopartículas de prata sintetizadas por redução química para sua aplicação em têxteis explorando o poder bactericida da prata metálica.

Após uma introdução sobre nanotecnologia, estabilização de colóides de nanopartículas e as propriedades da prata como agente bactericida, foram discutidos os métodos de síntese pela redução com Citrato de sódio (Turkevitch et col., 1951) e com Borohidreto de sódio (Lee and Meisel, 1982) buscando uma padronização e reprodutibilidade dos métodos já que a literatura é contraditória quanto às condições de síntese.

Foram obtidas na prática soluções coloidais de nanopartículas de prata com variações de 12 nm a 50 nm em média, caracterizadas por análise visual de coloração e espectroscopia UV-Visível, com variados testes de estabilização a curto e longo prazo, determinando os melhores meios poliméricos de estabilidade.

Da mesma forma, foram padronizados os métodos de síntese como tempo de reação, concentração de reagentes, temperatura, tempo de agitação e pH garantindo a reprodutibilidade das sínteses.

As soluções coloidais sintetizadas permaneceram estáveis, o que torna possível sua fabricação em grande escala para aplicações em substratos têxteis como ataduras bactericidas e também como base para aplicação protetora em diversos materiais bacteriostáticos como tecidos, espumas e produtos de aplicação tópica.

Palavras-chave: Bactericidas, colóides, estabilização de colóides, nanotecnologia, nanopartículas, prata.

Abstract

This work aimed the study of silver nanoparticles synthesized by chemical reduction to their application in textiles, exploiting the bactericidal power of metallic silver.

After an introduction to nanotechnology, colloidal stabilization of nanoparticles and the properties of silver as a bactericidal agent, it was discussed the methods of synthesis by reduction with sodium citrate (Turkevitch et al., 1951) and sodium borohydride (Lee and Meisel, 1982) seeking a standardization and reproducibility of the methods since the literature is contradictory regarding the conditions of synthesis.

Colloidal solutions of silver nanoparticles with variations of 12 nm to 50 nm on average were obtained from the practice, characterized by visual analysis of color and UV-visible spectroscopy, with various tests of stabilization in the short and long term, determining the best means of polymeric stability. Likewise, the methods of synthesis were standardized such as reaction time, reagent concentration, temperature, agitation time and pH ensuring the reproducibility of the syntheses.

The colloidal solutions synthesized remained stable, which allows their large-scale manufacturing for applications in textile substrates such as antibacterial bandages as well as the basis for implementing protective in various bacteriostatic materials such as fabrics, foams and topical products.

Key words: Bactericidal, colloids, nanoparticles, nanotechnology, silver, stabilization of colloids.

Sumário

	pág.
Capítulo 1. Introdução.....	1
 Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	4
• 2.1) Nanociência e Nanotecnologia	4
• 2.2) Aplicações têxteis das nanopartículas.....	22
• 2.3) A prata e sua ação bactericida	29
• 2.4) Síntese e caracterização de nanopartículas de prata por redução química de sais.....	41
 .Capítulo 3 – Materiais e métodos	52
• 3.1) Métodos de síntese química utilizados	52
• 3.2) Reagentes, estabilizadores , equipamentos e vidrarias :.....	52
• 3.3) Caracterização	53
• 3.4) Processo de síntese	53
 Capítulo 4. Resultados e discussões	55
• 4.1) Método do citrato	55
• 4.2) Método do Borohidreto de sódio	63
 Capítulo 5 – Conclusões	70
• 5.1) Análise dos dados e resultados	70
• 5.2) Conclusões finais	72
• 5.3) Estudos posteriores recomendados	73
 Capítulo 6 – Referências bibliográficas	74

Lista de abreviaturas, siglas, unidades e terminologias

A = constante de Hamaker
AFM = microscopia de força atômica
AIDS = síndrome da imunodeficiência adquirida
Al = alumínio
Ag = prata
Au = ouro
°C = graus Celsius
cm = centímetro
CMC = carboximetilcelulose
col. = colaboradores
Co = cobalto
Cr = cromo
Cu = cobre
DNA = ácido desoxirribonucleico
EDL = electric double layer (Camada dupla eletrônica)
eV = elétron-volt
Fe = ferro
g = grama
Ga = gálio
h = hora
IV = infravermelho
kg = quilograma
L = litro
 λ = comprimento de onda
m = metro
M = concentração molar
MET = microscopia eletrônica de transmissão
MEV = microscopia eletrônica de transmissão
MFA = microscopia de força atômica
mg = miligrama
Mg = magnésio
min = minuto
mL = mililitro
mM = concentração milimolar
mm = milímetro
 μ g = micrograma
 μ m = micrometro
Ni = níquel
nm = nanômetro
pH = potencial hidrogeniônico
PPM = parte por milhão
PVA = poli (vinil álcool)
PVP = polivinilpirrolidona
% = porcentagem
r = raio médio das partículas (nm)
S = distância entre superfícies de partículas (nm)
s = segundo
SPM = microscopia de varredura de sensor (Scanning probe microscopy)
T = temperatura
Ti = Titânio

US\$ = dólar norte americano
UV = Raios ultravioleta
UV-Vis = ultravioleta – visível
V = Volt
Zn = zinco
 γ = tensão superficial
 θ = ângulo
 Φ_a = Distância entre partículas (nm)

Capítulo 1. Introdução

O uso da nanotecnologia vem modificando substancialmente a forma como os diversos tipos de materiais são utilizados. Em escala nanométrica (10^{-9} m) os materiais, invariavelmente, apresentam comportamento muito distinto de suas conhecidas propriedades físicas e químicas em escalas maiores principalmente no que tange à sua reatividade química, resistência mecânica e comportamento sob ação da luz.

Graças ao aumento da superfície de contato enormemente aumentada das nanopartículas em comparação às usuais dimensões micrométricas, o uso de substâncias pulverizadas a esses tamanhos vem proporcionando avanços na área de catálise química e na montagem de estruturas maiores utilizando nanomateriais como alicerces básicos.

A área médica ainda busca a maior eficiência de fármacos seja com novos compostos farmacêuticos bem como a reatividade desses compostos, principalmente os de ação contra microorganismos.

Particularmente, as nanopartículas metálicas e de seus óxidos provaram, no decorrer dos anos, terem aplicações medicinais pela ação dos íons e metais reduzidos contra bactérias patológicas graças à interação com as células vivas.

Dentre esses metais, a prata provou ser desde a antiguidade um antibiótico potente, a despeito de seu alto custo de obtenção, o que é praticamente o único limitante para seu uso no combate a infecções.

Somando a ação contra microorganismos da prata à sua maior eficácia em tamanho nanométrico, seria possível, utilizando pequenas quantidades do metal, seu uso em hospitais no tratamento de infecções bacterianas e fúngicas substituindo em parte o uso de antibióticos, geralmente bastante tóxicos e com grande tendência a se tornarem inócuos, graças ao crescente aumento da resistência dos microorganismos a estas drogas.

Muito embora a literatura seja rica em pesquisas sobre a ação biocida da prata, os estudos praticamente focaram na área biológica, com poucos detalhes sobre as

condições de síntese das nanopartículas de prata e principalmente sobre meios de estabilização das partículas que permitissem a reprodutibilidade dos métodos.

Neste trabalho, foi focada a padronização de alguns métodos de síntese, a estabilização de nanopartículas de prata, e o estudo de sua estabilidade a curto e médio prazo (aproximadamente oito meses).

Como a literatura é rica na comprovação da eficácia biocida da prata, os testes de laboratório tiveram como objetivo a síntese química das nanopartículas, e seu possível uso em materiais têxteis seja na proteção desses têxteis contra a proliferação de microorganismos, seja no uso em curativos à base de prata, buscando uma forma de tornar mais acessível seu uso à população lançando mão da maior área superficial dos materiais em detrimento de sua massa.

Na primeira parte desse trabalho foi dada uma síntese sobre nanotecnologia, produção de nanopartículas e seu uso moderno em materiais têxteis. Posteriormente foi discutida a ação bactericida da prata baseada em estudos recentes, os métodos mais comuns de síntese de suas nanopartículas, e principalmente a estabilização dessas estruturas em diversos meios.

Na segunda parte foram apresentados os materiais e métodos utilizados na síntese e caracterização das nanopartículas de prata sintetizadas por via redução química de seus sais focando nos métodos de Lee and Meisel (1982) e Turkevitch (1951), procurando uma padronização dos métodos, já que a literatura mostra diferentes detalhes, levando a distintos resultados tanto na fabricação como na estabilização das nanopartículas de prata.

Por fim, a parte prática mostrou todos os testes realizados e conclusões quanto à melhor forma de utilizar os métodos citados, provando ser possível a reprodução das sínteses em laboratório.

Objetivos

- Discutir sobre propriedades das nanopartículas
- Discutir a ação bactericida da prata
- Discutir os métodos de síntese química constantes na literatura (Lee and Meisel – 1982, Turkevitch – 1951)
- Analisar a reprodutibilidade dos métodos de síntese
- Analisar a estabilidade dos colóides produzidos em diversos meios

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1) Nanociência e Nanotecnologia ^(14, 15, 16, 25, 31,44)

2.1.1) Conceitos e definições

A nanociência é definida como o estudo dos fenômenos e manipulação dos materiais na escala atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades diferem significativamente daquelas observadas macroscopicamente (The Royal Academy of Engineering).

A nanotecnologia é uma tecnologia multidisciplinar surgindo em várias áreas do conhecimento científico como a mecânica, óptica, eletrônica, medicina e odontologia, energia, têxtil, etc. O prefixo “nano” (do grego anão) é usado para indicar a ordem de grandeza de 10^{-9} ou bilionésimo, sendo um nanômetro, cerca de 100.000 vezes menor que a espessura de um fio de cabelo humano. Uma célula sanguínea humana possui cerca de 7.000 nm de diâmetro enquanto uma molécula de água alcança em seu tamanho quase 0,3 nm. O objetivo da nanotecnologia é baseado na manipulação de átomos, moléculas e demais partículas de ordem de grandeza nanométrica com o objetivo de criar novas estruturas de materiais e, com, isso, alcançar diferentes propriedades⁽¹⁴⁾. Pode-se observar um comparativo de tamanhos entre estruturas na figura 1.

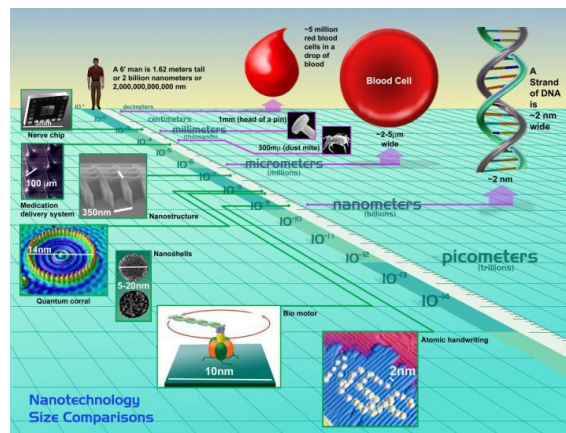


Figura 1. Gráfico comparativo entre tamanhos de estruturas

Fonte: Bordogna, J. Remarks, IEEE 2003 International Electron Devices Meeting Washington, DC December 8, 2003⁽⁶⁾

Inicialmente, um artigo sobre a nanotecnologia foi publicado em 1959 pelo físico Richard Feynman sob o título “*Atomic assembly*” cuja precursora foi uma palestra do mesmo ano denominada “*There's Plenty of Room at the Bottom*”⁽¹¹⁾. No artigo, Feynman defendeu que a nanotecnologia, graças a um tipo de construção desde os alicerces manométricos, proporcionaria materiais com menor quantidade de defeitos e propriedades muito superiores.

O fundamento da nanotecnologia baseia-se no fato de que as propriedades das substâncias mudam substancialmente quando reduzidas a escalas muito pequenas. Quando um material bruto é dividido em pequenas partículas com uma ou mais de suas dimensões atingindo uma escala nanométrica, essas partículas apresentam propriedades inesperadamente diferentes. É sabido que átomos e moléculas comportam-se individualmente ou em pequenos aglomerados diferentemente dos materiais que formam. Enquanto os corpos têm seu comportamento regido pela mecânica clássica, as partículas (átomos e moléculas) seguem os preceitos da mecânica quântica. Entre essas duas dimensões, partículas nanométricas podem ser manipuladas para que o material formado possua propriedades únicas. Algumas cerâmicas, que geralmente são corpos quebradiços, quanto têm seus grãos reduzidos para escalas de nanômetros, tornam-se mais maleáveis e deformáveis. Algumas partículas nanométricas podem interferir em matrizes poliméricas (usualmente com mesmo tamanho da própria matriz) resultando em compósitos com propriedades singulares. Na indústria têxtil, nanopartículas têm se mostrado muito úteis na confecção de novos tecidos pelas nanoestruturas utilizadas, tanto durante a manufatura como no acabamento.

As propriedades em grande escala dos materiais compostos na maioria das vezes mudam com a incorporação de nano-ingredientes. Metais com tamanhos de grão de aproximadamente 10 nm são cerca de sete vezes mais duros e tenazes do que os comumente encontrados com tamanho de algumas centenas de nm.

A definição de nanotecnologia é de certa forma controversa, mas é de consenso geral que as dimensões das partículas devem estar no intervalo de 1 – 100 nm. Outro consenso é de que as propriedades das nanopartículas, diferentes das em escalas maiores, baseiam suas propriedades no fato de que as superfícies

envolvidas são muito maiores em comparação aos volumes propiciando maiores áreas de contato. Na verdade, quando uma partícula decresce em tamanho uma grande proporção de seus átomos é encontrada na superfície comparada às camadas mais internas. Por exemplo, uma partícula de tamanho 30 nm possui cerca de 5% de seus átomos na superfície. Aos 10 nm essa proporção aumenta para 20% chegando, para um tamanho de 10 nm, a 50% dos átomos na superfície. Deduz-se então que nanopartículas possuem uma muito maior superfície por unidade de massa comparada a partículas maiores^(10,14,16). Como reações químicas ocorrem nas superfícies, significa que nanopartículas são extremamente mais reativas do que uma massa de material feito de partículas maiores. A tabela 1 mostra comparações entre o tamanho das partículas e a fração dos átomos do material na superfície.⁽¹⁰⁾

Tabela 1. Relação entre tamanhos de partículas e a fração de átomos na superfície.

<i>Tamanho da partícula (nm)</i>	<i>Número de átomos</i>	<i>Fração na superfície (%)</i>
0,5	1	-
1,0	8	100
2,0	64	99
5,0	1.000	50
10,0	8.000	25
20,0	64.000	12

Fonte: Guozhong Cao. Nanostructures and nanomaterials pg 37-50, imperial Press 2004⁽¹⁶⁾

Para exemplificar, tomemos uma placa circular de ouro com diâmetro de 40 mm, com massa de 30 g. Considerando-se uma espessura de aproximadamente 2 mm, teríamos uma área de cerca de 28 cm². Se toda a massa de ouro fosse dividida em partículas de 1 nm de diâmetro, teríamos uma área total de aproximadamente 11.400 m², ou seja, cerca de 4,2 milhões de vezes a área original.

No intervalo de 1-100 nm, as propriedades quânticas vêm à luz. As propriedades dos materiais são invariavelmente uma média das forças quânticas afetando todos os átomos. Quando a escala de tamanho é reduzida, chegaria-se a um ponto onde se observaria individualmente as partículas, onde, a média das forças quânticas já não domina a gama de propriedades. Com apenas a redução em tamanho,

materiais podem apresentar várias diferentes características e novas propriedades como condutividade elétrica, elasticidade, tenacidade e resistência, temperatura de transição vítrea, propriedades magnéticas, acumulação de carga elétrica, diferentes cores e grande reatividade (graças à maior superfície de contato). Por exemplo: Carbono em forma de grafite tem baixa dureza e é relativamente maleável. Em nanoescala o carbono é mais resistente que o aço e seis vezes mais leve. O óxido de zinco, usualmente branco e opaco, em nanoescala é transparente. O alumínio em nanoescala apresenta combustão espontânea e pode ser usado como combustível para projéteis e veículos lançadores^(14,15).

Na área de engenharia química existe uma habitual familiaridade com certos sistemas em escala nanométrica. Sistemas coloidais são provavelmente os mais conhecidos para aplicação da nanotecnologia, incluindo surfactantes, enzimas, hormônios, proteínas, polímeros solúveis e dispersões de partículas, entre outros.

Dentre as propriedades mais importantes que são influenciadas pela redução de tamanho para escalas nanométricas pode-se destacar:

a) Propriedades mecânicas de nanomateriais: A nanotecnologia pode ser usada para tornar os materiais mais resistentes, fortes e leves. Uma análise mais detalhada revela que tanto os diferentes metais quanto as cerâmicas são constituídos por um aglomerado estrutural específico de grãos de tamanhos microscópicos e nanoscópicos. As propriedades mecânicas desses materiais são fortemente dependentes do tamanho e da disposição espacial desses grãos. Como regra geral, quanto menor o tamanho dos grãos, mais duro e tenaz pode ser o material correspondente. O aumento do entendimento da relação estrutura-propriedades resultante do avanço das técnicas de nanociências e a possibilidade de maior controle na preparação de materiais nanoestruturados são fatores de grande otimismo quanto ao advento de novos materiais com melhores e até mesmo inusitadas propriedades mecânicas.

b) Propriedades ópticas dos nanomateriais: A luz emitida por um material depende da organização de seus níveis eletrônicos. Pelo tamanho característico das nanopartículas, seus elétrons ficam confinados em níveis discretos de energia, tendo a separação entre eles uma fina e direta dependência com as dimensões

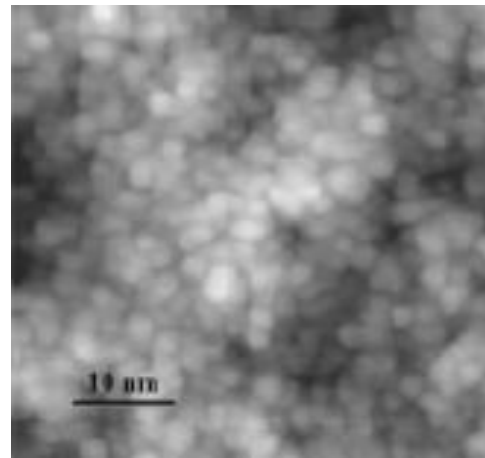
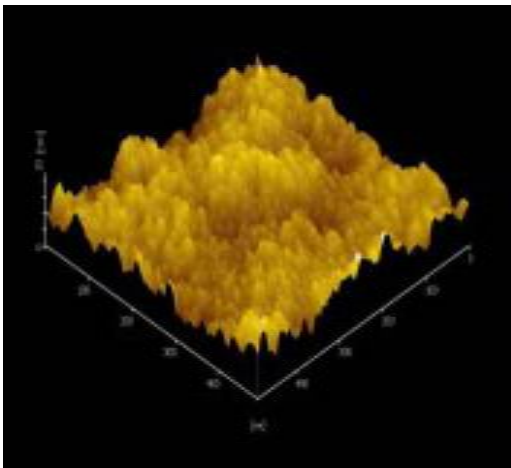
físicas do objeto. Assim, a exemplo do que fora empiricamente praticado pelos vidreiros medievais, é possível controlar a cor da luz emitida por um nano-objeto pela seletiva escolha de seu tamanho. Hoje, com base no conhecimento da estrutura em escala mesoscópica dos materiais, a nanotecnologia busca desenvolver lasers e diodos preparados a partir de materiais semicondutores de tamanho nanométrico, que possam assim emitir luz com frequências bem definidas e apropriadas para diferentes tipos de aplicações.

c) Propriedades magnéticas dos nanomateriais: As propriedades magnéticas de uma nanopartícula dependem fortemente de seu tamanho. Assim, por exemplo, o ferro é um material magnético usado para se fazer ímãs permanentes. No entanto, nanopartículas de ferro de tamanho menor do que 10 nm deixam de se comportar como um ímã. O desenvolvimento de aplicações de materiais magnéticos teve um enorme progresso nos últimos anos devido à possibilidade de fabricação controlada de filmes metálicos extremamente finos, com espessura igual a 1 nm, ou menor. Em termos específicos, o fenômeno conhecido como magnetorresistência gigante, é observado em amostras contendo multicamadas ultrafinas de materiais magnéticos, separadas por filmes metálicos não magnéticos. Como a resistência elétrica de sistemas desse tipo varia enormemente em função do campo magnético neles aplicado, esses materiais já vêm encontrando aplicação em cabeças de leitura e gravação de discos magnéticos.⁽¹⁵⁾

Outro critério de definição é considerar que a nanotecnologia é aquela em que as partículas são manipuladas pelo homem. Se não fosse assim, qualquer estrutura natural em escala nanométrica teria que ser incluída, o que não faria jus ao termo tecnologia.

Embora o termo seja relativamente de uso recente, a nanotecnologia não é uma ciência nova. Químicos têm elaborado polímeros feitos de subunidades em escala nanométrica por muitas décadas, e componentes de chips de computador usando nanotecnologia são criados há mais de 20 anos.

Um campo importante considerando os domínios da nanoescala são os diversos tipos de microscopias com resolução em tamanho nanométrico. Microscópios eletrônicos de transmissão (MET) e novos desenvolvimentos na microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitem vasto uso dessas técnicas para a observação das partículas. Microscópios por varredura de sensor (SPM) como o de força atômica (MFA) podem ser aplicados na observação de superfícies muitas vezes mostrando átomos individuais. A microscopia de força atômica pode ser usada para a observação de amostras não condutoras de eletricidade, enquanto outro tipo de microscópio, o de efeito túnel (STM) é usado em amostras condutoras. Algumas estruturas nano são mostradas nas figuras. 2, 3 e 4



Figuras 2 e 3. Imagens de MFA de uma nanoestrutura de uma superfície de ouro depositado
Fonte: John H Xin - Nanotechnology for Textiles and Apparel- Institute of Textiles & Clothing -
The Hong Kong Polytechnic University⁽⁴⁴⁾

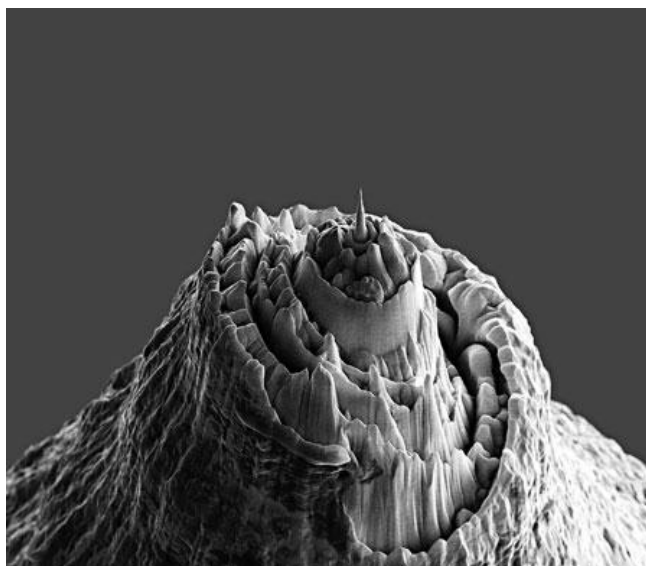


Figura 4. Filamento de ouro observado ao STM. A pequena ponta no centro da imagem é da ordem de poucas dezenas de nanômetros

Fonte: Gazzadi, G.C. - S3 (INFM-CNR), Modena; P. Gucciardi, CNR-IPCF, Messina. Artwork: Lucia Covi
(12)

Pode-se definir o termo “Nanomateriais” como a classe de materiais cujas propriedades diferem dos materiais ortodoxos em virtude de seu grau estrutural em escala nanométrica⁽¹⁵⁾.

Existem dois procedimentos gerais para se obter materiais na escala nanométrica. Uma primeira abordagem, o chamado procedimento "de baixo para cima" (*bottom up*), consiste em tentar construir o material a partir de seus componentes básicos (ou seja, seus átomos e moléculas). Por outro lado, é também possível fabricar um objeto nanométrico pela eliminação do excesso de material existente em uma amostra maior do material, à semelhança da maneira como um artista trabalha os pequenos detalhes em uma escultura, fazendo o cuidadoso desbaste do supérfluo ou excedente de um grande bloco de pedra ou madeira. Este procedimento "de cima para baixo" normalmente se vale das chamadas técnicas de litografia, que correspondem a uma série de etapas de corrosão química seletiva e extremamente precisa para a preparação final do objeto nanométrico a partir de um bloco macroscópico do material.

Em um esquema "de baixo para cima", é possível construir um nano-objeto pela deposição lenta e controlada de átomos sobre uma superfície bastante polida e

regular. Muitas vezes, os átomos depositados se organizam espontaneamente, formando estruturas bem definidas de tamanho nanométrico. Isto ocorre, por exemplo, quando átomos de germânio são evaporados sobre uma superfície de silício. Como a distância entre os átomos é diferente nos cristais destes dois materiais, os átomos de germânio se organizam na forma de uma pirâmide, em vez de simplesmente formarem uma camada regular de átomos sobre a superfície do silício. Este é um exemplo do chamado processo de auto-organização, ou auto-agrupamento. É também possível construir objetos nanométricos a partir de reações químicas controladas. Nanopartículas de materiais metálicos, como por exemplo a prata, são obtidas em reações químicas em meios aquosos, nas quais os átomos de prata dissolvidos na solução se juntam para formar agregados de tamanho nanométrico^(14,15).

Uma importante etapa no desenvolvimento das nanociências e nanotecnologias ocorreu no fim da década de 80, quando pesquisadores da IBM mostraram que um microscópio de varredura por sonda pode ser usado não apenas para visualizar átomos, mas também para manipulá-los, ou seja, mover de forma controlada átomos de uma espécie depositados sobre uma superfície de outro material. Foi assim concretizada a visão de Feynman de construção, átomo a átomo, de objetos nanométricos. Desde então, microscópios desse tipo estão sendo usados para criar diferentes tipos de estruturas nanométricas.

Já no procedimento "de cima para baixo" (*Top down*), a técnica pode ser usada para a construção de um objeto nanométrico a partir de um bloco maior de material. A primeira etapa desta técnica consiste em cobrir o material a ser trabalhado (silício, por exemplo) com uma fina camada de um polímero que, ao ser em seguida tratado por luz, se tornará insolúvel em algumas regiões específicas da amostra, segundo um padrão pré-estabelecido. Usando métodos ópticos, o padrão desejado pode ser fielmente projetado na amostra coberta pela resina polimérica sensível à luz. Desta forma, os menores detalhes registrados na amostra são aproximadamente do tamanho do comprimento da onda da luz utilizada. Detalhes tão pequenos como 100 nm podem ser obtidos usando-se luz ultravioleta (UV). Finalmente, a amostra é cuidadosamente exposta a uma solução ácida que

remove o excesso de material polimérico que não foi exposto à luz e, portanto, não foi polimerizado, deixando assim o silício exposto segundo o padrão desejado. Alternativamente, e em situações especiais, a camada polimérica pode ser diretamente retirada pelo uso de um feixe de elétrons, o que permite obter detalhes com resolução de até 20nm. ^(14,15,16).

2.1.2) Aplicações dos nanomaterias

Dentre as mais recentes aplicações dos nanomateriais destacam-se:

- a) Cosméticos (protetores e loções solares)*
- b) Têxteis bacteriostáticos e bactericidas*
- c) Compósitos (compósitos de nano-óxidos)*
- d) Cerâmicas (área de cerâmica fina)*
- e) Revestimentos (tintas e coatings em geral)*
- f) Ferramentas de corte de alto desempenho (nano carbeto de tungstênio, titânio ou tantálio)*
- g) Farmacêutica (armazenadores e transportadores de fármacos)*

O potencial para as aplicações em desenvolvimento e futuras das nanopartículas é bastante vasto

- a) Compósitos de nanotubos de carbono*
- b) Células a combustível*
- c) Purificação de água*
- d) Lubrificantes de alto rendimento*
- e) Novos materiais magnéticos*
- f) Implantes cirúrgicos*
- g) Cerâmicas usináveis*
- h) Vestimentas de alta resistência de uso militar*

2.1.3) Processos de síntese de nanomateriais ^(10,16,37)

Vários estudiosos dos materiais conseguiram significativo desenvolvimento nos métodos de síntese de nanomateriais sólidos.

A síntese de nanopartículas é um processo complexo. Existem, basicamente, três principais categorias de síntese: Síntese em estado sólido, fase de vapor e precipitação em solução. Embora todas as três sejam usadas na síntese de nanopartículas a mais comum e universalmente usada é a de síntese em estado sólido. Inclusive, é ainda o processo de menor custo entre os demais. As principais técnicas são descritas a seguir.

2.1.3.1) Síntese em estado sólido : ⁽¹⁰⁾

Nesta técnica um tratamento térmico é seguido de uma fina moagem. Consegue-se, assim, partículas da ordem de 100 nm de media. A moagem mecânica é a preferida e mais antiga técnica para se conseguir pós microcristalinos (micronização). Pela moagem micronizada, partículas de até 30 nm são conseguidas partindo-se de maiores (200 µm). Este processo é característico da técnica de *top down*. Um dos primeiros esforços para a fabricação de nanopartículas foi feito pela *Exxon–Mobil* quando sintetizaram uma liga de alumínio pela moagem por moinho de bolas numa atmosfera de nitrogênio. De qualquer forma, o processo embora largamente usado não permite, como se poderia esperar, um controle de tamanho de partículas.

2.1.3.2) Síntese na fase vapor ^(16, 37)

Na síntese em fase vapor, a formação das nanopartículas tem lugar na fase gasosa. Nesta técnica, a condensação de átomos e moléculas forma as nanopartículas. Este processo é relativamente antigo e usado por muitas empresas há décadas em reatores para a fabricação de nanopartículas de negro-de-fumo ou dióxido de titânio. Quando uma partícula se forma, colide rapidamente com um gás inerte num ambiente de baixa pressão, formando tamanhos muito pequenos. Genericamente envolve a hidrólise de cloretos metálicos em fase gasosa com influência de água. A reação produz um óxido metálico tendo o gás clorídrico (HCl) como subproduto, sendo reciclado. Os pós possuem uma área significativamente

grande (ex. $50 \text{ m}^2 / \text{g TiO}_2$) com um tamanho primário de partícula de 21 nm. A última e mais avançada técnica de síntese na fase vapor é conhecida como condensação por gás inerte. Embora de custo elevado, é considerada como de fino controle de tamanho de partículas. As partículas são formadas quando átomos oriundos de uma fonte quente perdem rapidamente a energia colidindo com átomos de um gás inerte. Os tamanhos podem ser inferiores a 10 nm e vários metais podem ser sintetizados nesta escala, como Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg e Ni. As partículas formadas que nucleiam na fase gasosa são coletadas numa superfície de cobre refrigerada a água como pode ser observado na figura 5.⁽¹⁶⁾

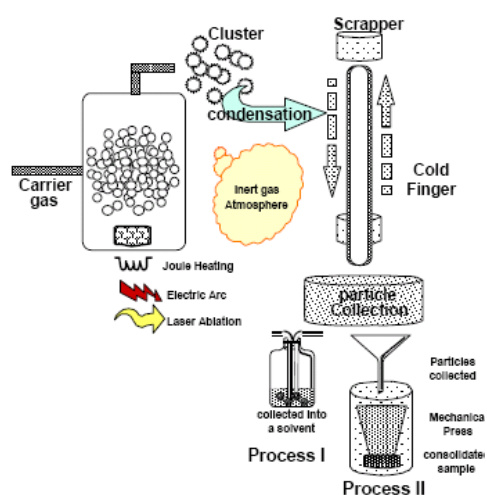


Figura 5. Desenho esquemático do sistema de Condensação por gás inerte.
Fonte : Guozhong, Cao Nanostructures and nanomaterials, imperial Press 2004⁽¹⁶⁾

2.1.3.3) Síntese por via úmida ou precipitação em solução^(10,16,17,,22,,28,31)

O processo de precipitação em solução envolve a evolução de redes coloidais através da formação de suspensões coloidais (sol) e a gelificação do sol para formar uma rede numa fase líquida contínua (gel). O material de partida é processado para formar um óxido disperso formando um sol com a água ou ácidos diluídos. A remoção do líquido leva à formação do gel. A transição de sol para gel controla a distribuição de tamanho das partículas. A calcinação do gel (normalmente a temperaturas cerca de 800°C) produz o óxido. O esquema de síntese pode ser observado na figura 6.⁽²²⁾

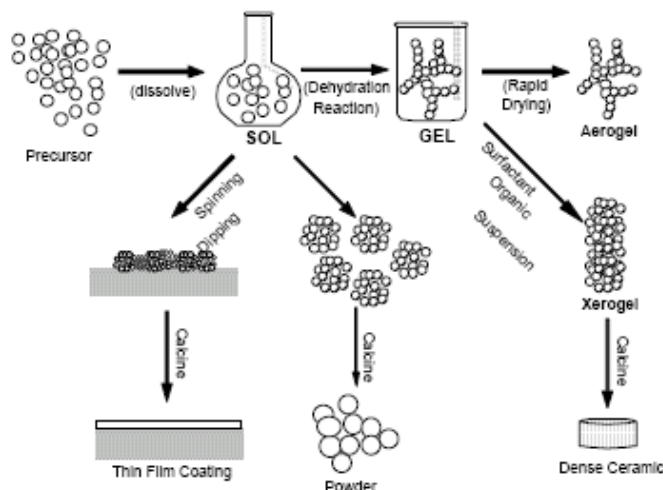


Figura 6. Representação esquemática do processo sol-gel.
Fonte : Kong et al. Science 28 January 2000:Vol. 287, no. 5453, pp. 622 - 625DOI:
10.1126/science.287.5453.622⁽²²⁾

É de praxe a síntese de nanopartículas metálicas mediante a redução de seus sais com potentes redutores. Assim são preparados colóides de Ag, Cu, Zn e Au. Também é possível a síntese de nanopartículas dispersas em um meio aquoso ou coloidal usando o meio como veículo de aplicação. Dentre os veículos poliméricos mais usados para a suspensão de nanopartículas metálicas estão a Polivinilpirrolidona (PVP), poli (vinil álcool), a carboximetilcelulose sódica (CMC) e os poliglicóis.

A maior dificuldade para se desenvolver um bottom-up adequado reside no fato de controlar o tamanho das partículas e fazer cessar o crescimento daquelas por agregação. Outra dificuldade está em purificar-se o material final por causa dos subprodutos da reação. Por fim, a produtividade desta técnica é muitíssimo baixa e quase que inteiramente destinada a pesquisas.

A preparação de colóides cobre uma extensa gama de diferentes materiais, sendo que o que tais sistemas possuem em comum são suas unidades constituintes quando pequenas partículas que apresentam pelo menos uma dimensão característica na ordem de 1 nm a 1 µm, são dispersas homogeneamente num meio contínuo, que pode ser um gás, líquido ou mesmo um sólido. Para que tais materiais tenham uma aplicação potencial, entretanto, existe a necessidade de que apresentem estabilidade tanto de tamanho quanto da forma de suas unidades

constituintes, e ainda que apresentem uma distribuição de tamanhos monodispersa (onde a diferença de tamanhos não seja superior a 10%).^(17,22)

Uma das diversas maneiras de se obter colóides nanoparticulados é através da síntese por precipitação, cujas reações envolvem a ocorrência simultânea de processos como nucleação, crescimento e agregação das partículas. Devido à dificuldade em se isolar cada um desses processos para seu estudo independente, seus mecanismos ainda não são inteiramente conhecidos. Resumidamente, as reações de precipitação tendem a exibir as seguintes características:

a) os produtos das reações de precipitação são geralmente espécies pouco solúveis formadas sob condições de supersaturação;

b) as condições de baixa solubilidade e supersaturação demonstram que a nucleação é o passo chave na precipitação onde um grande número de partículas pequenas será produzido;

c) a condição de supersaturação necessária para induzir a precipitação é usualmente o resultado de uma reação química, e sendo assim, as variáveis da reação, como a proporção molar entre os reagentes, ordem e velocidade de adição dos reagentes etc., afetam diretamente o tamanho, a distribuição e a morfologia do produto resultante. As reações químicas utilizadas para induzir a precipitação podem ser de diferentes características, como a oxidação, hidrólise, redução etc.

A simples precipitação de um composto não faz com que o produto seja nanoparticulado e/ou monodisperso. Os processos de nucleação e crescimento governam o tamanho e a morfologia do precipitado.

A síntese química permite a manipulação da matéria ao nível molecular, que devido ao meio de dispersão com uma boa homogeneidade é quase sempre conseguida além de permitir um controle mais rígido do tamanho das partículas, forma e distribuição de tamanhos. Fundamental é, no entanto, um bom conhecimento da química de cristalização, termodinâmica, equilíbrio de fases, fluidodinâmica e cinética de reações.

Há algumas dificuldades no processamento de nanopartículas por via de síntese química. Em alguns processos, a síntese é complexa e muitas vezes produz

substâncias contaminantes do meio ambiente. Impurezas durante a síntese podem ser captadas afetando as propriedades das partículas formadas. Fatores econômicos na busca de uma escala industrial de materiais nem sempre são bons dependendo da constituição química e de tamanho das partículas fabricadas.^(15,16,17)

As partículas formadas por síntese química podem ser do tipo cristal simples ou formadas de subunidades. As pequenas subunidades são definidas como as partículas primárias que se juntam formando aglomerados chamados partículas secundárias. A medida das partículas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) apenas pode determinar as dimensões das partículas secundárias. Para materiais cristalinos, as dimensões das partículas primárias podem ser levantadas por espalhamento de raios-x ou então numa imagem de campo escuro por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estas duas técnicas são mais diretas e menos afetadas por erros experimentais. Para partículas amorfas, o tamanho das partículas podem também ser estimadas com boa precisão pela imagem de um campo claro de um microscópio eletrônico de transmissão (MET).⁽¹⁰⁾

Em geral, o tamanho das partículas e sua distribuição, teor de cristalinidade, estrutura cristalina e grau de dispersão são afetados pela cinética da reação. Fatores que influenciam a velocidade das reações incluem a concentração dos reagentes, temperatura de reação, pH , e a ordem em que os reagentes são adicionados à solução. Algumas partículas compostas de multielementos são precipitadas conjuntamente em uma solução, porém, muitas espécies requerem diferentes pH para sua síntese, o que dificulta a fabricação e precipitação conjunta⁽¹⁷⁾.

2.1.4) Agregação de partículas e estabilização (8,13,16, 27, 28,31)

Partículas finas, incluindo as em escala nanométrica, devido à sua grande superfície, frequentemente se aglomeram para formar partículas secundárias a fim de minimizar a área total e com isso baixar a tensão de superfície do sistema. Quando as partículas juntam-se formam aglomerados chamados agregados. Muitas vezes, materiais contendo partículas finas, o que inclui algumas tintas, pigmentos, e revestimentos diversos requerem que as partículas estejam dispersas no meio de maneira não aglomerada. A agregação das partículas tanto pode ocorrer durante a fase de síntese, secagem ou processos posteriores. Com isso, é importante evitar a agregação das partículas contra aglomerações não desejadas em cada fase da produção de nanopartículas. Surfactantes podem ser usados no processo de síntese ou mesmo para dispersar as partículas recém sintetizadas.

Tecnologias diversas fazem uso de surfactantes. Em norma geral, um surfactante é um agente de ativação de superfície com uma estrutura contendo uma parte liofílica (atrativa de solvente) e outra liofóbica (repulsiva de solvente). Dependendo das cargas na superfície ativa, os surfactantes são classificados como aniônicos, catiônicos, *zwitteriônicos* (carregando ambas as cargas) ou não iônico. ⁽²⁸⁾

Aglomerações de partículas são causadas por forças de Van der Waals e/ou forças que tendem a diminuir a energia de superfície do sistema. Quando as partículas tipicamente da ordem de micrômetros ou nanômetros e estão dispersas num solvente as forças de Van der Waals e os movimentos Brownianos desempenham importantes papéis, pois a influência da gravidade torna-se desprezível. Iremos nos referenciar a partículas nanométricas daqui em diante, pois partículas um pouco maiores (micrométricas) são foco de outros estudos. Além disso, limitaremos a discussão a partículas esféricas.

As forças de Van der Waals apenas são significativas em curtas distâncias. Os movimentos Brownianos garantem, que as nanopartículas colidam todo o tempo umas com as outras. A combinação das forças atrativas de Van der Waals e os movimentos Brownianos resultam na formação dos aglomerados.

A atração de Van der Waals entre duas nanopartículas é definida como a soma da interação molecular de todos os pares de moléculas compostos de uma molécula

de cada partícula. A integração de todas as interações de Van der Waals entre duas partículas de raio r separadas à distância S , nos dá a energia total de interação ou atração potencial, considerando que a distância entre as partículas seja significativamente menor que o raio dessas partículas:

$$\Phi_a = -A.r / 12 S$$

Onde A é a constante de Hamaker, r o raio médio das partículas e S , a distância entre as superfícies das partículas⁽¹⁰⁾.

Para efeitos de exemplo, a Tabela 2 mostra a constante de Hamaker para vários materiais:

Tabela 2 . Constante de Hamaker para alguns materiais

<i>Materiais</i>	<i>A</i>
Metais	16.2-45.5
Ouro	45.3
Oxidos	10.5-15.5
MgO	10.5
SiO ₂ (fundida)	6.5
SiO ₂ (quartz)	8.8
Cristais iônicos	6.3-15.3
CaF ₂	1.2
Calcita	10.1
Polímeros	6.15-6.6
Poli (Cloreto de vinila)	10.82
Poli (óxido de etileno)	7.51
Água	4.35
Acetona	4.20
Tetracloroeto de carbono	4.78
Clorobenzeno	5.89
Acetato de etila	4.17
Hexano	4.32
Tolueno	5.40

Fonte : Guozhong, Cao Nanostructures and nanomaterials pg 37, imperial Press 2004⁽¹⁶⁾

Dois métodos são comumente usados para evitar a agregação das partículas. O primeiro deles causa a dispersão por repulsão eletrostática resultante da interação entre a camada dupla eletrônica - *electrical double layer* (EDL) que cerca as partículas, já que sempre existe uma distribuição desigual de cargas entre a superfície da partícula e a do solvente. A estabilização eletrostática ocorre quando

as forças eletrostáticas repulsivas superam as forças atrativas de Van der Waals entre as partículas. A EDL é uma estrutura que aparece na superfície de um corpo quando é colocado em um solvente líquido. Ela é constituída de duas camadas de íons paralelos. A primeira camada é a chamada carga de superfície (que pode ser positiva ou negativa) e que coincide com a superfície do corpo. A segunda camada está na superfície do líquido e eletricamente é oposta à primeira camada. Esta segunda camada é difusa pois é formada de íons livres pela influência da atração elétrica e movimento térmico, sendo, por isso, chamada de camada difusa. A EDL é evidente em sistemas com grande disparidade entre a superfície e o volume. Um exemplo claro desse efeito aparece no leite comum, quando as partículas de gordura são cobertas com uma EDL prevenindo a coagulação daquelas. Pode ser encontrada em vários sistemas heterogêneos comuns ao cotidiano como o sangue, tintas, cimentos e argamassas cerâmicas. Este método é geralmente eficaz em sistemas diluídos ou em meios orgânicos polares. O método também é muito sensível à concentração de eletrólitos pois a mudança da concentração de cargas pode destruir a EDL resultando na agregação das partículas. Um esquema básico da EDL é apresentado na figura 7.

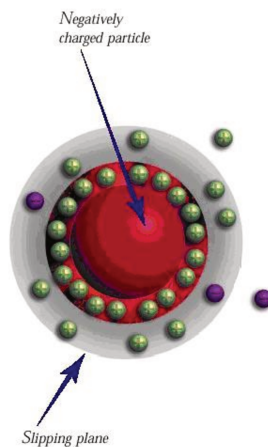


Figura 7. Desenho esquemático da EDL em um líquido em contato com um corpo sólido.

Fonte : GIBBS, R. Silver Colloids Do they work. [S. l.]: Edição do Autor, 1999 ⁽¹³⁾

O segundo tipo de estabilização envolve forças estéricas. A interface ocorre quando cadeias moleculares ligadas a algum ponto da superfície possuem um ramo termicamente móvel na solução. Quando as partículas aproximam-se uma

das outras, a mobilidade das cadeias dentro do solvente fica restrita produzindo um efeito de natureza entrópica. Moléculas dos surfactantes são absorvidas pela superfície das partículas e suas cadeias liofílicas fazem uma interação com o solvente. A interação entre as moléculas produz uma barreira energética contra a interação das partículas. A estabilização estérica pode ocorrer na ausência de barreiras elétricas, sendo efetiva em meios aquosos e não aquosos. É particularmente eficaz para a dispersão de partículas de um meio de alta concentração, existindo uma correlação da estabilidade em relação direta com a viscosidade deste meio. Os surfactantes são avaliados tanto em sua eficiência como em sua eficácia. Eficiência é a medida do equilíbrio da concentração de um surfactante requerido para produzir certa quantidade de efeitos no processo interfacial e é relacionada às mudanças de energia livre ⁽²⁷⁾. Eficácia é o máximo efeito que pode ser obtido quando a superfície é saturada com o surfactante.^(16,27,28) Ambos os esquemas de estabilização seguem o esquema básico da figuras 8 a e 8 b.

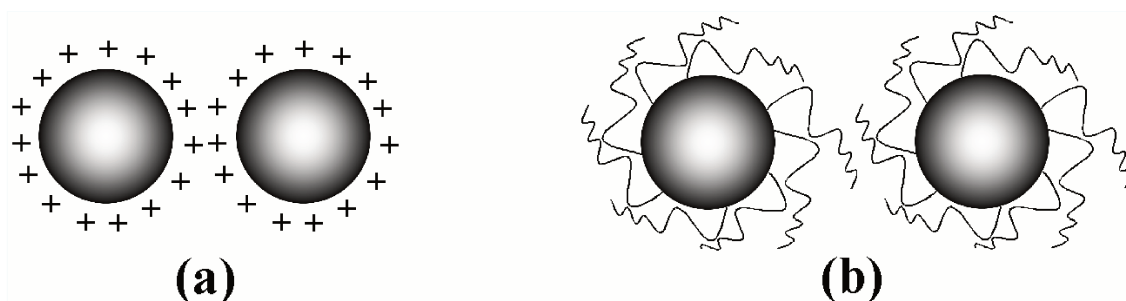


Figura 8 a. Estabilização de tamanhos de partículas por EDL

Figura 8 b. Estabilização por forças estéricas.

Fonte : OLIVEIRA, Marcela Mohallem; UGARTE, Daniel; ZANCHET, Daniela; ZARBIN, A. J. G., "Influência das variáveis de síntese e do tipo de passivante na obtenção de nanopartículas de prata. Anais da 25a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002. v. 1. p. QM-89.⁽²⁸⁾

A síntese de nanopartículas metálicas com grande gama de aplicações pode ser levada a cabo pela solução de sais metálicos com redutores dentro de uma faixa restrita de pH⁽⁸⁾. Precipitações de metais produzem pós da ordem de microns como pode ser caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Cabe salientar, porém, que essas partículas micrométricas não passam de aglomerações de partículas primárias em nanoescala.

2.2) Aplicações têxteis das nanopartículas ^(43,44)

Modernamente os nanomateriais têm sido empregados em diversas aplicações têxteis. Principalmente, as aplicações envolvem conforto ao toque, tecidos autolimpantes, e tecidos bacteriostáticos e bactericidas.

A primeira palavra em nanotecnologia em têxteis foi levada a cabo pela Nano-tex , uma subsidiária da Burlington Industries baseada nos Estado Unidos da América. Após isso, muitas companhias têxteis começaram a investir no desenvolvimento da nanotecnologia.

Coberturas (*coatings*) são a técnica mais comum de usar nanopartículas. A composição daquelas podem modificar a superfície dos têxteis, usando, no método, surfactantes e veículos de aplicação.

O aplique ou *padding* é o mais comum método de aderir as nanopartículas em um têxtil. As nanopartículas são transferidas ao corpo do têxtil, seguida pelo tingimento e cura. As propriedades dos têxteis tratados com nanomateriais incluem repelência à água, sistemas bactericidas, resistência a marcas (amarrotamento), tecidos anti-estáticos, retardantes de chama, melhoria da capacidade de tingimento, proteção UV , etc.

Algumas aplicações têxteis dos nanomateriais podem ser definidas:

2.2.1) Tecidos repelentes de água e autolimpantes ^(4, 30,44)

A repelência à água em tecidos pode ser obtida pelo uso de nanomateriais agindo, preenchendo espaços entre as fibras ou fazendo uso do Efeito lótus.

Os tecidos *Nano-Tex*, por exemplo, aumentam a repelência à água criando nanofios compostos de hidrocarbonetos (hidrofóbicos) com tamanho de 1\1000 de uma fibra de algodão têxtil. São agregados aos tecidos criando um efeito hidrofóbico sem alterar a resistência das fibras. As lacunas entre esses fios (whiskers) no acabamento são menores que uma típica gota d'água, porém maiores que uma molécula. Assim, a água mantêm-se acima desses fios e da camada de acabamento. O líquido, no entanto, pode penetrar no acabamento se for aplicada alguma pressão ⁽⁴⁴⁾

As características autolimpantes de um tecido podem ser obtidas lançando-se mão do “Efeito lótus”.

A flor de lótus (*Nelumbo nucifera*) é um símbolo da pureza em muitas partes da Ásia. A principal razão dessa denominação está no fato de que suas folhas possuem a propriedade autolimpante. Esta propriedade foi estudada intensivamente por dois botânicos alemães da Universidade de Bonn ⁽⁴⁾, que descobriram a razão em 1975. Antes desta descoberta era uma opinião quase geral que quanto menos rugosa fosse a superfície, menos água seria aderida àquela. Usando um microscópio de efeito túnel (STM) os dois cientistas descobriram que a superfície da folha de lótus era, no entanto, bastante rugosa. O que foi mostrado foi uma estrutura que combinava nano e microestruturas formando uma superfície rugosa. A explicação do fenômeno baseia-se em duas características físicas: A repelência à água das micro-estruturas e nanopartículas de material ceroso pouco susceptível ao molhamento.

Devido à sua alta tensão superficial, gotas de água tendem a minimizar sua superfície adquirindo uma forma esférica. Em contato com uma superfície forças de adesão resultam na molhabilidade da superfície, sendo que a intensidade da molhabilidade depende da estrutura da superfície e da tensão superficial do fluido da gota. Devido à estrutura definida, a área de contato e as forças de adesão entre o fluido e a superfície são reduzidas resultando num processo autolimpante. A epiderme das folhas de lótus possui papilas com 10 a 20 μm de altura e 10 a 15 μm de largura preenchidas com um material ceroso. Este material, sendo hidrofóbico, forma uma camada dupla com as papilas da epiderme.⁽⁴⁾

As propriedades de hidrofobia ou hidrofília das superfícies são determinadas pelo ângulo de contato entre a gota de água e a superfície. Quanto maior o ângulo de contato maior a hidrofobia da superfície. Superfícies de contato com um ângulo menor que 90 ° são referidos como hidrofílicas e aquelas com um ângulo maior de 90 ° como hidrofóbicas ⁽³⁰⁾ Algumas plantas mostram ângulos de contato até 160 ° e são chamadas de super-hidrofóbicas apresentando no máximo 3% da superfície em contato com uma gota. . Plantas com uma superfície de camadas estruturadas

como o lótus podem alcançar um ângulo de contato de 170° com uma área de contato real de apenas 0,6%. Tudo isso leva a um efeito de autolimpeza. Partículas de sujeira, com uma área de contato extremamente reduzida são captados por gotículas de água e são, portanto, facilmente removidas da superfície. Se uma gota de água rola em toda a superfície, as gotas de água são maiores que as partículas de sujeira qualquer que seja sua composição química. Este efeito de autolimpeza é baseado na alta tensão superficial da água, o que não funciona com solventes orgânicos que geralmente possuem baixa tensão superficial. Portanto o uso de solventes que não a água, como substância de arraste, não funciona. Este efeito é de grande importância para as plantas, não para mantê-las limpas somente, mas como uma proteção contra patógenos, como fungos ou o crescimento de algas. Isto também se aplica aos animais como borboletas, libélulas e outros insetos que não são capazes de limpar todas as suas partes do corpo voluntariamente. Outro efeito positivo da autolimpeza é a prevenção de contaminação da área de uma superfície da planta exposta à luz, resultando em uma melhor fotossíntese ⁽⁴⁾. As forças atuantes em uma gota de líquido sobre uma superfície são ilustradas na figuras 9

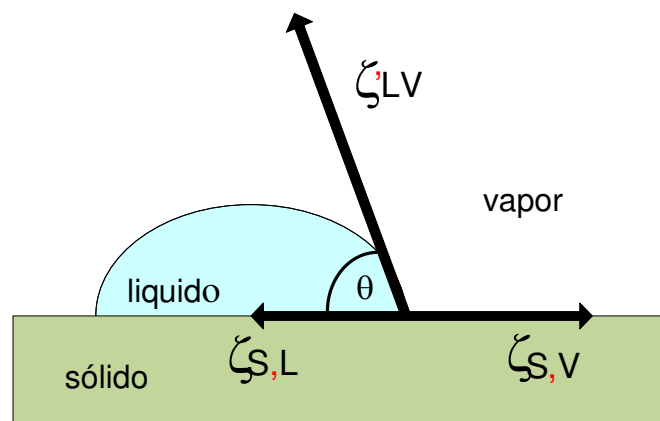


Figura 9. Forças em uma gota de líquido sobre uma superfície

Também, nas figuras 10 e 11 pode-se observar a penetração de gotas de líquido em uma superfície e o mecanismo de rolagem possibilitando a autolimpeza (figura 10) e simulação do efeito lótus em uma folha vegetal por computação gráfica (figura 11).

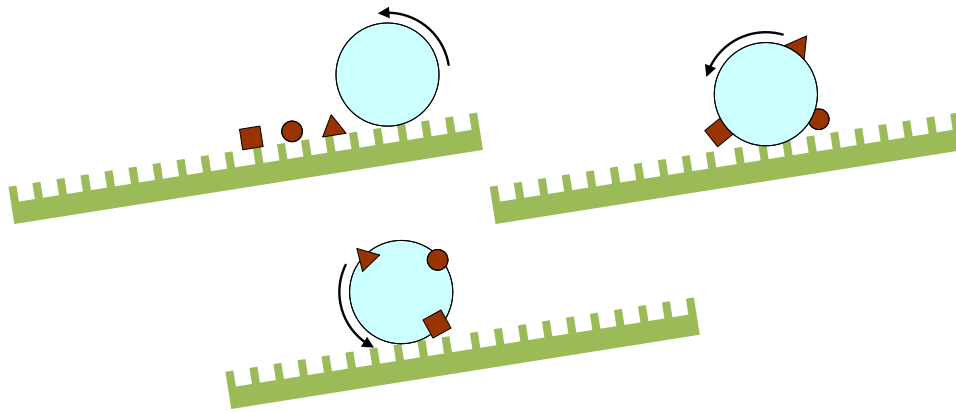


Figura 10. Esquema de penetração de líquidos em superfícies

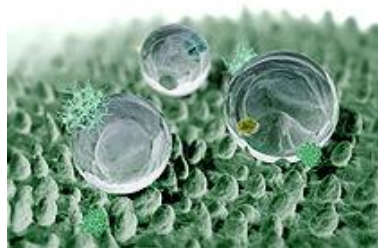


Figura 11. Efeito de computação gráfica mostrando gotas d'água sobre uma folha de lótus
Fonte : BARTHLOTT, Wilhelm; NEINHUIS, C. The purity of sacred lotus or escape from contamination .
EUA: biological surfaces. 1–8. doi:10.1007/s004250050096 ⁽⁴⁾

Os tecidos autolimpantes usam invariavelmente essa propriedade de tensão superficial da água e nas nanoestruturas para tanto usar a água como transporte de partículas da superfície, como impermeabilizar o tecido impedindo que as partículas de sujeira incrustem as fibras, permitindo muitas vezes que a superfície dessas partículas fiquem expostas aos raios ultravioleta com degradação daquelas partículas, como no esquema mostrado na figura 12 ⁽⁴⁴⁾ .

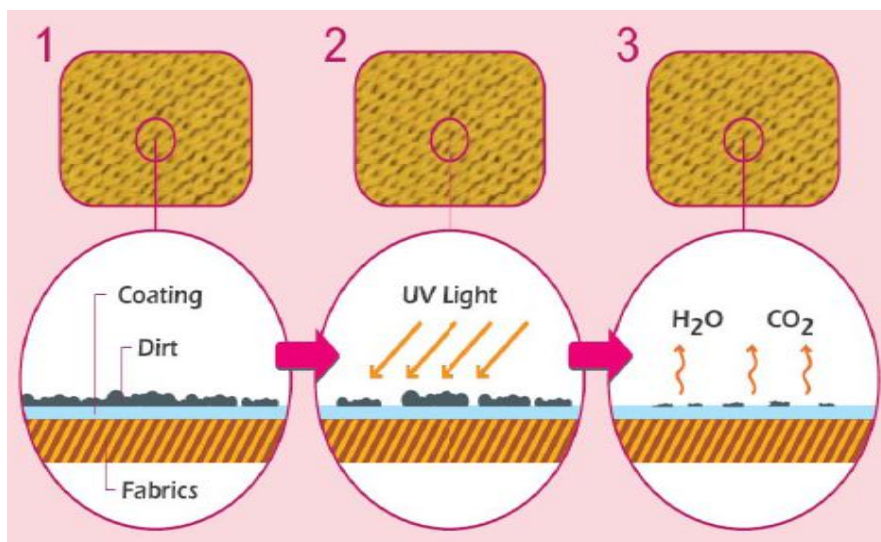


Figura 12. Desenho esquemático de uma estrutura de tecido ativo contra matéria orgânica
 Fonte: John H Xin - Nanotechnology for Textiles and Apparel- Institute of Textiles & Clothing -
 The Hong Kong Polytechnic University ⁽⁴⁴⁾

2.2.2) Tecidos protetores de raios UV ⁽⁴³⁾

Bloqueadores de UV inorgânicos são preferíveis aos orgânicos pois na maioria das vezes são substâncias não tóxicas e quimicamente mais estáveis em ambientes com temperaturas mais elevadas e alto índice de UV. Os bloqueadores inorgânicos são usualmente óxidos. Entre estes, o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) são os mais frequentemente usados. Foi descoberto que o dióxido de titânio e o óxido de zinco em escala nanométrica são mais eficientes na absorção e espalhamento de raios UV do que o convencional tamanho de partícula na ordem de microns, sendo assim melhores bloqueadores de UV. Esta propriedade se baseia no fato das nanopartículas possuírem uma maior área superficial aumentando o contato com os raios UV. O dióxido de titânio também funciona como facilitador da autolimpeza do tecido em forma de filme entre 50 a 80 nm de espessura. Sob a forma de anatase em escala nanométrica o TiO_2 em presença de umidade e radiação UV forma radicais livres que destroem matéria orgânica. A camada protetora de raios UV contendo dióxido de titânio tem seu efeito mantido de até mais de 50 lavagens, com boa perenidade. Imagens de microscopia de varredura em fibras de algodão tratadas com TiO_2 podem ser mais bem visualizadas na figura 13.

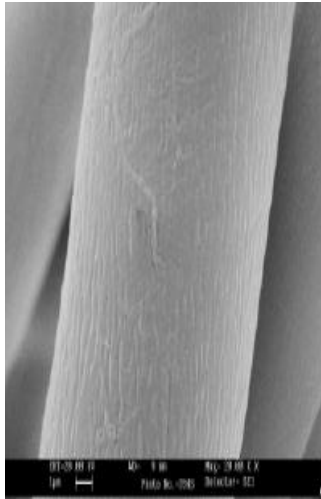


Figura 13 a. Fibra de algodão não tratada

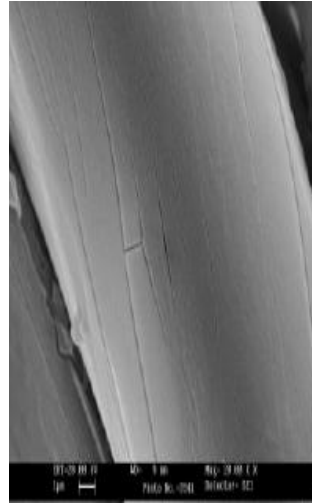


Figura 13 b. Fibra de algodão tratada com filme de TiO₂

Figuras 13 a e 13 b. Imagens de microscopia de varredura em fibras de algodão tratadas com TiO₂
Fonte: John H.Xin - Nanotechnology for Textiles and Apparel- Institute of Textiles & Clothing - The Hong Kong Polytechnic University⁽⁴⁴⁾

2.2.3) Tecidos anti-estáticos ⁽⁴³⁾

Cargas estáticas usualmente se formam em fibras sintéticas como poliamidas e poliésteres pela constante absorção de umidade desses polímeros. Fibras tipo celulósicas por sua grande absorção de umidade acumulam cargas estáticas. Assim, buscando diminuir a eletricidade estática dessas fibras usa-se a nanotecnologia pelo uso de dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) Essas substância em escala nanométrica produzem um efeito anti-estático, pois são eletricamente condutoras. Estes materiais são eficazes em dissipar cargas elétricas estáticas acumuladas nos tecidos.

2.2.4) Tecidos resistentes ao amarrotamento ⁽⁴³⁾

A fim de implantar resistência ao amarrotamento ao acabamento de tecidos, são usadas resinas no método convencional. No entanto, este método possui o inconveniente de reduzir a resistência à tração das fibras, e sua resistência à abrasão, absorção de umidade, tingimento, e permeabilidade em geral. Para evitar estes efeitos indesejáveis, alguns estudiosos têm usado em escala nanométrica o dióxido de titânio e dióxido de sílcio para aumentar a resistência ao amarrotamento em tecidos de algodão e seda respectivamente. Nano dióxido de titânio foi empregado como catalisador com um ácido carboxílico sob radiação UV

conseguindo uma reticulação entre as moléculas de celulose e o ácido, incorporando as nanopartículas dentro da macromolécula formada. Por outro lado, nanossílica foi usada como catalisador com anidrido maleico aumentando significativamente a resistência ao amarrotamento da seda. Os nanocatalisadores, devido à sua aumentada superfície de contato em comparação aos tradicionais reagentes, proporcionam um melhor grau de reticulação entre as moléculas.

2.2.5) Tecidos bactericidas ^(41,43)

Características bactericidas em tecidos são incorporadas pela adição de nanopartículas de prata, dióxido de titânio e óxido de zinco. Íons metálicos possuem certos graus de efeito esterilizante. É sabido que parte do oxigênio do ar ou da água transforma-se em oxigênio nascente [O] pela catálise com íons metálicos, formando assim um efeito altamente esterilizante. Com a utilização em nanoescala, aumenta-se a superfície de contato, maximizando a ação contra os microorganismos.

O dióxido de titânio é um fotocatalisador. Exposto à luz com energia maior que seu *gap* de banda (que é a diferença entre o topo de sua banda de valência e o fundo de sua banda de condução), os elétrons no TiO₂ saltam da banda de valência para a banda de condução onde reagem com o oxigênio, enquanto a lacuna formada reage com o oxigênio da água formando um grupo hidroxila livre e extremamente reativo. Através dessa reação, o fotocatalisador é capaz de decompor matéria orgânica do ar como moléculas de odor, bactérias e mais raramente alguns vírus. Por outro lado, o óxido de zinco também é um fotocatalisador com mecanismo semelhante ao TiO₂. Apenas o *gap* de banda é diferente (ZnO: 3.37eV, TiO₂: 3.2eV). A figura 14 esquematiza o mecanismo de ação do TiO₂ como catalisador de decomposição de matéria orgânica em tecidos.

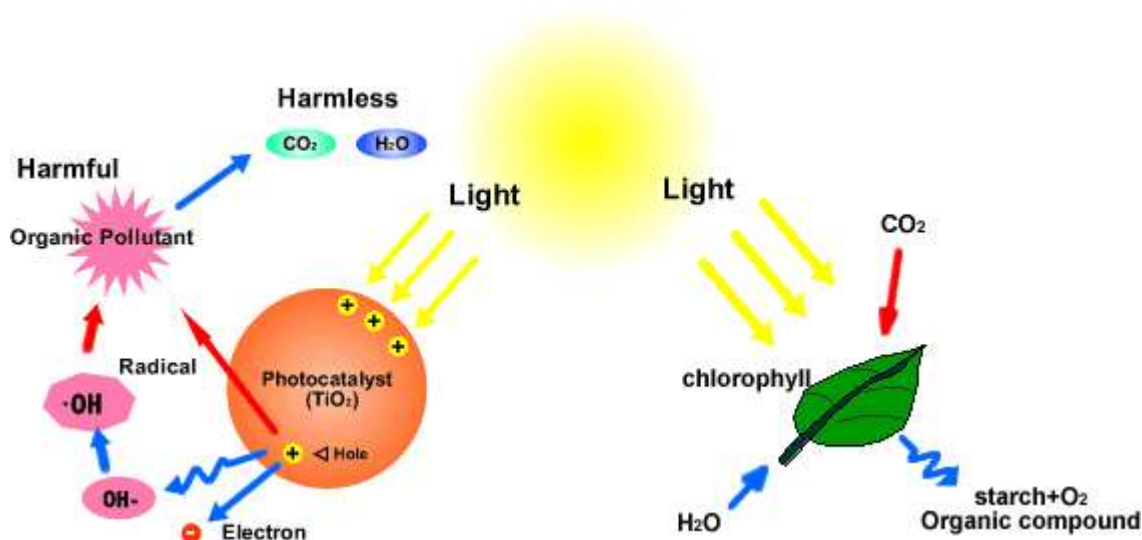


Figura 14. Desenho esquemático da ação do TiO₂ como fotocatalisador na decomposição de matéria orgânica

Fonte : TIPE Advanced nanotechnology - <http://www.titanpe.com/library/kb2503.htm> ⁽⁴¹⁾

2.3) A prata e sua ação bactericida ^(2,5, 7,9, 13, 17, 20 ,21,24,26, 29, 32, 33, 39, 40)

A prata, tanto em sua forma metálica como iônica, possui uma ação antimicrobiana conhecida há séculos. Na forma de nanopartículas, no entanto, tem uma superfície de contato infinitamente maior e suas propriedades são enormemente aumentadas. A medicina tem demonstrado que a prata destrói mais de 650 organismos patogênicos. Seu efeito é conhecido desde cerca de 1000 a.C. quando vasos de prata eram usados para água potável. Os efeitos bactericidas foram estudados desde meados de 1800 avançando até os dias atuais ⁽⁹⁾. No tempo de contato de ordem de grandeza de horas, a prata mostrou ser um eficaz desinfetante contra coliformes e outros microorganismos patogênicos ⁽²⁾.

2.3.1) Ação antimicrobiana e utilizações ^(2,5,13,24,26,32,33,39,40)

Os mecanismos de ação bactericida são hoje atribuídos à reação entre a prata e grupos tiol, prata e aminoácidos e prata com grupos funcionais de enzimas ⁽²⁴⁾. A prata mostrou-se eficaz em inibir a cadeia respiratória celular e a inibição de transporte de fosfatos ⁽³³⁾. Influi também na retirada de cátions Ca^{++} e Zn^{++} das células bacterianas por efeito de substituição. O efeito biocida é diretamente proporcional à concentração de íons Ag^+ . Assim, quanto maior a concentração de prata maior seu efeito antimicrobiano ⁽³²⁾. Ademais, inibe a multiplicação e

crescimentos dos microorganismos (ação bacteriostática) que causam odor e infecções. Ainda não é bem conhecida sua ação contra espécies viróticas, porém seu uso pode impedir a proliferação de bactérias oportunistas durante o período de infecção viral.

O uso da prata como desinfetante para água potável é relativamente comum em países da Europa. É de se salientar que a concentração de prata para fins de tratamento de água potável com suficiente ação bactericida, não impacta no sabor, odor ou coloração da água⁽⁵⁾.

O único efeito negativo conhecido para o ser humano é a *Argyria*, um irreversível escurecimento da pele causado por contínuo e prolongado tratamento com prata. Este “envenenamento” pela prata, porém, só ocorre com partículas em escala micrométrica, pois estas obstruem as membranas celulares. Por outro lado, as nanopartículas são tão finamente dispersas e estão em tão baixa concentração (embora com superfície de contato aumentada) que podem circular pelas membranas celulares sem ocasionar danos a organismos superiores, haja vista que a concentração efetiva para atuação contra microorganismos é de 0,1 µg/L e a concentração tóxica a seres humanos é de 10 mg/L⁽⁵⁾.

A prata coloidal apresenta ação contra uma ampla faixa de microorganismos como bactérias (Gram-positivas/ negativas), fungos e alguns vírus. Seu efeito bactericida foi determinado pela primeira vez por Von Naegelis contra proliferação de algas, na forma de íons de prata. O uso de colóides de prata, ou seja, partículas nanométricas em solução com tamanho variando de 10 nm à 100 nm é relatado em documentos científicos do fim do século 18, sendo seu uso intensificado nas primeiras décadas do século XX⁽¹³⁾. Além da prata, muitos outros metais possuem propriedades bactericidas, como observado na seguinte escala de poder de ação contra microorganismos⁽⁵⁾:

Ag > Hg > Cu > Cd > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn ⁽⁵⁾

Pode-se concluir que a prata é o metal que apresenta a maior ação e menor toxicidade para as células animais (o mercúrio é extremamente tóxico para as células animais). Os colóides de prata foram, no passado, utilizados no tratamento

de queimaduras e também como agentes quimioterápicos contra patologias provocadas por bactérias, como *Staphylococcus Aureus*, *Enterococcus Fuecim*, *Tuberculosis* e *Streptococcus Pneumoniae* ⁽²⁶⁾. Na idade média, uma solução de nitrato de prata era ministrada a pacientes com distúrbios nervosos e sífilis. Doses de 5 mg / Kg / dia de prata acarretam improváveis riscos para a saúde, sendo a dose limite de 14 mg / Kg / dia. O que leva à conclusão que uma pessoa com um peso de 70 Kg pode consumir até 90 mg / dia de prata. Estudos da atividade antimicrobiana nas seguintes bactérias: *P. aeruginosa*, *V. cholera*, *E. coli* e *S. typhus* mostraram que concentrações de 75 mg / ml são suficientes para inibir o crescimento das mesmas ^(5,26). Porém, apesar do efeito bactericida / antimicrobiano dos compostos de prata serem bem conhecidos, seu mecanismo de ação permanece ainda parcialmente indefinido. Já se sabe que sua ação nas três diferentes formas da prata, metálica em grande tamanho, nanopartículas e íons, é diferente. A reatividade das nanopartículas de prata está relacionada fortemente ao seu tamanho, demonstrando ação contra as bactérias gram - negativas aquelas com o tamanhos com aproximadamente 5 nm. Outro fator importante é a estrutura cristalina que as nanopartículas apresentam. Estudos apontam que quanto maior o número de faces nas partículas, maior será sua reatividade. As nanopartículas de prata têm comprovada afinidade com grupos que possuem elementos químicos como o enxofre e o fósforo, que são encontrados tanto nas membranas exteriores como no interior das células bacterianas. Como é de amplo conhecimento, cada vez mais as bactérias se tornam resistentes aos antibióticos disponíveis no mercado, forçando assim a síntese constante de novas drogas, que na maioria dos casos não acompanham a velocidade de imunogenicidade dos vírus e bactérias ⁽¹³⁾. Assim as nanopartículas de prata voltaram ao interesse da medicina com vários trabalhos sobre nanocompostos contendo prata sido publicados, sendo as pesquisas com foco em bactérias como a *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, principalmente ⁽⁵⁾

A ação da prata coloidal, no entanto, não é apenas desinfetante mas esterilizante o que faz com que seu ataque seja indiscriminado contra microorganismos patogênicos e também contra constituintes da flora bacteriana benéfica, o que limita seu uso para a terapêutica .

Durante a Primeira Grande Guerra (1914-1918), antes do advento dos antibióticos, compostos de prata foram usados para prevenir e tratar infecções. Compostos de prata continuaram a ser utilizados nas preparações externas, como antissépticos, incluindo o nitrato de prata que pode ser utilizado em solução muito diluída como colírio para prevenir conjuntivite em recém-nascidos. O nitrato de prata também é usado às vezes em dermatologia em forma de bastão sólido para tratar certas doenças da pele, como calos e verrugas.

Pincipalmente contra lesões derivadas de queimaduras a ação tópica da prata é de se salientar. Segundo estudos ⁽²⁾, o padrão no tratamento da queimadura é a tópica de sulfadiazina de prata (SSD), um agente antibacteriano eficaz para tratamento de feridas por queimadura. Cremes de sulfadiazina de prata (*SSD Cream*) mostraram ser o melhor sistema de transporte para o uso de prata na superfície de feridas de queimadura e de controle de infecção. O FDA aprovou o uso de prata coloidal em uma gama de diferentes curativos impregnados. Os estudos de laboratório de materiais bioquímicos do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Faculdade Jiaxing, China, têm demonstrado que compostos contendo fibras de alginato proporcionam uma liberação sustentada de íons de prata, quando em contato com o exudato da ferida, e são "altamente eficazes contra bactérias" Um estudo administrado pela Hull York Medical School descobriu que uma barreira de limpeza antimicrobiana contendo prata foi extremamente eficiente e confiável como barreira para a disseminação de MRSA (*Staphylococcus aureus* ultra resistente). Mais recentemente, curativos incorporando prata nanocristalina proporcionaram maior concentração do íon prata ativa. A partir de 2006, alguns curativos contendo prata pura estavam disponíveis no mercado ^(2,7)

Curativos contendo prata são cada vez mais importantes devido ao aumento de bactérias resistentes aos antibióticos, que impôs limites clínicos sobre o uso destes. A prata tópica está recuperando a popularidade no tratamento de feridas abertas, em grande parte devido à propagação do *Staphylococcus aureus* resistente (MRSA). De acordo com recentes pesquisas, o risco esperado devido à exposição clínica de prata é "mínimo", pois só a ingestão crônica ou inalação de preparados de prata conduz a uma acumulação no corpo humano causando a

Argyria^(5,7). A prata é relativamente pouco alergênica utilizada topicamente, porém são conhecidas certas reações alérgicas ao metal, embora raras, o que leva à contraindicação em alguns pacientes.

As propriedades desinfetantes de prata são usadas em algumas outras aplicações médicas, tais como cateteres e tubos de respiração traqueal embora uma análise rigorosa e padronização destes produtos ainda não foi realizada. Um estudo sobre a utilização de cateteres com ligas de prata pela Michigan School of Medicine, concluiu que "Os dados que sustentam o uso de liga de prata de sonda vesical para reduzir a sonda vesical-bacteriúria relacionada é razoavelmente forte." O estudo também concluiu que os cateteres com liga de prata são mais eficazes do que os cateteres para a redução da bacteriúria em adultos com cateterismo no hospital em curto prazo, e que, embora sejam mais caras que o padrão de sonda vesical, têm a vantagem de economizar no tratamento de infecções hospitalares relacionadas aos cateteres indicando que pode valer a pena o custo extra pela reduzida infecção relacionada ao cateter. Estudos relacionados também esclareceram resultados entre os ensaios anteriores de sonda vesical revestida de prata, revelando que os cateteres liga de prata são significativamente mais eficazes na prevenção de infecções do trato urinário do que os cateteres de óxido de prata. Estas conclusões são apoiadas, entre outros, pelos estudos da University Hospitals Leuven, Bélgica e do Hospital Universitário de Anestesiologia e Terapia Intensiva Cirúrgica em Halle, Alemanha ⁽⁷⁾

As pneumonias associadas à ventilação mecânica (PAV) causam substanciais mortalidades. Um estudo de 2008 ⁽²¹⁾ concluiu que "pacientes que receberam um tubo endotraqueal prata revestidos tiveram uma redução estatisticamente significativa na incidência de PAV em comparação com aqueles que recebem um tubo semelhante sem revestimento". Além disso, o FDA aprovou recentemente um tubo de respiração endotraqueal com uma camada fina de prata para uso em ventilação mecânica, após estudos que encontraram que se reduziu o risco de pneumonia associada à ventilação ⁽²¹⁾

Desde o início dos anos 90 tem havido um considerável ressurgimento da promoção da prata coloidal como um tratamento de medicina alternativa,

comercializada com alegações de que seja um suplemento de minerais essenciais, ou que possa prevenir ou tratar inúmeras doenças como câncer, diabetes, AIDS / SIDA, e herpes bem como a tuberculose. Embora os produtos prata coloidal sejam legalmente disponíveis em lojas de alimentos e saúde nos Estados Unidos e Austrália e são comercializados através da Internet como um suplemento dietético, é irresponsável e ilegal nesses países aos comerciantes fazer tais alegações de eficácia médica para a prata coloidal. Não há nenhuma evidência médica que a prata coloidal seja eficaz para quaisquer dessas indicações, principalmente as viróticas⁽²⁹⁾. A prata não é um mineral essencial no ser humano, não há necessidade dietética para a prata, e não é conhecida nenhuma doença ou disfunção para uma possível "deficiência" de prata. O produto comercial denominado "prata coloidal", geralmente incolor, inclui soluções e suspensões que contêm variadas concentrações de compostos de prata iônica, colóides de prata metálica (mais raramente) ou compostos de ligação às proteínas em água. Estes produtos, com concentração na faixa de 30 partes por milhão (ppm) , normalmente são fabricados usando um processo de eletrólise, ao passo que aqueles com maiores concentrações de 50 ppm ou mais geralmente são compostos de prata que foram ligados com uma proteína. Estas soluções são atualmente comercializadas para uso interno e externo como alternativa a drogas alopáticas tradicionais embora não haja provas científicas para apoiar a seu efeito ^(7,29)

Não há nenhuma evidência baseada em usos medicinais para a prata coloidal ingerida. Não existem estudos clínicos em humanos demonstrando eficácia, ademais de alguns relatos de toxicidade ^(5,29). O Centro Nacional para Medicina Complementar e Alternativa dos Estados Unidos emitiu um alerta indicando que poucas comercializações de prata coloidal são cientificamente suportadas, e que a prata como conteúdo dos suplementos comercializados pode ter efeitos colaterais graves para o consumidor, incluindo *argyria*, problemas neurológicos (como convulsões), dano renal, dores de estômago, dores de cabeça, fadiga e irritação na pele ^(7,29). A prata coloidal pode interferir na absorção do organismo de algumas drogas, como penacillamine, quinolonas, tetraciclina, e tiroxina.⁽⁷⁾

Assim sendo, todas as pesquisas relacionadas à ingestão de prata coloidal não apresentaram nenhum resultado na eficácia médica tanto no tratamento terapêutico como na profilaxia de doenças.

Muito embora a ingestão de prata coloidal ou em outras formas não tenha apresentado nenhuma comprovação científica de sua eficácia, a utilização tópica é uma realidade comprovada há séculos. O seu uso no tratamento de afecções cutâneas causadas por fungos e bactérias é eficaz no combate de infecções em queimaduras e lesões devidas à má circulação, principalmente nos membros inferiores, como no caso das úlceras venosas e afecções comuns aos diabéticos. Neste último caso, o combate à infecção é fundamental antes do estágio da cicatrização. Com a pobre irrigação sanguínea a proliferação de bactérias as feridas crônicas são comuns e de difícil tratamento já que nutrientes e antibióticos têm dificuldade de acesso às lesões. A ação da prata, sendo de uso local, propicia um combate direto à infecção, acelerando o processo de cicatrização. O uso tópico de bactericidas também é indicado para pacientes renais crônicos pela toxicidade dos antibióticos e sua deficiente eliminação renal. É de se salientar que estudos recentes mostraram alguns efeitos citotóxicos mesmo na aplicação cutânea. Estes estudos comprovam a necessidade de um controle no uso da prata coloidal, como ocorre com qualquer fármaco.

Estudos biológicos mostram que há uma relativa diferença de ação contra microorganismos dependendo do tamanho das partículas de prata. Pode-se observar, no entanto, que mesmo partículas de diâmetro médio maiores são efetivas contra agentes patológicos. Abaixo, um resumo da ação contra microorganismos em função do diâmetro médio das partículas (Tabela 3)

Tabela 3. Relação entre o tamanho de nanopartículas de prata e redução de microorganismos em contato.

Tamanho da partícula	Redução de microorganismos
30 nm	99,9 %
70 nm	99,4 %
150 nm	97,7 %
300 nm	97,5 %

Fonte : Berni, E; Ribeiro, C; Zucolotto, V. **Síntese de Nanopartículas de Prata para Aplicação na Sanitização de Embalagens.** Brasil: ISSN 1517-4786 São Carlos, SP Novembro, 2008 ⁽⁵⁾

A indústria farmacêutica têm colocado à disposição do mercado uma série de curativos à base de prata que são usados, devido ao seu custo relativamente alto, quase que exclusivamente por hospitais e clínicas, sendo até o momento, relativamente rara sua utilização doméstica rotineira.

Abaixo estão listados os principais curativos à base de prata disponíveis no Mercado⁽³⁹⁾. A primeira comparação (Tabela 4) mostra o conteúdo de prata de cada marca de curativo. A segunda comparação (figura 15) apresenta a quantidade de íons prata transferidos para a lesão pelos mesmos curativos num período de 72 h de uso contínuo ⁽⁴⁰⁾

Tabela 4. Conteúdo de prata em curativos disponíveis comercialmente

Nome proprietário	Conteúdo de Ag (mg/100cm ²)
Silverlon [®]	546
Calgitrol Ag [™]	141
Acticoat [®]	105
Contreet [®] Foam	85
Contreet [®] Hydrocolloid	32
Aquacel Ag [®]	8.3
SilvaSorb [®]	5.3
Actisorb [®] Silver 220	2.7
Arglaes [™] powder	6.87mg/g

Fonte : Steve Thomas PhD World Wide Wounds, MRSA (Methicillin-resistant Staphylococcus Aureus and The Use of Silver Dressings: Overcoming Bacterial Resistance, Published: Nov 2004, Revision: 1.1 ⁽³⁹⁾

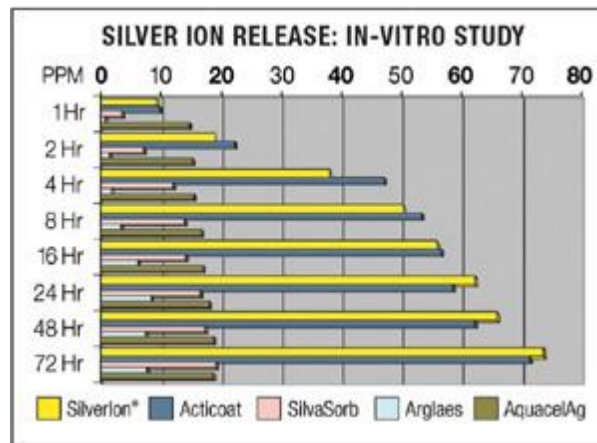


Figura 15. Quantidade de íons transmitidos para uma lesão cutânea de vários curativos disponíveis no mercado.

Fonte : Steve Thomas - World Wide Wounds, MRSA (Methicillin-resistant Staphylococcus Aureus) and The Use of Silver Dressings: Overcoming Bacterial Resistance, Published: Nov 2004, Revision: 1.1, ⁽³⁹⁾

Um breve resumo de alguns dos curativos comercializados claramente indica que há consideráveis diferenças entre eles em termos de estrutura geral, concentração e formulação dos compostos de prata responsáveis pela ação antimicrobiana ⁽⁴⁰⁾

Acticoat® – Fabricante : Smith and Nephew

Acticoat consiste de duas camadas de uma malha, com prata revestida de polietileno de alta densidade, encerrando uma única camada de tecidos de poliéster. Estes três componentes são soldados por ultrassom em conjunto para manter a integridade do curativo, enquanto em uso. A prata é aplicada à malha de polietileno por um processo de deposição de vapor que resulta na formação de cristais **microscópicos** de prata metálica. O *Acticoat-7* é semelhante ao anterior, mas é composto de duas camadas de prata (segundo o fabricante, nanocristalina) numa fina película que encerra um núcleo constituído por duas camadas de um tecido feito de náilon e poliéster. Entre as duas camadas de tecido é colocada uma camada adicional de malha de polietileno revestido de prata. Todas as cinco camadas são soldadas por ultrassom para manter a integridade do curativo. Após a ativação com água, o *Acticoat* fornece uma liberação rápida e sustentada de íons de prata para o leito da ferida por três ou sete dias, dependendo do tipo de curativo. Uma versão absorvente de *Acticoat* foi recentemente introduzida no Reino Unido.

Actisorb Silver 220® – Fabricante : Johnson & Johnson

Foi o primeiro curativo impregnado com prata com impacto comercial. Consiste basicamente de um tecido impregnado com carvão ativado e partículas de prata micrométrica.

Arglaes® – Fabricante : Unomedical / Medline

O *Arglaes* consiste numa mistura de um pó de alginato e um polímero inorgânico contendo **prata iônica**. Na presença de umidade, o alginato absorve líquidos para formar um gel. Assim, o complexo de prata rompe, de forma controlada, liberando prata iônica na ferida. Existem atualmente dois produtos disponíveis - um filme de poliuretano revestido e um curativo para pós-operatório. O pó de alginato acima descrito só está disponível nos E.E.U.U.

Aquacel Ag® – Fabricante : ConvaTec

O *Aquacel* consiste de uma carboximetilcelulose sódica contendo cerca de 1,2% de **prata iônica**. Na presença do exudato da ferida o tecido absorve o líquido formando um gel ligando com os íons sódio e liberando íons de prata para a ferida.

Calgitrol® – Fabricante : Biomedical Technologies Inc

Calgitrol é descrito pelo fabricante como um curativo de alginato e prata. É constituído por uma folha de espuma absorvente, revestido na superfície com uma matriz de alginato e **prata iônica**, juntamente com um hidratante e um amido absorvente.

Contreet Foam® – Fabricante : Coloplast

Contreet é uma espuma de poliuretano que contém **prata iônica** que é liberada com a absorção do exudato da ferida pela espuma.

Contreet Hydrocolloid® – Fabricante : Coloplast

O *Contreet hydrocolloid dressing* é baseado na tecnologia de hidrocolóides que libera **prata iônica** quando absorve líquidos oriundos da ferida. Assim, continua absorvendo fluidos enquanto libera prata iônica.

Silverlon® – Fabricante : Argentum Medical

Silverlon é um tecido contendo prata depositada por processo patenteado de oxirredução autocatalítica de metalização. Como cada fibra é revestida totalmente com prata, toda a superfície é ativa resultando numa liberação de **prata iônica** muito abrangente

SilvaSorb® – Fabricante : Medline

SilvaSorb é composto de uma matriz de poliacrilato hidrofílico na qual partículas de **prata micrométrica** são suspensas. A exposição à umidade libera a prata de uma maneira controlada no leito da ferida.

Urgotul SSD® – Fabricante : Laboratoires Urgo (Parema)

Urgotul SSD consiste numa malha de poliéster impregnado com carboximetilcelulose impregnada com parafina e sulfadiazina de prata (SSD).

É de se notar, no entanto, a ausência de curativos que usem a prata coloidal sob forma de nanopartículas. Esta ausência se deve em parte ao pouco conhecimento dos metais com dimensões nanométricas e sua ação em seres humanos, muito embora as pesquisas atuais apontem como sendo extremamente importante o uso de substâncias em escala nanométricas parte em termos de redução de custos, parte em se tratando de ação por superfície de contato.

A prata está sendo usada recentemente como componente de tecidos para vestimenta, os chamados tecidos biocidas ou bacteriostáticos. Estes tecidos têm a propriedade de eliminar fungos e bactérias dentro de seu substrato, eliminando odores e a proliferação de microorganismos patogênicos que poderiam afetar a saúde humana.

A prata pode ser incorporada a tecidos para vestimentas e outros artigos por vários métodos desde os mais simples até mais tecnologicamente avançados, tais como:

a) Imersão em colóides de prata e secagem seguido por cobertura polimérica de resinas.

b) Pulverização

c) Incorporação de íons prata dentro do material componente.

d) Meios eletrolíticos

e) Deposição por vapor

f) Deposição por plasma iônico.

Da mesma forma, nanopartículas de prata podem fazer parte dos componentes biologicamente ativos em produtos diversos do cotidiano como palmilhas de calçados (evitando a proliferação de fungos e leveduras nos pés), desodorantes biologicamente ativos contra a proliferação de bactérias no suor e vestimentas esportivas.

Cabe aqui salientar que duas formas de incorporação de nanopartículas de prata podem ser utilizadas dependendo do seu fim. Para tecidos intrinsecamente biocidas a prata pode ser incorporada de forma mais perene já que a proteção contra bactérias é intrínseca e a proteção é para o têxtil. Para a liberação de prata em lesões cutâneas ou proteção da pele, a prata deve ser liberada para o exterior do têxtil ou substrato onde possa agir contra microorganismos, o que deve, obrigatoriamente, causar menor perenidade do metal no têxtil de substrato. Neste trabalho o método de incorporação dos colóides de prata em tecidos será o de imersão/pulverização com síntese química a partir da redução de sais de prata.

2.3.2) Efeitos ao meio ambiente:

Na forma de nanopartículas, graças à imensa reatividade, a prata pode ser danosa ao meio ambiente, principalmente no tocante à contaminação do solo e águas. Com seu efeito indiscriminado contra microorganismos, a prata nanoparticulada pode interferir na ação de bactérias fixadoras de nitrogênio bem como pode esterilizar águas que necessitam da ação de microorganismos na despoluição e na decomposição de tecidos vegetais e animais, causando um fenômeno similar ao da chuva ácida, onde o diminuído pH das águas provoca uma redução da ação de decomposição de matéria orgânica.

2.4) Síntese e caracterização de nanopartículas de prata por redução química de sais ^(1,17,23,31,35,42,45) .

Muitos métodos de redução têm sido usados para a síntese de nanopartículas de prata derivadas de sais. Basicamente as reações descritas neste trabalho usam o Nitrato de Prata (AgNO_3) como material de partida . Na verdade, a prata pode ser reduzida de seu nitrato por uma gama de substâncias orgânicas como álcoois, carboidratos, ácido tartárico, ácido ascórbico, etc. Os métodos de redução podem variar tanto do tipo do agente redutor como da quantidade e concentração destes, bem como a temperatura de reação, velocidade de agitação e duração do processo de redução. Os diâmetros das partículas de prata resultantes da síntese dependem dessas condições. A espectroscopia UV-Visível é o método mais difundido de caracterização de nanopartículas. Picos entre 380 e 450 nm no comprimento de onda caracterizam nanopartículas de prata na análise por espectroscopia UV-Vis ^(17,31,35,45) . A tabela 5 mostra a correlação entre o diâmetro médio das nanopartículas e o comprimento de onda observado no pico. A figura 16 mostra , por sua vez, um padrão de absorbância e comprimento de onda em uma suspensão coloidal de nanopartículas de prata ⁽³⁵⁾

Tabela 5. Correlação de tamanhos de nanopartículas de prata e comprimento de onda na análise por Espectroscopia UV-Vis.

Tamanho da partícula (nm)	Comprimento de onda (nm)
5 – 10	380-390
10-14	395-405
35-50	420-435
60-80	438 -450

Fonte : SOLOMON, S et col. Journal of Chemical Education • Vol. 84 No. 2 February 2007⁽³⁵⁾

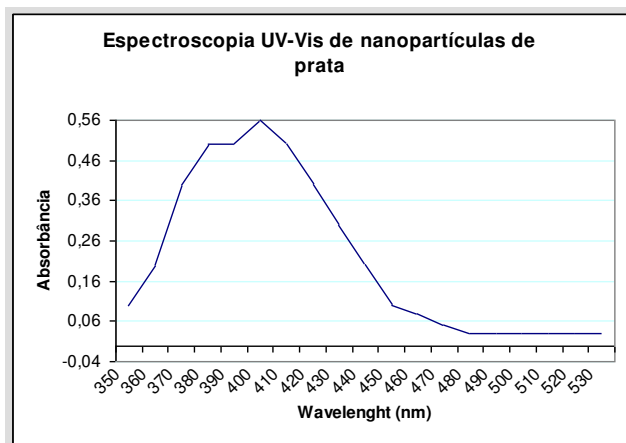


Figura 16. Espectroscopia padrão de colóide de nanopartículas de prata.
 Fonte : SOLOMON, S. et col. - *Journal of Chemical Education* • Vol. 84 No. 2 February 2007⁽³⁵⁾

Diâmetros de partículas coloidais com variação de 40 – 60 nm (λ_{max} 420 nm) têm sido relatados usando a redução por citrato de sódio sob ebulição da solução, possuindo uma coloração amarelo-acinzentada. Colóides de prata descritos como de coloração amarronzada ou amarelo-esverdeado contendo partículas de cerca de 10 nm foram resultantes da redução sob refrigeração utilizando Borohidreto de sódio como redutor.

O método usando Borohidreto de sódio e Citrato de sódio em conjunto como redutores em ebulição produz partículas de média 60-80 nm obtendo-se uma coloração amarelo-acinzentada. Colorações desde amarelo-pálido até acinzentado podem ser obtidas pela redução sob refrigeração por Borohidreto de sódio dependendo do tempo de reação obtendo-se partículas de até 12 nm de média. Muito embora se possa utilizar, como dito anteriormente, várias substâncias orgânicas na redução da prata, devido ao tamanho das nanopartículas buscado e as condições práticas, neste trabalho serão usados o Borohidreto de sódio e o Citrato de sódio como redutores de acordo com os métodos de síntese de Lee and Meisel⁽²³⁾ e Turkevich et col.⁽⁴²⁾.

A nucleação das partículas e seu crescimento está intimamente ligada ao agente redutor e as condições da reação. Agentes fortemente redutores como o Borohidreto de sódio induzem a formação de centros de nucleação que crescem formando pequenos clusters cujo tamanho final depende do agente estabilizador. O efeito estabilizador é devido à carga elétrica conferida às nanopartículas pela

adsorção de íons dos sais utilizados como ilustra a Figura 17. No entanto, estes colóides produzidos apresentam algumas desvantagens como a existência de impurezas residuais derivadas da oxidação das espécies e dos íons dos sais empregados ⁽³⁵⁾.

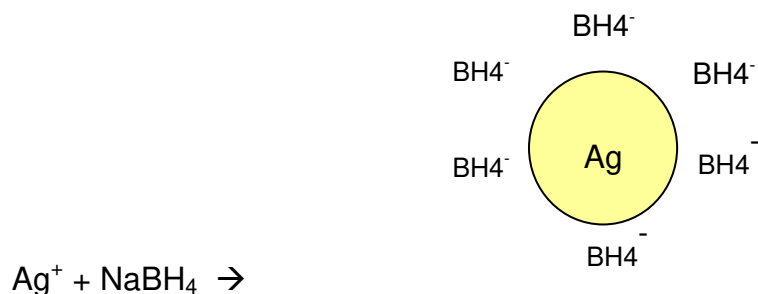


Figura 17. Forças repulsivas de nanopartículas de prata com íons BH₄⁻ adsorvidos (EDL)
Fonte: SOLOMON, S. et col. - Journal of Chemical Education • Vol. 84 No. 2 February 2007 •
www.JCE.DivCHED.org⁽³⁵⁾

Estudos mostram que a influência do agente redutor na formação das nanopartículas vai além da reação química. Geralmente um redutor potente favorece a velocidade da reação tornando-a mais veloz, proporcionando, assim, partículas menores em comparação a agentes redutores mais fracos. Também, devido à velocidade de formação de núcleos, a distribuição do tamanho das partículas também sofre influência do agente redutor ⁽⁴²⁾.

Durante a reação de redução da prata, pode-se observar a mudança de coloração do incolor nitrato de prata para amarelo-pálido pela formação de prata metálica sob forma de nanopartículas.

A análise da coloração dos colóides de prata é uma forma preliminar da determinação do estado de agregação das partículas. Pequenos agregados mostram uma coloração amarelo-pálida e sua posterior agregação produz mudanças desta coloração que podem variar até altos estado de agregação com coloração cinzenta ⁽³⁵⁾.

Agentes redutores menos potentes como o citrato de sódio mostram um processo de redução mais lento. É de se salientar que a maioria das utilizações da prata coloidal exige uma solubilidade em água com a manutenção das propriedades

físicas e químicas (especialmente em aplicações biológicas). Tendo como base esta condição, o uso do citrato como redutor é o mais amplamente utilizado pela baixa toxicidade e relativa facilidade de obtenção.

A tabela 6 mostra os principais sais de cátions metálicos, os agentes redutores e os principais estabilizadores das nanopartículas em suspensão.

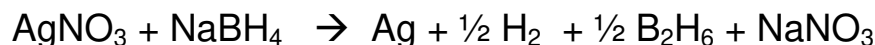
Tabela 6. Principais precursores, redutores e estabilizantes de nanopartículas metálicas formadas por redução de sais metálicos

Precursos	Formula
Anodo metálico	Pt, Ni, Co
Cloreto de paládio	PdCl ₄
Ácido Hexacloroplatínico	H ₂ PtCl ₆
Tetracloroplatinato de potássio	K ₂ PtCl ₄
Nitrato de prata	AgNO ₃
Cloreto de ródio	RhCl ₃
Redutores	
Hidrogênio	H ₂
Citrato de sódio	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇
Monóxido de carbono	CO
Fósforo	P
Metanol	CH ₃ OH
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂
Estabilizadores poliméricos	
Poli(vinilpirrolidona) PVP	
Poli (vinil álcool) PVA	
Poli (fosfato de sódio)	
Poli (estearato de etilenoglicol) PEG	
Carboximetilcelulose sódica CMC	

Fonte : Guozong Chao .NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS, Imperial College Press, 2004 ⁽¹⁶⁾

2.4.1) Redução por Borohidreto de sódio ^(1,18,23,35,36,42)

A reação química do nitrato de prata com Borohidreto de sódio é dada por :



As partículas de prata obtidas por este método produzem tamanhos entre 5 a 20 nm de diâmetro que podem ser caracterizadas por espectroscopia de absorção UV-vis na faixa entre 380 – 400 nm.

De forma geral, um grande excesso de NaBH₄ é necessário para manter estabilizados os colóides de prata. Sínteses anteriores mostram que a coloração amarelada do colóide é estável à temperatura ambiente em frasco transparente por várias semanas ou até meses.

De qualquer forma, a agitação, e a concentração dos reagentes deve ser mantida sob controle para evitar a agregação das partículas e manter o tamanho desejado (colóide amarelo de prata) . A figura 18 mostra um resumo das variáveis de controle na redução por Borohidreto de sódio⁽¹⁾.

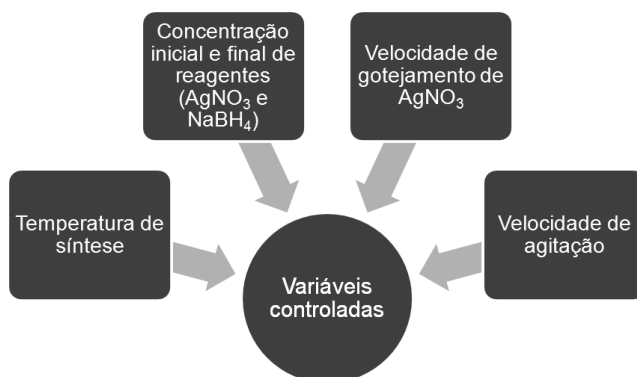


Figura 18. Interrelação de variáveis de controle na síntese por redução química da prata.

Fonte: Andrade, J.E. – Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com fluorouracil, sob a influencia do pH. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Sergipe, 2008 pg 47.⁽¹⁾

Na redução por Borohidreto de sódio a solução de nitrato de prata deve ser gotejada sobre a solução de Borohidreto de sódio, pois a inversão leva imediatamente à agregação das partículas⁽³⁶⁾. É de se notar que se a agitação for continuada após toda a adição do Nitrato de prata na solução de Borohidreto de sódio, a agregação se inicial, como pode ser visto na diferença de coloração partindo de amarelado, passando por alaranjado, violáceo e, eventualmente cinzenta, que caracteriza forte agregação das partículas. A figura 19 mostra os diferentes estágios de agregação e a coloração do colóide⁽³⁵⁾:

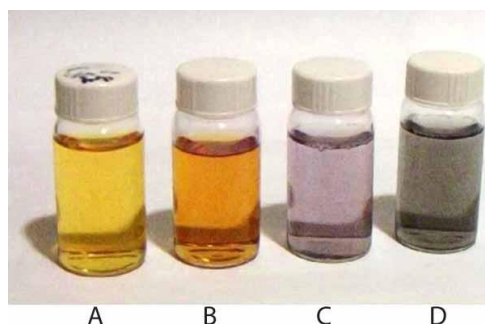


Figura 19. Prata coloidal em vários estágios de agregação, (A) amarelo pálido, (B) alaranjado, (C) violeta , e (D) acinzentado, conforme avanço da agregação.

Fonte: SOLOMON, S. ET Col. - Journal of Chemical Education • Vol. 84 No. 2 February 2007⁽³⁵⁾

Além do fator agitação, a concentração do redutor desempenha papel fundamental na estabilidade do colóide. É provado que a concentração de Borohidreto de sódio deve ser duas vezes a de nitrato de prata $(\text{NaBH}_4) / (\text{AgNO}_3) = 2.0$ para manter estabilizado o colóide . A tabela 7 mostra a variação da estabilidade dos colóides pela relação $(\text{NaBH}_4) / (\text{AgNO}_3)$ mantendo-se a concentração de AgNO_3 em 1 mM⁽³⁵⁾

Tabela 7. Efeito da relação $(\text{NaBH}_4) / (\text{AgNO}_3)$ na estabilidade de colóides de prata
Obs. : (AgNO_3) mantida em 1,0 mM

Relação $(\text{NaBH}_4) / (\text{AgNO}_3)$	Tempo de estabilidade do colóide (min)
2,0	Estável
2,1	~ 30
1,9	~ 20
1,8	~5

Fonte: SOLOMON, S. ET Col. -Journal of Chemical Education • Vol. 84 No. 2 February 2007 • www.JCE.DivCHED.org⁽³⁵⁾

A concentração de nitrato de prata padrão para a síntese é de 1 mM a fim de melhorar as condições de caracterização objetivando uma alta concentração de nanopartículas . A figura 20 mostra a espectroscopia UV-vis das nanopartículas de prata preparadas com diferentes concentrações de AgNO_3 ⁽³⁶⁾.

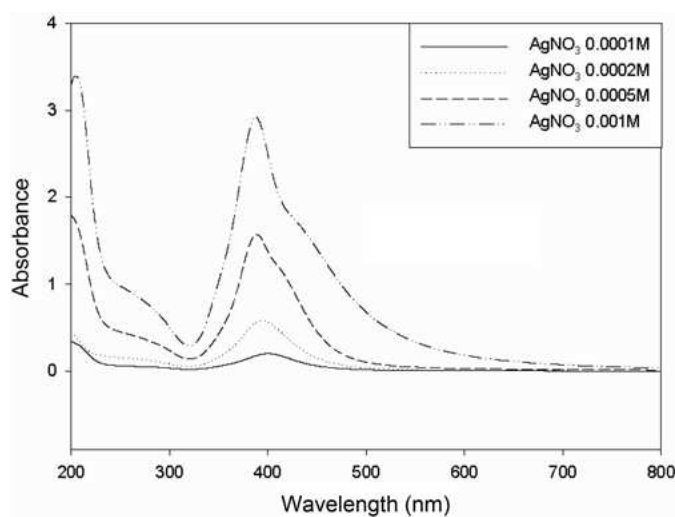


Figura 20. Espectro de absorção UV/vis para nanopartículas de prata preparadas via redução com NaBH_4 partindo de diferentes concentrações de AgNO_3 .

Fonte: Ki Chang Song*, Sung Min Lee*, Tae Sun Park*, and Bum Suk Lee**,† Korean J. Chem. Preparation of colloidal silver by chemical reduction, 26(1), 153-155 2009⁽³⁶⁾

É de conhecimento que quanto mais estreitos os picos de absorção maior a dispersão das nanopartículas. Picos mais largos indicam a agregação ⁽³⁶⁾.

Ademais, o tempo de reação no processo deve ser controlado, pois a interrupção do processo de síntese pela paralisação da adição do nitrato de prata, mesmo por poucos minutos, produz a agregação das partículas.

A absorção do NaBH_4 tem um papel fundamental na estabilização das nanopartículas fornecendo uma carga de superfície. Uma baixa quantidade de NaBH_4 mantém a estabilidade das partículas prevenindo sua agregação, mas concentrações muito baixas são absorvidas pelas nanopartículas diminuindo a densidade eletrônica das superfícies, provocando a agregação. No entanto, uma quantidade muito grande do sal pode aumentar a força iônica total proporcionando a agregação ⁽³⁵⁾.

A agregação pode também ser provocada pela adição de eletrólitos como o NaCl . As nanopartículas são mantidas em suspensão pela repulsão eletrostática (EDL) devido ao Borohidreto adsorvido. Eletrólitos como o NaCl atuam permitindo as partículas se aproximarem e formarem agregados.

Nanopartículas em meios coloidais podem também ser estabilizadas pela adsorção de polímeros coloidais como a Poli (Vinilpirrolidona) – PVP, Poli (vinil álcool) - PVA e Carboximetilcelulose sódica – CMC. A estabilização pode ser testada com a adição de uma solução de 1 ou duas gotas de NaCl 1,5 M ⁽³⁵⁾.

A adição do eletrólito serve tanto para o teste de estabilidade como para verificação da existência de prata iônica em solução, já que a insolubilidade da maioria dos sais de prata tornaria a solução turva pela precipitação desses sais.

O procedimento pode ser repetido com concentrações cada vez menores de polímero até que a agregação aconteça com a adição do NaCl . A literatura, no caso da PVP indica que a mínima concentração requerida para estabilidade do colóide é de 0,01% ⁽³⁵⁾. A carboximetilcelulose (CMC) é usada para meio de aplicação que por sua vez também causa grande estabilidade no colóide graças à elevada viscosidade mesmo em baixas concentrações (0,1 – 2%). Como

observado anteriormente, ela é um componente dos curativos à base de prata nanométrica. O Poli (Vinil álcool) é um estabilizador inócuo e serve também de meio para a aplicação de nanopartículas de prata em superfícies. O Sódio dodecil sulfato (SDS) mostra-se um estabilizador potente, permitindo até excessos de Borohidreto de sódio com maior faixa de tolerância para a síntese ⁽³⁶⁾.

O tamanho das partículas no exemplo seguinte de síntese de um colóide amarelo-pálido de prata por Borohidreto de sódio foi caracterizado experimentalmente por absorção de plasmon e microscopia eletrônica de transmissão (MET) A imagem da microscopia pode ser observada na figura 21 e a distribuição dos tamanhos das partículas na figura 22. .

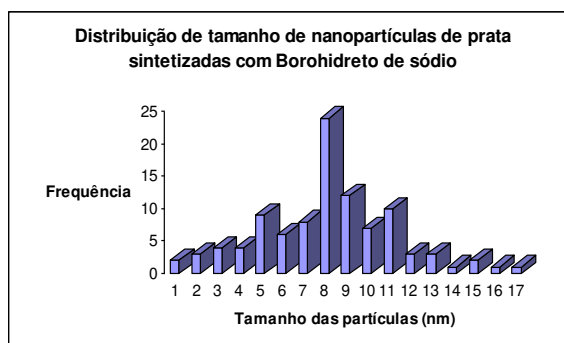
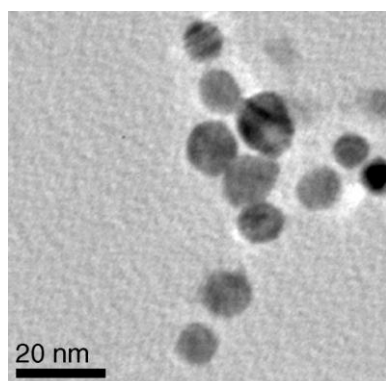


Figura 21. (Esq) Imagem de MET de um colóide de prata amarelo e Figura 22. (Dir) Gráfico de distribuição de tamanhos de nanopartículas de prata observadas num TEM prata observadas por MET
Fonte: SOLOMON, S. ET Col. -Journal of Chemical Education • Vol. 84 No. 2 February 2007 •
www.JCE.DivCHED.org ⁽³⁵⁾

Além da microscopia eletrônica que permite a visualização das partículas também estas podem ser caracterizadas pela espectroscopia de UV-Vis. onde os picos de absorção ao redor de 400 nm correspondem a uma absorção simétrica de banda de ressonância de plasmon de partículas esféricas de prata.

Uma característica de metais nobres sob a forma de nano partículas é a forte coloração de suas dispersões coloidais que é causada pela absorção de plasmon de superfície. A ressonância de plasmon de superfície é consequência do particular tamanho das partículas manométricas, pois é ausente tanto em nível atômico como em aglomerados. As figuras 23 e 24 mostram uma análise de

espectrometria de uv-visível característica de presença de nanopartículas de prata ($\lambda = 400$ a 450 nm) ⁽¹⁸⁾.

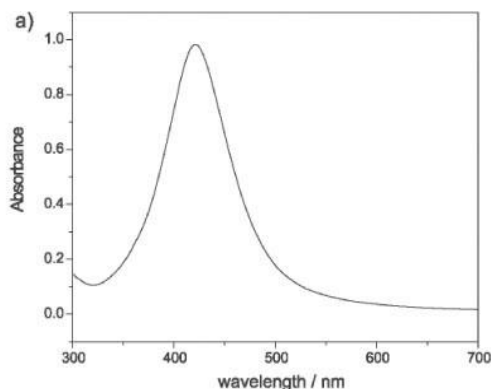


Figura 23. Espectrometria de uv-visível característica de presença de nanopartículas de prata.
 Fonte : Jiang, L. P.; Xu, S.; Zhu, J. M.; Zhang, J. R.; Zhu, J. J.; Chen, H. Y.; Inorg. Chem. 2004, 43, 5877.⁽¹⁸⁾

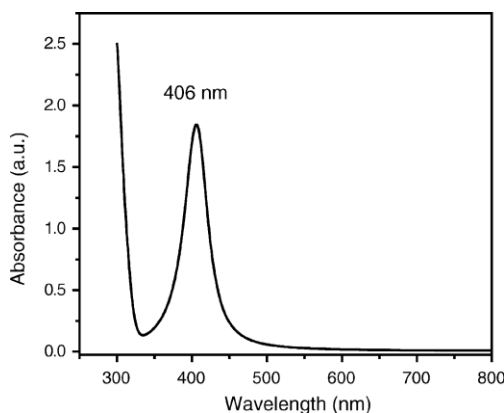
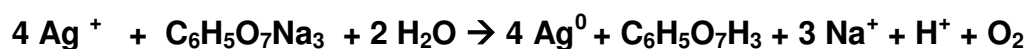


Figura 24. Espectrometria de uv-visível característica de presença de nanopartículas de prata.
 Fonte: Jiang, L. P.; Xu, S.; Zhu, J. M.; Zhang, J. R.; Zhu, J. J.; Chen, H. Y.; Inorg. Chem. 2004, 43, 5877.⁽¹⁸⁾

2.4.2) Redução por Citrato de sódio ^(8,17,19,23, 31, 42,45)

Por tratar-se de um redutor orgânico eficiente e de certa forma amigável ao meio ambiente e tecidos vivos, o íon citrato é usado frequentemente para a redução de sais de prata e a formação de nanopartículas destas.

O método experimental mais difundido é o definido por Lee and Meisel, 1982⁽²³⁾ com referência ao método de síntese de nanopartículas metálicas de Turkevich, 1951 ⁽³²⁾ onde a reação padrão entre o sal de prata e o íon citrato é dada por :



A redução com citrato de sódio, entretanto, produz partículas com diâmetro maior que as sintetizadas pelo método do Borohidreto de sódio, alcançando entre 50-100 nm e podem ser caracterizadas pela espectroscopia de absorção UV-vis ao redor de 420 nm.

O método Turkevich ⁽⁴²⁾ de preparação de colóides de prata emprega o citrato de sódio o que serve ao mesmo tempo como agente redutor e estabilizador do colóide reduzindo a tendência à agregação. Partículas bastante estáveis de prata são formadas em solução aquosa na redução de nitrato de prata de 0,1 M a 1,0 mM mantida sob ebulição na presença de citrato de sódio .

O tempo de reação da redução pelo citrato de sódio provou ser importante para se obter uma completa redução dos íons prata. Por exemplo, se houver um rápido resfriamento após a ebulição por 5 a 15 minutos, apenas uma parcial redução ocorrerá⁽⁴⁵⁾. O monitoramento do tempo de reação da redução da prata usando o método de Turkevich, plotando pontos referentes à banda de absorção de 420 nm (típica de nanopartículas de prata produzidas por citrato de sódio) permite observar que a concentração de citrato de sódio é importante para o tempo esperado para que as nanopartículas se formem .A figura 25 mostra que para uma concentração de 1,0 mM de citrato de sódio o valor da absorbância (platô 420 nm) foi atingido após 50 minutos, enquanto para uma concentração de 5,0 mM o mesmo platô foi atingido em cerca de 20 minutos para uma concentração constante de AgNO_3 de 1,0 mM .

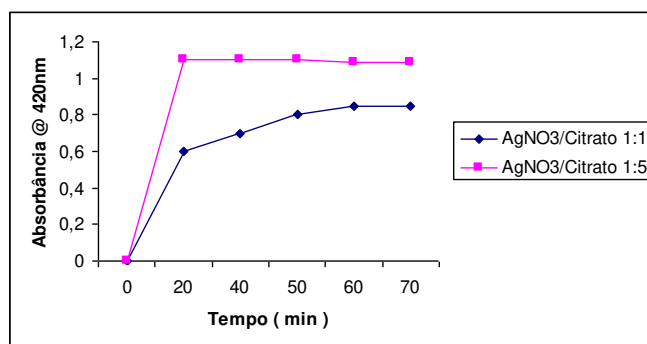


Figura 25. Plotagem de absorbância de colóides de Ag em 420 nm em diferentes tempos de ebulição entre soluções 1,0 mM de AgNO_3 e (a) 1,0 mM e (b) 5,0 mM de citrato de sódio

Fonte: Zeena S. Pillai and Prashant V. Kamat*J. Phys. Chem. B 2004, 108, 945-951 ⁽⁴⁵⁾

O aumento na absorção de plasmon em 420 nm com o aumento da concentração de citrato indica uma grande quantidade de Ag^+ reduzida. Essa observação leva à

conclusão que o íon citrato leva ao crescimento lento das nanopartículas de prata e que o tempo de reação é influenciado diretamente pela concentração de íons citrato. A diferença entre os níveis estabilizados no gráfico (cerca de 20%) indicam que restam íons de prata não reduzidos quando se usa baixas concentrações de citrato ⁽⁴⁵⁾.

O pH da solução é levemente ácido, efeito da hidrólise do AgNO_3 , em baixa concentração e grande volume, contra um pequeno volume de citrato de sódio em concentração maior. Estudos mostram a partir de imagens de microscopia de transmissão que as nanopartículas obtidas em meio mais ácido são menores do que as obtidas em meio alcalino. Soluções em $\text{pH} = 4$ não evoluíram para a formação de nanopartículas, enquanto que para $\text{pH} = 12$ a reação foi imediata, inclusive precipitando prata micrométrica, indesejável para os objetivos da síntese ⁽⁸⁾.

De maneira geral, o método de Turkevich é abordado de várias maneiras em sua reprodutibilidade. Há ausência, no entanto, de um procedimento comum na literatura, com variações no tempo de reação, tempo de agitação e de aquecimento e resfriamento. Tanto o método originalmente proposto por Turkevich et. Col. ⁽⁴²⁾ e Lee and Meisel ⁽²³⁾ são pobres em detalhes de procedimentos da síntese, tendo em conta o elevado controle necessário para evitar a agregação das partículas. Na prática deste trabalho os melhores resultados na síntese de nanopartículas de prata foram obtidos pela utilização de um procedimento citado por *Prashant V. Kamat, Mark Flumiani, and Gregory V. Hartland* ⁽¹⁹⁾.

.Capítulo 3 – Materiais e métodos (8, 19,23, 35, 42)

3.1) Métodos de síntese química utilizados

Neste trabalho foi usado método de síntese de nanopartículas de prata por redução química de sais, obtendo prata coloidal metálica, utilizando como agentes redutores o Citrato de sódio e o Borohidreto de sódio.

Os métodos de síntese tiveram como base os descritos por Turkevich⁽⁴²⁾ e Lee and Meisel⁽²³⁾ respectivamente para a redução com citrato e borohidreto de sódio.

Os dois métodos de redução (com Citrato de sódio e Borohidreto de sódio) foram usados buscando-se uma comparação de resultados de síntese, no que tange ao tamanho das nanopartículas e sua estabilidade, aspecto de cor e comportamento no acondicionamento a curto e longo prazo. Com isso, buscou-se uma padronização de métodos de síntese^(23,42), possível de ser reproduzido em qualquer laboratório de química ou mesmo em escala de fabricação.

3.2) Reagentes, estabilizadores , equipamentos e vidrarias :

Os reagentes usados foram o Nitrato de prata, o Borohidreto de sódio e o Citrato de sódio. Os agentes estabilizadores foram o Poli (vinil-álcool) , a Poli (Vinilpirrolidona) e a carboximetilcelulose sódica – CMC (Comercial purificada fornecida pela Murta Especialidades Químicas Ltda.). Como agentes de limpeza e oxidantes de vidrarias foram utilizados o Permanganato de Potássio a 30 g/l e o Peróxido de Hidrogênio a 30‰. O eletrólito para os testes de agregação foi o carbonato de sódio (Na_2CO_3) a fim de verificar os efeitos da alteração do pH.

Como equipamentos de síntese foi usado um agitador magnético marca Corning e também uma balança analítica com precisão de 0,0001 g .

As vidrarias utilizadas foram : Bureta de vidro de 25 ml com torneira de teflon, beakers de 50 e 100 ml, erlenmeyers de 150 e 250 ml , bagueta de vidro, pipetas volumétricas de 1, 3, 5 e 10 ml, pipetas graduadas de 2,5 e 10 ml, vidro de relógio diâmetro 60 mm, frascos de estocagem âmbar e incolores de 250 e 500 ml, frascos de amostra incolores de borosilicato de 10 ml, frascos de amostra âmbar de 20 ml,

balões volumétricos de 100, 250 e 500 ml , tubos de ensaio de 120 x 8 mm, e termômetros de mercúrio faixas de temperatura entre 50 a 110°C e -5 a 5°C.

3.3) Caracterização:

Para a caracterização das partículas de prata nanométrica foi usado um espectrômetro UV-Vis marca Varian mod. Cary 1G com faixa espectral entre 190 nm e 780 nm.

A caracterização das nanopartículas usou as variáveis de coloração seguida da espectroscopia UV-Vis.

3.4) Processo de síntese :

Toda a vidraria utilizada foi previamente limpa com solução 30 g/l de permanganato de potássio por 30 minutos, seguida por enxágue com água em abundância, procurando livrar a vidraria de matéria orgânica que poderia ser prejudicial para a síntese, já que muitas substâncias orgânicas agem como redutores dos sais de prata.

As barras magnéticas do agitador por sua natureza polimérica e porosa foram limpas com solução de peróxido de hidrogênio a 30% e a seguir enxaguadas com água destilada em abundância.

Todas as vidrarias e demais objetos em contato direto com os reagentes e produtos da síntese foram a seguir lavadas com água destilada.

A preparação da solução de nitrato de prata de partida para a síntese seguiu o procedimento descrito na literatura com a dissolução de 0,0425 g de AgNO_3 em 50 ml de água destilada (5,0 mM). A seguir, 25 ml desta solução foi avolumada com água destilada a 125 ml ,obtendo-se uma solução 1 mM de AgNO_3 . A solução é bastante estável por meses e pode ser acondicionada em frasco âmbar em geladeira para posteriores sínteses.

A preparação do redutor citrato de sódio a 1% (buscando uma alta concentração de íons citrato) foi obtida dissolvendo-se 0,50 g de citrato de sódio em 50 ml de água destilada. Esta solução também é bastante estável acondicionada em frasco âmbar à temperatura ambiente.

A solução redutora de Borohidreto de sódio 2 mM foi preparada por diluição de uma solução 2M (19 g em 250 ml de água destilada)

Como eletrólito para teste de agregação foi usado a solução 1,5 M de carbonato de sódio (Na_2CO_3) dissolvendo-se 40 g do sal em 250 ml de água destilada. Com esse sal , procurou-se além de influir na EDL, também a alcalinidade do meio por hidrólise do sal, que conforme a literatura conduz à agregação das partículas, o que não ocorreria com o cloreto de sódio.

Não houve necessidade de controle de pH na síntese em ambos os métodos por adição de ácidos ou álcalis (ácido cítrico ou hidróxido de sódio ou potássio), situando-se a faixa de pH entre 6,5 e 6,8 conferido em medidor de pH.

Capítulo 4. Resultados e discussões

4.1) Método do citrato ^(8, 19, 23, 42,45)

Procedimento padrão⁽¹⁹⁾ :125 ml da solução 1,0 mM de AgNO_3 foram colocados em um erlenmeyer de 250 ml de capacidade sendo este colocado sobre a placa aquecedora de um agitador magnético . A barra magnética foi colocada e a agitação foi ajustada para 1100 rpm. A solução foi levada à ebulição sob uma bureta de 25 ml contendo a solução de redutor citrato de sódio a 1%.

Assim que a ebulição teve início foi gotejada a solução de citrato de sódio à razão de 1 gota por segundo aproximadamente, mantendo-se a solução de AgNO_3 sob ebulição e agitação. O esquema pode ser visto na figura 26 abaixo

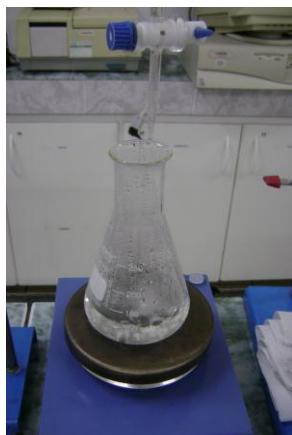


Figura 26. Esquema de gotejamento, agitação e aquecimento da síntese de nanopartículas de prata por redução por citrato de sódio.

Após o gotejamento de 5 ml da solução de citrato (cerca de 5 min) a adição foi interrompida mantendo-se a agitação e o aquecimento. Em cerca de 2 minutos uma coloração amarelada indicou a redução da prata e a formação de nanopartículas. Imediatamente foi retirada a solução do aquecimento para outro agitador magnético a frio, onde se manteve a agitação até que a coloração passasse de amarelo pálido para amarelo dourado. A solução então foi deixada em repouso para esfriar à temperatura ambiente ⁽¹⁹⁾, sendo o tempo total de ebulição situando-se ao redor de 8 minutos. O pH medido nas amostras variaram de 6,5 a 6,75, abaixo do nível de alcalinidade, indesejável já que acelera a reação e produz prata de dimensões micrométricas ⁽⁸⁾.

Este procedimento mostrou-se ser o mais eficaz para a síntese e formação de nanopartículas. A síntese foi executada em 08/08/210

Outros procedimentos similares, porém com diferenças no tempo de aquecimento causaram agregação das partículas como pôde ser observado pela mudança de coloração. Os dados dos procedimentos e amostras podem ser observados na tabela 8.

Tabela 8. Dados dos procedimentos , amostras e análise do nível de agregação na síntese por Citrato de sódio

Procedimento	Tipo de Agitação	Amostra tag	Tempo de permanência sob aquecimento após síntese (min)	Coloração sob Temp. ambiente	Análise do resultado
1 (Padrão)	1100 rpm contínua	T2	30 s	Amarelo dourado	Pequena Agregação
2	1100 rpm contínua	T1	10 min	Amarelo acinzentado	Média Agregação
3	1100 rpm contínua	--	40 min	Pardo	Forte Agregação

A figura 27 mostra um comparativo de coloração de duas sínteses diferenciadas pelo tempo de agitação sob aquecimento. As amostras da esquerda da figura (T1) tiveram um prolongamento do aquecimento além da coloração amarelo-pálida mantendo-se sob ebulição cerca de 10 minutos depois da mudança de coloração (Procedimento 2). As amostras da direita da figura (T2) tiveram seu aquecimento interrompido após a mudança de coloração (cerca de 30 s) e sob agitação foram esfriadas à temperatura ambiente (Procedimento 1 padrão).



Figura 27. Comparativo de coloração de amostras sintetizadas sob aquecimento prolongado (T1 (esq.) e resfriamento imediato à temperatura ambiente logo após a mudança de coloração (T2) (dir.) A leve diferença de tonalidade nas mesmas amostras deve-se à adição de estabilizadores poliméricos

A figura 28 mostra a forte Agregação de partículas (prata micrométrica) na realização do procedimento 3. É interessante observar que este procedimento é o mais próximo do original de Lee and Meisel ⁽²³⁾



Figura 28. Agregação de partículas causada pelo prolongamento do aquecimento durante a síntese (40 min)

Assim, estabelecemos os procedimentos 1 (padrão) e 2 (aquecimento prolongado) como base de nossa caracterização de colóides de prata nanométrica.

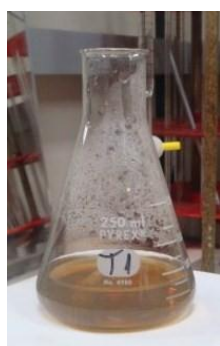
Consideraremos a identificação **ANP** para sínteses com aquecimento não prolongado (retirada do aquecimento logo após o aparecimento do amarelo-pálido – Procedimento 1 padrão) e **AP** para as sínteses efetuadas com aquecimento prolongado (além do amarelo-pálido – procedimento 2)

As amostras sintetizadas foram separadas em seis frascos incolores de borosilicato de 20 ml onde foram adicionados estabilizadores poliméricos conforme tabela 9

Tabela 9. Conteúdo das amostras, estabilizadores e condições de síntese

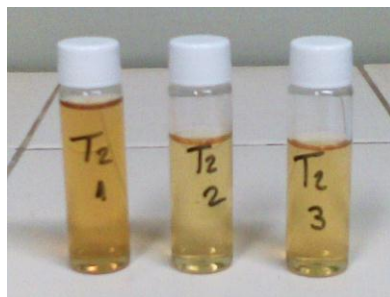
Amostra	Aquecimento	Agitação	Estabilizador	Proporção amostra / Estabilizador
T1 (1)	AP	1100 rpm	Amostra pura	100%
T1 (2)	AP	1100 rpm	Poli (Vinilpirrolidona) 0,3%	50%
T1 (3)	AP	1100 rpm	Poli (Vinil álcool) 4%	50%
T2 (1)	ANP	1100 rpm	Amostra pura	100%
T2 (2)	ANP	1100 rpm	Poli (Vinilpirrolidona) 0,3%	50%
T2 (3)	ANP	1100 rpm	Poli (Vinil álcool) 4%	50%

A síntese conforme o descrito no procedimento 1 padrão (amostras T2) mostrou uma menor agregação das partículas, enquanto no procedimento 2 (amostras T1) mostrou-se claramente uma maior agregação como é observado nas figuras 24 e 25, onde o tom amarelo acinzentado e opaco do resultado da síntese pelo procedimento 2 (figura 29) pode ser contrastado com o tom amarelo dourado e límpido da síntese efetuada pelo procedimento 1 padrão (figura 30)



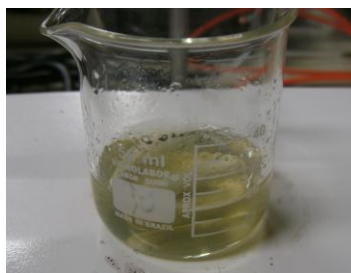
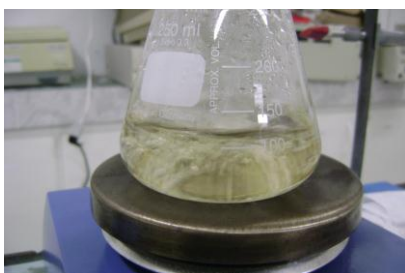
Figuras 29 (Esq) e 30 (Dir). Aspectos de colóides de prata nanométrica pelo procedimento 2 (esq) indicando agregação e procedimento 1 padrão (dir) com irrisória agregação das partículas

As amostras T1 e T2 puderam ser observadas após cerca de 15 dias estocadas à temperatura média de 5°C e são apresentadas nas figuras 31 e 32



Figuras 31 (Esq) e 32 (Dir). Coloração das amostras T1 (Esq) e T2 (Dir) após 3 h de estocagem à temperatura de 5°C. A leve diferença de tonalidade nas mesmas amostras deve-se à adição de estabilizadores poliméricos

Assim, é possível determinar um padrão fotográfico para o procedimento padrão A tonalidade da coloração para a retirada da solução do aquecimento segue o padrão fotográfico das figuras 33 e 34, concluindo que o método de melhor resultado foi o estabelecido no procedimento 1 (padrão) com a retirada do aquecimento após o aparecimento da coloração amarelada e mantendo-se a agitação a frio até alcançar a temperatura ambiente. (cerca de 24 °C)



Figuras 33 (Esq) e 34 (Dir). Padrão de coloração de indicação de formação de nanopartículas e ponto de retirada da solução do aquecimento.

A análise por espectrometria UV-Vis mostrou os resultados ilustrados na tabela 10 e nas figuras 35 a 40 a seguir:

Tabela 10. Comprimentos de onda e absorbância UV-Vis das amostras T1 e T2

Amostra	Comprimento de onda (nm)	Absorbância
T1-1	425,060	0,712
T1-2	430,788	0,424
T1-3	433,651	0,500
T2-1	425,060	0,833
T2-2	425,060	0,515
T2-3	425,060	0,591

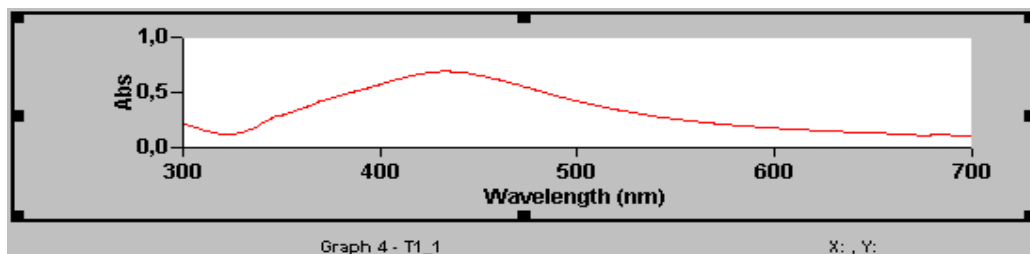


Figura 35. Amostra T1-1

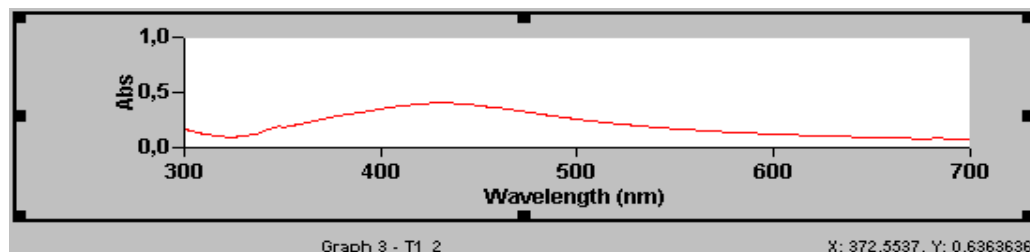


Figura 36. Amostra T1-2

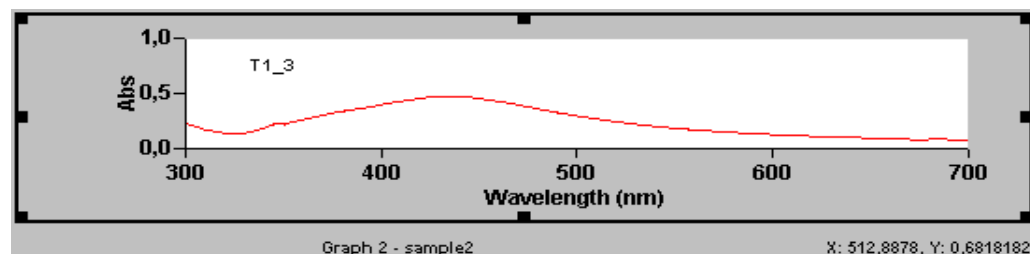


Figura 37. Amostra T1-3

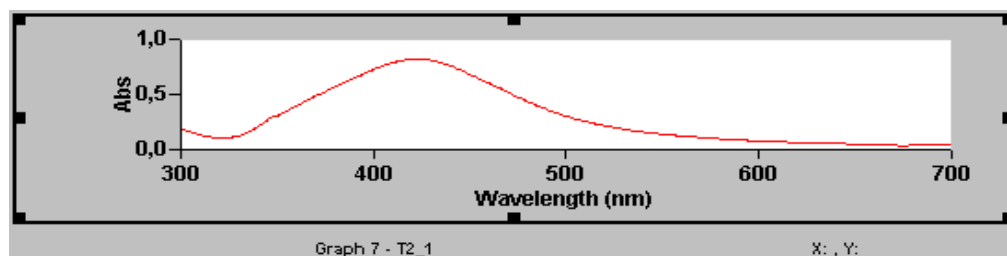


Figura 38. Amostra T2-1

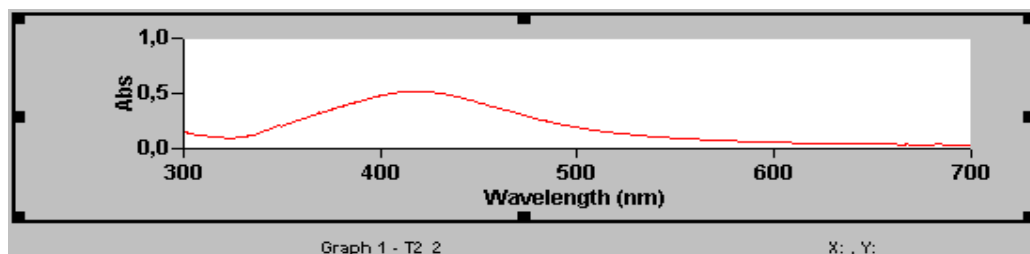


Figura 39. Amostra T2-2

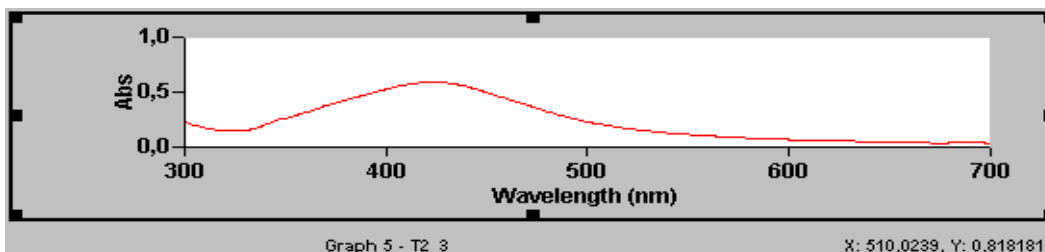


Figura 40. Amostra T2-3

A análise da espectroscopia UV-Vis mostrou picos no comprimento de onda entre 425 e 430 nm, caracterizando partículas entre 35 e 50 nm de tamanho médio confirmando a síntese de colóides de nanopartículas de prata e a faixa de tamanho obtida pela redução com citrato de sódio. Como era esperado, as amostras T1 que mostravam uma tonalidade de amarelo mais escura indicaram leve agregação de partículas embora ainda na faixa de 35-50 nm. As amostras T2 (amarelo mais pálido) mostraram baixa agregação em relação às amostras T1.

Outro fato observado foi a leve diferença de comprimento de onda entre as amostras puras e estabilizadas, mostrando que a agregação é um fenômeno acelerado, ou seja, quanto maior a agregação inicial maior a velocidade e a amplitude de agregação posterior. As amostras T1 mostraram o mesmo comprimento de onda tanto para as amostras estabilizadas quanto à pura. Da mesma forma observou-se que picos mais estreitos mostram menor agregação enquanto picos mais largos indicam a agregação das partículas.

A estabilidade dos colóides estabilizados com polímeros foi testada com a adição de um eletrólito (Na_2CO_3 2M) para observar o comportamento na presença deste.

O citrato de sódio mostrou-se um bom estabilizador, mesmo com baixas concentrações de polímeros estabilizadores em médio prazo (90 dias). Não foram observadas mudanças de coloração depois da adição de 2 e 4 gotas de eletrólito como mostra a figura 41. O teste foi realizado utilizando-se as amostras T1(2) e T2(2) ambas estabilizadas com adição de 50% em volume de Poli (Vinil álcool) a 0,3%.

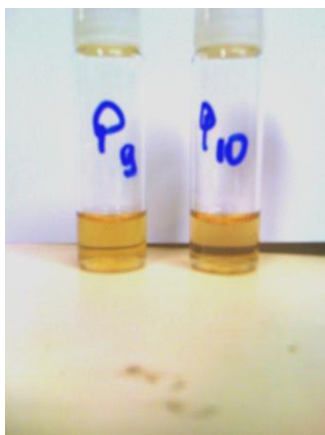


Figura 41. Teste de estabilização com eletrólito (Na_2CO_3) em amostras de nanopartículas de prata reduzidas pelo método do citrato de sódio e estabilizadas com PVP a 0,3%%. Testes P9 – T1 (2) e P10-T2(2)

A estabilidade em longo prazo das amostras puras, no entanto, é relativamente baixa. Após cerca de 90 dias da síntese as amostras puras (tanto T1(1) e T2(1)) mostraram agregação pela observação da coloração mais avermelhada. As amostras estabilizadas com polímeros (T1(2), T1(3), T2(1) e T2(2)) mostraram-se inalteradas. A diferença de coloração pode ser observada na figura 42.



**Figura 42. Aspecto das amostras puras e estabilizadas com polímeros após 90 dias da síntese com citrato de sódio. Amostras T1 (esq.) e T2 (dir.)
(as amostras T1 (1) e T2 (1), puras, mostram agregação em longo prazo)**

Conclui-se que o citrato de sódio é um estabilizante potente mesmo na presença de eletrólitos. Em longo prazo, no entanto, as partículas sintetizadas por este método são levemente instáveis quando em estado puro, enquanto na presença de polímeros estabilizadores são estáveis por longo período (muitos meses).

A análise de espectroscopia UV-Vis confirmou a agregação pelo deslocamento do pico de 425 para 432 nm de comprimento de onda. Foi analisada a amostra T2(1) comparando-se os dados. As figuras 43 e 44 abaixo mostram essa comparação.

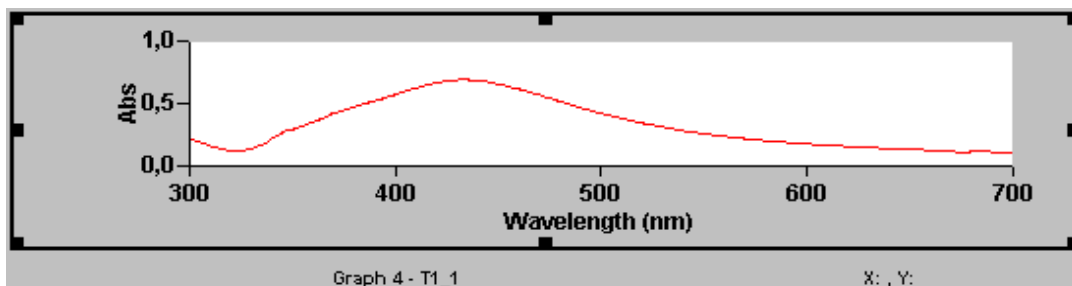


Figura 43 Espectroscopia UV-Vis amostra T2(1) após 36 h síntese com citrato de sódio.

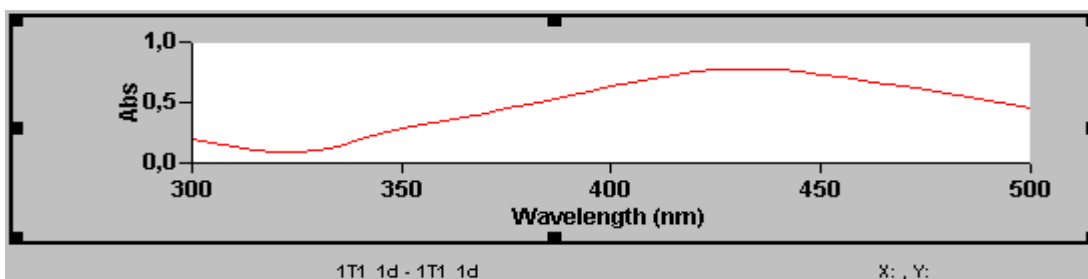


Figura 44 Espectroscopia UV-Vis amostra T2(1) após 90 dias da síntese com citrato de sódio.

A tabela 11, por sua vez, ilustra os resultados da espectroscopia

Tabela 11. Comparação dos dados da espectroscopia UV-Vis da amostra T1(1) nos períodos pós-síntese de 36 h e 90 dias.

Amostra	Período	Coloração	Wavelength (nm)	Absorbância (nm)
T2(1)	36 h		425,060	0,712
T2(1)	90 dias		432,220	0,788

4.2) Método do Borohidreto de sódio ^(19, 23, 35)

Procedimento padrão ⁽³⁵⁾: 30 ml de solução 2 mM de Borohidreto de sódio (NaBH_4) foram colocados em um erlenmeyer de 250 ml e colocados em um recipiente com gelo sobre um agitador magnético. A barra magnética foi inserida e a agitação ajustada para 1100 rpm. A temperatura foi mantida em 2,5 a 3°C. A solução de

AgNO_3 1 mM foi colocada numa bureta e gotejada na velocidade de cerca de 1 gota por segundo. O esquema pode ser observado na figura 45 abaixo:



Figura 45. Esquema de gotejamento, agitação e resfriamento da síntese de nanopartículas de prata por redução por borohidreto de sódio.

Após cerca de 2 ml gotejados a solução tornou-se amarelada continuando o gotejamento até o total de 10 ml . A síntese foi interrompida e a solução retirada da agitação e de resfriamento. O tempo total de síntese situou-se ao redor de 7 minutos. O aspecto final da solução pode ser visto na figura 46.



Figura 46. Aspecto da coloração do colóide de nanopartículas de prata obtido pela redução por borohidreto de sódio

Duas sínteses foram efetuadas variando-se apenas a velocidade de gotejamento. A primeira síntese (amostra T3) foi gotejada com velocidade de 1 gota/s . Na segunda síntese (amostra T4), foi acelerado o gotejamento para cerca de 1 gota/ 0,7 s aproximadamente . A síntese foi executada em 14/08/2010.

A figura 47 ilustra a diferença de coloração dos colóides obtidos e o consequente nível de agregação das partículas.



Figura 47. Aspecto da coloração dos colóides de nanopartículas de prata obtido pela redução por borohidreto de sódio. À esquerda obtidos por gotejamento de 1 gota/s (T3). À direita, obtidos com gotejamento acelerado. (T4)

As amostras sintetizadas foram acondicionadas em frascos incolores de borossilicato conforme tabela 12.

Tabela 12. Dados dos procedimentos , amostras e análise da agregação na síntese por borohidreto de sódio

Procedimento	Tipo de Agitação	Tag amostra	Temp °C	Veloc. Gotejamento	Coloração sob Temp. ambiente	Análise do resultado
4	1100 rpm contínua	T3	3	1 gota/s	Amarelo claro	Pequena agregação
5	1100 rpm contínua	T4	3	1gota/0,7 s	Alaranjado claro	Média agregação

Como é sabido, as nanopartículas de prata obtidas na síntese por NaBH_4 são menos estáveis do que as obtidas pelo método do citrato. Assim, estabilizantes devem ser adicionados aos colóides buscando a estabilidade.

Da mesma forma que no método do citrato foram colocadas amostras em tubos de ensaio onde foram agregadas gotas de eletrólitos (Na_2CO_3 2 M).

Para os testes foram utilizados como estabilizadores o Poli (Vinil álcool) - PVA , a Poli (Vinilpirrolidona)- PVP e a Carboximetilcelulose sódica – CMC.

Para efeito de controle, usaram-se as amostras menos agregadas (T3), divididas em várias amostras. Assim, as amostras (P1) pura, e a estabilizada com 50% de PVP a 0,3% (P2) foram testadas com eletrólitos, com 2 gotas de Na_2CO_3 2M . Ambos os testes apresentaram forte agregação como pode ser observado na coloração violácea. A figura 48 mostra a comparação dos dois testes.



Figura 48. Aspecto de coloração de amostras de nanopartículas de prata com 2 gotas de Na_2CO_3 . à esquerda amostra pura (P1) e à direita amostra estabilizada com 50% em volume de PVP a 0,3% (P2). A coloração violácea indica forte agregação das partículas

O teste P3 foi feito em meio estabilizante de 50% de PVP a 1% e ainda mostrou forte agregação após a adição do eletrólito . Para efeitos de comparação, o teste P4 mostra a amostra pura com a mesma adição de eletrólito. A figura 49 ilustra os resultados.

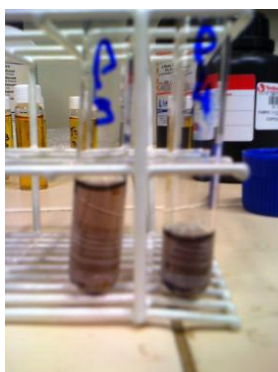


Figura 49. Testes após adição de eletrólito em amostra estabilizada com PVP a 1% (P3) e amostra pura (P4)

O teste P5 constituiu-se da adição de 50% de PVA a 2% . No teste P6 foi usado PVA a 4% numa proporção de 50% em volume em relação à amostra pura. Assim mesmo houve pequena agregação indicada por uma cor levemente rósea , porém menos intensa em relação à amostra (P5) , como observado na figura 50.



Figura 50. Testes após adição de eletrólito em amostra pura (P5) e estabilizada com 50% em volume de PVA a 4% (P6)

Nos testes P(7) e P(8) foi usado como estabilizante a CMC sódica a 2% (P7) e 1,5% (P8), ambas a 50% em volume. Conseguiu-se uma excelente estabilidade das partículas, testadas mesmo com grandes quantidades de eletrólito. A coloração amarela persistente mostrada na figura 51 ilustra esta estabilidade.



Figura 51. Testes em meio de CMC a 2% (P7) e 1,5 % (P8) indicam estabilidade neste meio .

A tabela 13 enumera a composição das amostras e as características dos testes de estabilidade, onde os sinais (+) ilustram a maior ou menor agregação.

Tabela 13. Amostras e testes de estabilização por polímeros de colóides de nanopartículas de prata sintetizados por borohidreto de sódio. (os indicadores + mostram o nível de agregação visual)

Amostra Tag	Estabilizante	Resultado
P1 (T3)	Pura	Agregação +++
P2 (T3)	PVP 0,3%	Agregação +++
P3(T3)	PVP 1%	Agregação ++
P4 (T3)	Pura	Agregação +++
P5 (T3)	PVA 1%	Agregação ++
P6 (T3)	PVA 4%	Agregação +
P7 (T3)	CMC 2%	Estável
P8 (T3)	CMC 1,5%	Estável

Conclui-se que a CMC sódica mostrou-se o melhor meio de estabilidade das nanopartículas de prata sintetizadas por borohidreto de sódio. Cabe salientar que a CMC produz soluções de grande viscosidade mesmo em baixas concentrações, o que prova que o aumento da viscosidade do meio desacelera o movimento de agregação das partículas.

A análise por espectroscopia UV-Vis mostrou os seguintes resultados indicados na tabela 14 e nas figuras 52 e 53 a seguir, para as **amostras puras** sintetizadas com Borohidreto de sódio.

Tabela 14. Análise de UV-Vis das amostras T3 e T4 sintetizadas por borohidreto de sódio

Amostra	Comprimento de onda (nm)	Absorbância
T3	398,807	0,667
T4	397,350	0,636

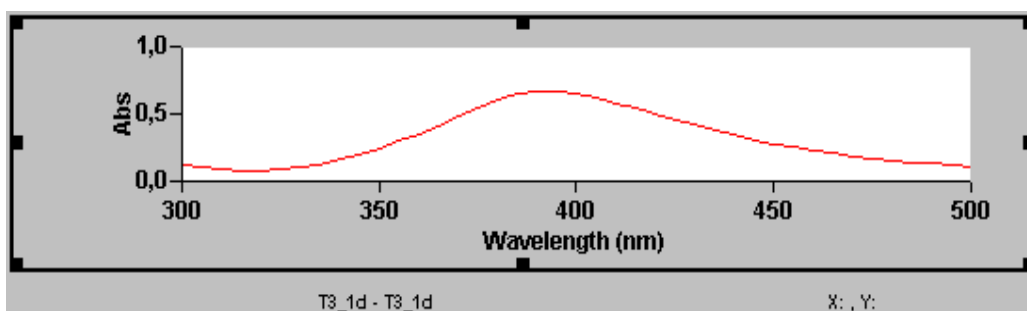


Figura 52 . Espectroscopia UV-Vis da amostra T3

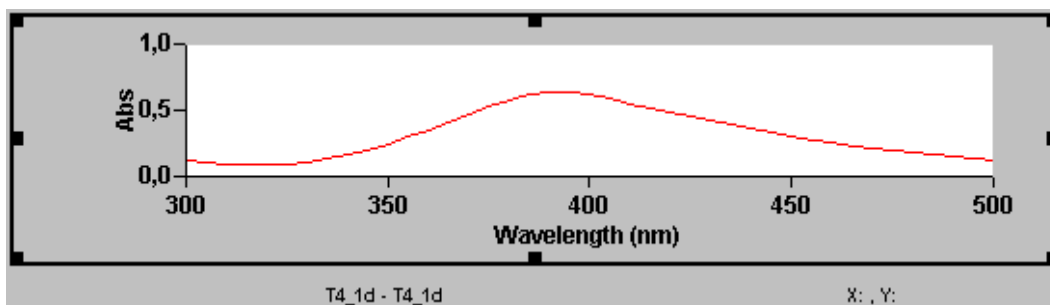


Figura 53. Espectroscopia UV-Vis da amostra T4

A análise dos dados mostra que as partículas sintetizadas por Borohidreto de sódio são menores que as derivadas do método do citrato de sódio, situando-se na faixa de 10 a 14 nm de diâmetro médio.

São bastante estáveis sob condições controladas mas agregam-se facilmente na presença de eletrólitos ou contaminantes necessitando de agentes estabilizadores poliméricos de alta viscosidade para manterem suas propriedades.

É de se observar que a diferença de coloração das amostras T3 e T4 indicando leve agregação da amostra T4 não foi confirmada pelo intervalo dos picos da espectroscopia. A diferença principal está na largura dos picos, onde a amostra T4 tem seu pico levemente mais largo que na amostra T3. Isso significa que a análise deve ser feita levando-se em consideração também a largura dos picos, principalmente se a coloração for crítica para a utilização (têxteis).

Capítulo 5 – Conclusões

5.1) *Análise dos dados e resultados*

A análise visual corroborada pela espectroscopia UV-Vis mostra os seguintes resultados após testes de estabilização e acondicionamento:

a) A síntese com citrato de sódio é relativamente mais trabalhosa e necessita um controle mais rígido das condições de síntese no tocante à retirada do aquecimento dos reagentes. Qualquer prolongamento no tempo de aquecimento invariavelmente produz a agregação.

b) Os colóides de prata sintetizados por citrato de sódio são extremamente estáveis em meios poliméricos mesmo em baixas concentrações e viscosidade indicando que o íon citrato impede a agregação, mesmo na presença de eletrólitos.

c) Colóides sintetizados por citrato de sódio em meio aquoso sem a presença de estabilizantes tendem a agregar-se num prazo de 60-90 dias .

d) As nanopartículas de prata sintetizadas por este método têm um tamanho médio entre 35-50 nm.

e) A síntese com borohidreto de sódio é mais fácil de ser controlada e de procedimento mais simples.

f) Os colóides de prata sintetizados por borohidreto de sódio são estáveis em meio aquoso permanecendo estáveis por mais de 90 dias, porém agregam-se facilmente na presença de eletrólitos e/ou impurezas.

g) Na presença de estabilizantes poliméricos as partículas sintetizadas por borohidreto de sódio só são estáveis sob a ação de eletrólitos em altas viscosidades, concluindo que apenas polímeros que em baixa concentração possuem alta viscosidade são viáveis como meios estabilizadores, como por exemplo a CMC sódica.

h) As nanopartículas de prata sintetizadas por este método têm um tamanho médio entre 10 – 15 nm.

i) Há um hiato na literatura quando à padronização dos procedimentos de síntese tanto no método de Turkevitch⁽⁴²⁾ como no método de Lee and Meisel⁽²³⁾. Na síntese com citrato de sódio (Turkevitch), o tempo de ebulição mostrou ser um fator decisivo para a estabilidade das nanopartículas sendo que tempos maiores que 5 min sob ebulição levaram invariavelmente a uma grande agregação das

nanopartículas. Na síntese por Borohidreto (Lee and Meisel) os estabilizadores poliméricos citados na literatura ^(23,35) não foram eficazes por formarem veículos de baixa viscosidade em baixas concentrações.

j) Para fins de padronização e reprodutibilidade, este trabalho pode concluir que as seguintes condições de síntese (tabelas 15 e 16) garantem a formação e estabilização de nano partículas de prata, permitindo seu uso em têxteis e outros substratos

Método do Citrato de sódio

Tabela 15. Padronização das condições de síntese e resultados da redução por citrato de sódio (Revisão do método de Turkevitch)

Concentração de Nitrato de prata	0,001 M
Volume de solução de nitrato de prata	125 ml
Concentração de Citrato de sódio	0,03M (1%)
Volume de solução de citrato de sódio	5 ml gotejados
Temperatura de reação requerida	100 ° C (ebulição à 1 atm)
Velocidade de gotejamento	1 gota / s
Agitação	Contínua a 1100 rpm
Tempo para retirada da ebulição	Imediato
Condições de estabilização de temperatura	Temperatura ambiente
Estabilidade das nanopartículas em meio aquoso	Instável. Agregação em cerca de 60 dias sob condições ambientes
Estabilidade em meio polimérico de baixa viscosidade	PVA a 4% - Estável PVP a 0,3 % - Estável
Estabilidade na presença de eletrólitos	Estável em meios poliméricos
Tamanho médio das partículas	35 a 50 nm
Absorbância por UV-Vis	425 a 435 nm

Método do Borohidreto de sódio

Tabela 16. Padronização das condições de síntese e resultados da redução por Borohidreto de sódio (Revisão do método de Lee and Meisel)

Concentração de Nitrato de prata	0,001 M
Volume de solução de nitrato de prata	10 ml gotejados
Concentração de Borohidreto de sódio	0,002 M
Volume de solução de Borohidreto de sódio	30 ml
Temperatura de reação requerida	2,5 a 3 ° C (banho de gelo)
Velocidade de gotejamento	1 gota / s
Agitação	Contínua a 1100 rpm
Tempo para retirada do aquecimento após gotejamento com nitrato de prata	Imediato
Condições de estabilização de temperatura	Temperatura ambiente
Estabilidade das nanopartículas em meio aquoso	Estáveis no estado puro
Estabilidade em meio polimérico de baixa viscosidade	Estáveis
Estabilidade na presença de eletrólitos	Estável somente em meios poliméricos de alta viscosidade (CMC a 1,5%)
Tamanho médio das partículas	10 a 15 nm
Absorbância por UV-Vis	380 a 400 nm

5.2) Conclusões finais

Foi possível comparar os procedimentos e resultados das sínteses com os métodos descritos na literatura de forma mais abrangente, padronizando as variáveis como temperatura, tempos de agitação, resfriamento e total de síntese bem como a concentração dos reagentes. Igualmente conseguiu-se padronizar os tipos de meios de estabilização dos colóides de prata para sua aplicação prática no tocante ao seu efeito biológico.

A pesquisa mostrou que é viável a estabilização de nanopartículas de prata em meios poliméricos para seu uso na aplicação de materiais têxteis bioativos tais como palmilhas de calçados, vestimentas esportivas, curativos e ataduras antibióticas. Os colóides são estáveis por meses aplicados em tecidos hidrofílicos mantendo sua coloração levemente amarelada.

Tanto a síntese com citrato de sódio como a com borohidreto de sódio produzem partículas menores que 100 nm sendo que o citrato de sódio mostrou-se mais

estável embora com tamanho maior de partículas. As partículas sintetizadas por borohidreto de sódio, embora menores, são apenas estáveis em meios poliméricos de alta viscosidade, porém por longo tempo (cerca de 10 meses).

Não foi testado o efeito bactericida das nanopartículas sintetizadas bem como a distribuição de tamanhos daquelas, sendo necessária uma análise por microscópica eletrônica de transmissão (MET) e ação contra culturas de bactérias, testes estes que farão parte de uma segunda fase deste trabalho.

Economicamente, a pequena massa de prata comparada à sua superfície mais ativa em escala nanométrica proporcionaria uma grande redução de custos comparado aos compostos de prata na ordem de microns. O reduzido tamanho e aumentada ação das nanopartículas de prata proporcionariam a síntese de soluções aquosas puras de cerca de 625 litros para 100 g de nitrato de prata independentemente do método de síntese utilizado, cabendo analisar ainda o efeito bactericida destas soluções.

5.3) Estudos posteriores recomendados

Muito embora este estudo tenha focado no uso da prata coloidal na forma de nanopartículas para o uso em têxteis, o uso daquele metal disperso em meios poliméricos de alta viscosidade inócuos, pode estender-se a cremes antibióticos de uso tópico e dentifrícios terapêuticos com ação direta a afecções da gengiva como a periodontite, que necessita de agentes locais de combate à infecção e mais perenes em seu efeito.

Ademais, são recomendados os seguintes estudos para o complemento deste trabalho :

- *Ação dos colóides de prata puros e estabilizados contra microorganismos*
- *Análise por microscopia eletrônica de transmissão para determinação de tamanhos de nanopartículas.*
- *Meios de aplicações em têxteis perenes e de transporte para substratos biológicos.*
- *Toxicologia dos produtos de síntese com Borohidreto de sódio*

Capítulo 6 – Referências bibliográficas

- (1) ANDRADE, José E. *Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com 5-fluorouracil sob a influência do pH*. Sergipe : Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, DE, pg 48-51- 2008
- (2) ATIYEH B.S, COSTAGLIOLA, M; Hayek, S. *Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature*. Burns **33** (2): 139–48 Dibo SA 2007.
- (3) BAHADORY, Mozghan. *Synthesis of Noble Metal Nanoparticles*. EUA : Faculty of Drexel University – Aug 2008
- (4) BARTHLOTT, Wilhelm; NEINHUIS, C. *The purity of sacred lotus or escape from contamination* . EUA: biological surfaces. 1–8. doi:10.1007/s004250050096 - 2001
- (5) BERNI, E; RIBEIRO, C; ZUCOLOTTO, V. *Síntese de Nanopartículas de Prata para Aplicação na Sanitização de Embalagens*. Brasil: ISSN 1517-4786 São Carlos, SP Novembro, 2008
- (6) BORDOGNA, J. *Remarks*; IEEE 2003 International Electron Devices Meeting Washington, DC December 8, 2003
- (7) BUTKUS, Michael A.; EDLING, Lance; LABARE , Michael P. *The efficacy of silver as a bactericidal agent: advantages, limitations and considerations for future use* . EUA: Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA | 52.6 - 2003
- (8) CAMARGO ,Emerson R. ; LEITE, Edson R.; RIBEIRO , Cauê . *Efeito do pH na síntese de uma dispersão coloidal de nanopartículas de prata utilizando o ácido cítrico como agente redutor*. Brasil: 30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 2008
- (9) CHAMBERS, C. W. et al. *Bactericidal effect of low silver concentrations*. Journal of AWWA, 208-216 - 1962
- (10) EDELSTEIN, A.S.; CAMMARATA, R.C. *Nanomaterials : synthesis, properties, and applications* . EUA: Taylor and Francis, pg 21-27 c - 1996
- (11) FEYNMAN . R., *There's Plenty of Room at the Bottom*. Vol. 1, No. i. pp. 60-66 - 1959
- (12) GAZZADI, G.C. ; *Microscopy of nanomaterials* S3 (INFM-CNR), Modena; .Gucciardi, CNR-IPCF, Messina - 2005
- (13) GIBBS, R. *Silver Colloids Do they work*. [S. l.]: Edição do Autor, 1999.
- (14) GOGOTSI, Yuri. *Introduction to Nanotechnology - What is nanotechnology?* EUA:http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_1.html - 2006

- (15) GOGOTSI, Yuri. *Nanomaterials handbook* . EUA : ISBN 0-8493-2308-8. p. 12-236 - 2006
- (16) GUOZHONG, Cao. *Nanostructures and nanomaterials* . EUA : ISBN 1-86094-4159 Imperial college press , 2004, pg 36 – 42 - 2004
- (17) GUZMÁN, M.; DILLE ,J.; GODET ,S. *Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity* EUA: World Academy of Science, Engineering and Technology 43 - 2008
- (18) JIANG, L. P.; XU, S.; Zhu, J. M.; ZHANG, J. R.; Zhu, J. J.; CHEN, H. Y. *Surface Plasmon Resonances of Silver Triangle Nanoplates*. China : Inorg. Ch. p. 43 - 2004,.
- (19) KAMAT, V.; FLUMIANI, M.; HARTLAND,G.; PRASHANT, V. *Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation*. EUA : J. Phys. Chem. B, 102 (17), p 3123–3128 - 1998
- (20) KLASSEN, H.J. *Historical review of the use of silver in the treatment of burns*. Alemanha: Early uses. Burns v.26, n.2, p:117-130 - 2000
- (21) KOLLEF, M. H.; AFESSA. Bekele; ANZUETO, Antonio *Ventilator-associated pneumonia - Silver-Coated Endotracheal Tubes* – EUA: JAMA. 300(7):805-813 (doi:10.1001/jama.300.7.805) - 2008;
- (22) KONG ET AL.; *Science* 28.:Vol. 287. no. 5453, pp. 622 - 625DOI: January 2000
- (23) LEE , P. C.; MEISEL, D. *Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols*. EUA: J. Phys. Chem., 86, p. 3391- 1982
- (24) MCDONELL. G.; RUSSEL, D. *Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance* . Clinical Microbiology Reviews, p. 147-179, Vol. 12, No. 1 January 1999
- 25) MELO,C.; PIMENTA, M.*Texto informativo boletim1/bol_008_2004.htm sobre nanotecnologia*. Brasil : Sociedade Brasileira de Física Boletim 08/2004
- (26) MORONES, J.; ELECHIGUERRA, J.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.; RAMIREZ, J. YACAMAN, M. *The bactericidal effect of silver nanoparticles*. EUA: Nanotechnology, Bristol, v. 16, p. 23462353, 2005
- (27) OLIVEIRA, M. *Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades*. Brasil: Tese de doutorado – UFPR 2005
- (28) OLIVEIRA, M.; UGARTE, Daniel; ZANCHET, Daniela; ZARBIN, A. J. G. *Influência das variáveis de síntese e do tipo de passivante na obtenção de nanopartículas de prata*. Brasil : 25a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002, v. 1. p. QM-89.
- (29) PANYALA, R and col. *Silver or silver nanoparticles. A hazardous threat to the environment and human health?*. EUA: J. Appl. Biomed. 6 : 117-129,2008.

- (30) RAMARATNAN, K. et col. *Ultrahydrophobic textiles – Lotus aproach*. EUA : AATTCC Review, 8(1), 2008, 42-44
- (31) RATYAKSHI, C.; CHAUHAN , R.P. *Colloidal Synthesis of Silver Nano Particles* Índia: Asian Journal of Chemistry Vol. 21, No. 10, S113-116 - 2009
- (32) SCHIERHOLZ Jörg , BEUTH Joseph PULVERER, Gerhard. *Antimicrobial Agents Chemother..* EUA : November 1999, 43: 2819 – 2821
- (33) SCHREURS, W. J.; ROSEMBERG,H. *Effect of silver ions on transport and retention of phosphate by Escherichia coli*. Prog Med Chem. 1994; 31:351-70.
- (34) ŠILEIKAITĖ,Asta; PUIŠO Judita; , PROSYČEVAS, Igoris; MULEVIČIUS, Sigitas . *Investigation of Silver Nanoparticles Formation Kinetics During Reduction of Silver Nitrate with Sodium Citrate*. Hungria: Materials science (medžiagotyra) ISSN 1392–1320. Vol. 15, No. 1. 2009
- (35) SOLOMON, Sally; BAHADORY, Mozghan; JEYARAJASINGAN, Aravindan; RUTKOWSKY, Susan; BORITZ, Charles. *Synthesis and study of silver nanoparticles*. EUA: Journal of Chemical Education • Vol. 84 February 2007 No. 2 . p. 322
- (36) SONG, Ki Chang ; LEE, Sung Min ; PARK, Tae Sun; LEE, Bum Suk. *Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method*. Coréia : Korean J. Chem. Eng., 26(1), 153-155 -2009
- (37) SWIHART, Mark T. *Vapor-phase synthesis of nanoparticles*. EUA : Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 127–13 - 2003
- (38) SWIHART, M. T. *Vapor-phase properties of nanoparticles*. EUA: Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 231-247- 2003
- (39) THOMAS, Steve. *MRSA and the use of silver dressings: overcoming bacterial resistance* EUA: Br J Biomed Sci 2004; 61(3): 125-27)
- (40) THOMAS, S. *MRSA (Methicillin-resistant Staphylococcus Aureus) and The Use of Silver Dressings: Overcoming Bacterial Resistance*, EUA: World Wide Wounds Published: Nov 2004. Rev. 1.1
- (41) TIPE, Advanced nanotechnology . *Quator Nanotecnologia. Nanotecnologia –Aplicação em Cosméticos*, <http://www.titanpe.com/library/kb2503.htm> Rio de Janeiro -14 de Outubro de 2008
- (42) TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold..* Inglaterra: Faraday Discussions London, v. 11, p.55, 1951.
- (43) WONG, Y; YUEN, H; LEUNG,C; KU, C; LAM, H. *Selected applications of nanotechnology in textiles autex*. China : Research Journal, Vol. 6, No 1, March 2006

- (44) XIN, J. H. *Nanotechnology for Textiles and Apparel*. China: The Technology Symposium for Textiles and Apparel 2009
- (45) ZEENA, S. P.; PRASHANT, V. K. *What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?* *EUA: J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (3), pp 945–951