



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO ANTIMICROBIANA DE REVESTIMENTOS PARA
MADEIRA PLÁSTICA A BASE DE PDMS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA E DE
ÓXIDO DE ZINCO UTILIZANDO SOLUTION BLOW SPRAYING (SBSp)**

ALESSANDRA VANÊSSA DE AGUIAR ALBUQUERQUE

Orientadora: Profa. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos

Co-Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

João Pessoa - PB

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO ANTIMICROBIANA DE REVESTIMENTOS PARA
MADEIRA PLÁSTICA A BASE DE PDMS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA E DE
ÓXIDO DE ZINCO UTILIZANDO SOLUTION BLOW SPRAYING (SBS_p)**

ALESSANDRA VANÊSSA DE AGUIAR ALBUQUERQUE

Dissertação apresentada ao PPCEM como
requisitos para obtenção do título de
MESTRE em Ciências e Engenharia de
Materiais.

Orientadora: Profa. Dr^a. Amélia Severino Ferreira e Santos.

Co-Orientador: Prof. Dr. Elíton Souto de Medeiros

João Pessoa - PB

2017

Albuquerque, Alessandra Vanêssa de Aguiar

Desenvolvimento e Avaliação antimicrobiana de Revestimentos para Madeira Plástica a Base de PDMS com Nanopartículas de Prata e de Óxido de Zinco Utilizando Solution Blow Spraying (SBSp) / Alessandra Vanêssa de Aguiar Albuquerque – João Pessoa, 2017. –72f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba.Centro de Tecnologia. Pós-graduação em ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Amélia Severino Ferreira e Santos

1. Nanocompósito – 2. Madeira Plástica – 3. Revestimento Antimicrobiano – 4. Prata – 5. Óxido de Zinco

*Dedico a você que ainda não tem rosto ou nome
mas já mudou minha vida e é meu novo combustível.*

VITAE DO CANDIDATO

Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2013)

Desenvolvimento e Avaliação Antimicrobiana de Revestimentos Antimicrobianos para Madeira Plástica a Base de PDMS com Nanopartículas de Prata e de Óxido de Zinco Utilizando *Solution Blow Spraying* (SBSp)

Por

Alessandra Vanêssa de Aguiar Albuquerque

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba.



Prof.^a. Dr.^a. Amélia Severino Ferreira e Santos

Orientadora



Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

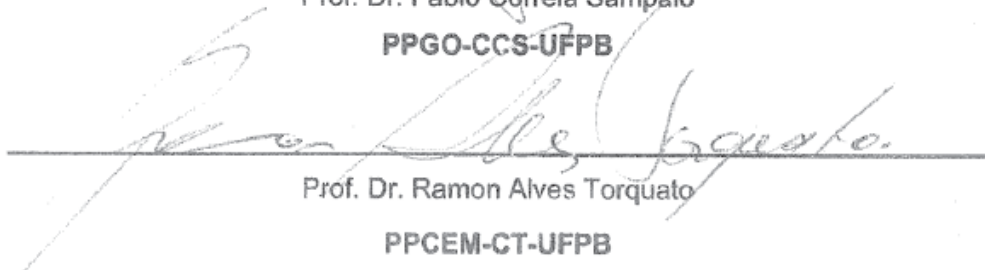
Co-orientador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Fabio Correia Sampaio

PPGO-CCS-UFPB



Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

PPCEM-CT-UFPB

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, que me permitiu uma vida cheia de graças e, sem dúvidas, sempre me protegeu e me deu as bênçãos necessárias durante todo o curso.

Ao meu amado esposo, Alysson, por ser um verdadeiro amigo, meu maior incentivador e por não medir esforços para me ajudar e não me deixar desistir. Por ser meu porto seguro em todos os momentos e que transformar minhas angustias em esperança. Amo você!

Aos meus pais, Alexandre e Aparecida, pela dedicação de uma vida à minha formação, educação e minha própria vida, fazendo o possível e o impossível para que nada faltasse, me apoiando em todos os momentos. Amo vocês.

Aos meus queridos irmãos, Alinne, Eduarda e Alexandre, por sempre terem uma palavra de conforto.

A minha vizinha, Maria, que hoje está no céu mas que sempre foi minha maior torcedora.

A todos os meus amigos que torcem sempre para o meu melhor.

A minha orientadora, Profa. Dra. Amélia Severino, e ao meu Co-orientador, Prof. Doutor Eliton Souto, por todo o apoio e dedicação dados para a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fábio Correia Sampaio e sua equipe por toda sua colaboração e ajuda para a realização dos ensaios microbiológicos.

A Prof. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos e aos colaboradores do LACOM, pela ajuda e apoio durante a síntese do óxido de zinco.

À Luciana G. Santos e Elaine O. Bulhões do CMQ/IPT e ao Prof. Dr. Maurício P. Oliveira do ICT/UNIFESP pelas análises de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de Raios-x (MEV/EDS), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) e espalhamento dinâmico de luz (DLS), respectivamente.

A todos os colegas de laboratório LAMAB e de pesquisa, em especial a Amanda, Vinícius, Ítalo e Thiago, por toda ajuda dada durante o desenvolvimento do trabalho.

A CAPES e ao CNPQ por financiar os experimentos e fornecer a bolsa de estudos a qual fui contemplada.

“Nenhuma grande vitória é possível sem que tenha sido precedida da superação de pequenos desafios sobre nós mesmos.

A cada conquista nasce um novo sonho, mais um convite à luta a ser enfrentada com disposição e coragem de tentar algo novo, de novo, e quantas vezes for preciso, pois o caminho para a excelência não tem linha de chegada. “

Autor desconhecido

Lista de Abreviaturas

- AgNPs – Nanopartículas de prata
CMC – Carboximetil celulose
CIM - Concentração Inibitória Mínima
DNA – Ácido desoxirribonucleico
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
ICP/AES - Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
NPs – Nanopartículas
PDMS – Poli(dimetil siloxano)
PEAD – Polietileno de alta densidade
PP– Polipropileno SBS – Solution blow spinning (fiação por sopro em solução)
SBSp – Solution blow spraying (Spray por sopro em solução)
SM – Solução mãe
UV-Vis - Espectroscopia no ultravioleta visível
WPC – *Wood Plastic composite* (madeira plástica)
ZnO – Óxido de zinco
ZnO-NPs – Nanopartículas de Óxido de Zinco

Lista de Figuras

Figura 1: Mecanismos antibacterianos dos AgNPs	7
Figura 2: Mecanismo antimicrobiano do ZnO (SIRELKHATIM, 2015).....	10
Figura 3: Estruturas cristalinas do ZnO (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita.	10
Figura 4: Aparato de funcionamento da técnica SBS.....	15
Figura 5: Estrutura química do polidimetilsiloxano (PDMS).	16
Figura 6: Fluxograma de desenvolvimento do trabalho	21
Figura 7 Curva térmica de DSC do PDMS puro.....	28
Figura 8. Madeira plástica submersa em meio bacteriano.....	32
Figura 9. Madeira plastica em cultura de células estéreis.....	32
Figura 10. Espectro de UV-vis das AgNPs.....	34
Figura 11. Difratoograma de Raios-X do ZnO-NPs sintetizado por hidrotermal em meio etanólico.....	36
Figura 12. Curva de distribuição granulométrica das ZnO-NPs.	36
Figura 13. Imagem de MEV do ZnO-NPs.....	37
Figura 14. Resultados do teste de difusão em ágar das ZnO-PNs para <i>S. aureus</i>	38
Figura 15. Micrografias da prata nas amostras obtido por MEV: a) 3x, b)5x, c)8x e d)10x...	38
Figura 16. Mapeamento da prata nas amostras obtido por EDS: a) 3x, b)5x, c)8x e d)10x .	39
Figura 17. Valores do teor de prata para os revestimentos de PDMS após aspersão das AgNPs por 3x, 5x, 8x e 10x, média e desvio padrão.....	40
Figura 18. Valores de ângulos de contato das amostras de revestimentos de PDMS com e sem AgNPs.....	41
Figura 19. Número de unidades formadoras de colônias (UFC/mL) aderidas à superfície (biofilme) dos corpos de prova de madeira plástica sem (WPC) e com revestimento de PDMS puro e após aplicação de AgNPs por 3X, 5X, 8X e 10X.	42
Figura 20. Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos de PDMS com 0,5% (a), 1% (b), 1,5% (c) e 2% (d) m/v de ZnO-NPs.....	43
Figura 21. Mapeamento do Zn obtido por EDS dos revestimentos de PDMS com 0,5% (a), 1% (b), 1,5% (c) e 2% (d) m/v de ZnO-NPs.....	44
Figura 22. Valores de ângulos de contato das amostras de revestimentos de PDMS sem e com aspersão de etanol contendo 0, 0,5, 1, 1,5 e 2% de ZnO.....	46
Figura 23 Número de unidades formadoras de colônias (UFC/mL) aderidas à superfície (biofilme) dos corpos de prova corpos de prova de madeira plástica sem (WPC) e com revestimento de PDMS puro e contendo 0,5%, 1%, 1,5% e 2% de ZnO-NPs.....	46

Lista de Tabelas

Tabela 1 Valores de ângulos de contato das amostras de revestimentos de PDMS com e sem AgNPs.....	41
Tabela 2 Valores de ângulos de contato das amostras de revestimentos de PDMS com e sem ZnO.....	46

RESUMO

A madeira plástica (*Wood Plastic Composites* - WPC), é um compósito de matriz polimérica, tendo altos teores de fibras vegetais. Dada a porosidade e a natureza biodegradável das fibras, esses materiais acabam sendo susceptíveis ao ataque microbiano. Assim, diante da necessidade de soluções para a proteção dos WPC contra a degradação biológica, as nanopartículas metálicas são agentes antimicrobianos que vem ganhando destaque. Neste trabalho, foram desenvolvidos e avaliados revestimentos antimicrobianos para WPC a base de poli(dimetil siloxano) (PDMS) com nanopartículas de prata (AgNPs) e de óxido de zinco (ZnO-NPs), utilizando *solution blow spraying* (SBSp). As AgNPs foram sintetizadas por redução química de sais de prata com borohidreto de sódio, tendo seu tamanho de partícula nanométrico comprovado por espectroscopia no ultravioleta-visível e apresentado concentração inibitória mínima frente à *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* de 150 µg/mL e 250 µg/mL, respectivamente. As ZnO-NPs, sintetizadas em meio etanólico pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas, apresentaram a estrutura hexagonal da wurtzita e tamanho médio de partícula de 229 nm, determinado por espalhamento dinâmico de luz (DLS). No teste de difusão em ágar, as ZnO-NPs mostraram atividade antimicrobiana discreta frente aos 2 microrganismos supracitados. A suspensão coloidal de AgNPs recém preparada e a suspensão de ZnO-NPs em meio etanólico contendo 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2% (m/v) de nanopartículas foram aspergidas sobre a superfície parcialmente curada do PDMS. No caso do revestimento de PDMS/AgNPs, as nanopartículas foram aspergidas por 3, 5, 8 e 10 vezes, sendo de um minuto cada aspensão, de forma a aumentar o teor de AgNPs aderido ao substrato. Para o revestimento de PDMS/AgNPs, a ação antimicrobiana foi maior de acordo com o aumento do número de aplicações de AgNPs. Já para os revestimentos de PDMS/ZnO-NPs, os melhores resultados de ação antimicrobiana foram obtidos para o revestimento contendo 0,5% m/v de ZnO-NPs. O aumento dos aglomerados nos revestimentos com 1,5 e 2 % de ZnO-NPs, provavelmente, contribuiu para esse resultado. Desse modo, ficou comprovado que os revestimentos de PDMS/AgNPs e PDMS/ZnO-NPs tem grande potencial de aplicação na proteção de madeira plástica de ataques microbianos.

Palavras-chave: madeira plástica; revestimento antimicrobiano; nanopartículas, prata; óxido de zinco.

ABSTRACT

Wood Plastic Composites (WPC) is a polymeric composite with high contents of vegetal fibers. Given the porosity and the biodegradable nature of the fibers, these materials are susceptible to the microbial attack. In order to protect WPC against biological degradation, metallic nanoparticles are antimicrobial agents that have been gaining prominence. In this study, antimicrobial coatings for WPC based on poly(dimethyl siloxane) (PDMS) with silver nanoparticles (AgNPs) and zinc oxide (ZnO-NPs) were developed, using solution blow spraying (SBSp). The AgNPs were synthesized by chemical reduction of silver salts with sodium borohydride, having their nanometric particle size confirmed by ultraviolet-visible spectroscopy and a minimum inhibitory concentration against *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* of 150 µg/mL and 250 µg/mL, respectively. The ZnO-NPs, synthesized in ethanolic medium by the microwave-assisted hydrothermal method, presented wurtzite hexagonal structure and average particle size of 229 nm, determined by dynamic light scattering (DLS). In the agar diffusion test, the ZnO-NPs showed a discrete antimicrobial activity against the two microorganisms mentioned above. The freshly prepared AgNPs colloidal suspension and the ZnO-NPs suspension in ethanolic medium containing 0.5%, 1.0%, 1.5% and 2% (m/v) were sprayed onto the PDMS partially cured surface. In the case of the PDMS/AgNPs coating, the nanoparticles were sprayed 3, 5, 8 and 10 times, with one spray per minute, in order to increase the AgNPs content adhered to the substrate. For the coating of PDMS/AgNPs, the antimicrobial action was higher according to the increase in the number of AgNPs applications. For PDMS/ZnO-NP coatings, the best antimicrobial action results were obtained for the coating containing 0.5% (m/v) of ZnO-NPs. The increase of clusters in the coatings with 1.5 and 2% of ZnO-NPs probably contributed to this result. Therefore, the coatings of PDMS/AgNPs and PDMS/ZnO-NPs have great potential of application in the protection of plastic wood composites from microbial attacks.

Keywords: nanocomposites; wood plastic composite; antimicrobial coating; silver; zinc oxide.

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas.....	v
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
SUMÁRIO.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 ASPECTOS TEÓRICOS.....	3
2.1 MADEIRA PLÁSTICA.....	3
2.2 NANOTECNOLOGIA – ASPECTOS GERAIS.....	4
2.2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	6
2.2.2.1 NANOPARTÍCULAS DE PRATA – PROPRIEDADES E ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE.....	6
2.3 REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS.....	13
2.4 POLI(DIMETIL SILOXANO) (PDMS) – PROPRIEDADES E APLICAÇÕES...	15
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	17
4. OBJETIVOS.....	20
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
5.1 MATERIAIS.....	22
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	22
5.2.1 SÍNTESE DAS AgNPs.....	22
5.2.2 SÍNTESE DO ZnO-NPs.....	23
5.2.3 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS).....	23
5.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	24
5.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	24
5.2.6 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS).....	24

5.2.7 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INIBITÓRIA MÍNIMA (CIM) DAS AgNPs	25
5.2.8 TESTE DE DIFUSÃO EM ÁGAR DAS ZnO-NPs	26
5.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTO DE PDMS, PDMS/AgNPs e PDMS/ZnO-NPs.....	26
5.3.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PDMS EM HEXANO	26
5.3.2 PREPARAÇÃO DO REVESTIMENTO DE PDMS.....	27
5.3.3 PREPARAÇÃO DO REVESTIMENTO DE PDMS/AgNPs.....	28
5.3.4 PREPARAÇÃO DO REVESTIMENTO DE PDMS/ZnO.....	29
5.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (MEV/EDS).....	29
5.3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PRATA DOS REVESTIMENTOS	29
5.3.6.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
5.3.6.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-AES).....	30
5.3.7 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO.....	30
5.3.8 FORMAÇÃO DE BIOFILME	31
5.3.8.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	31
5.3.8.2 BIOFILME.....	31
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
6.1 CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	34
6.1.1 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis) DAS AgNPS	34
6.1.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INIBITÓRIA MÍNIMA (CIM).....	35
6.2 CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO-NPs)	35
6.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	35
6.2.2 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)	36
6.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	36
6.2.4 TESTE DE DIFUSÃO EM ÁGAR	37
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ANTIMICROBIANOS DE PDMS/AgNPs.....	38
6.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (MEV/EDS).....	38

6.3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PRATA DOS REVESTIMENTOS	39
6.3.3 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO.....	40
6.3.4 FORMAÇÃO DE BIOFILME	41
6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ANTIMICROBIANOS DE PDMS/ZnO-NPs	43
6.4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (MEV/EDS).....	43
6.4.2 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO.....	44
6.4.3 FORMAÇÃO DE BIOFILME	46
7 CONCLUSÃO.....	48
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	49
REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

A problemática global em relação à gestão de resíduos sólidos resultou em um grande interesse por parte da comunidade científica no desenvolvimento e aprimoramento de materiais naturais renováveis. As fibras orgânicas naturais provenientes de bio-recursos renováveis oferecem o potencial para atuar como materiais de reforço biodegradáveis, como alternativas para o uso de fibras de vidro ou de carbono e cargas inorgânicas. Muito trabalho tem sido realizado no estudo e no desenvolvimento geral de compósitos de termoplásticos/fibras naturais, especialmente compósitos de madeira plástica (*WPC- Wood plastic composites*). Trazer esses dois materiais em conjunto modera suas fraquezas. Em comparação com a madeira, os produtos WPC são menos suscetíveis à sorção de umidade, mais fáceis de projetar e precisam de menos manutenção, enquanto que em comparação com o plástico, o material se torna mais rígido, mais barato e mais leve e apresenta uma menor deformação térmica por incorporação de madeira. Os WPCs têm sido aplicados com sucesso em vários campos tais como: decking, trilhos, perfis de janela, moldura de porta, mobília, paletes, cercas, docas, tapume, perfis arquitetônicos, cascos de barcos, pisos e componentes automotivos.

Quando WPC foi introduzido, acreditava-se que as fibras naturais eram totalmente encapsuladas pelo polímero e, portanto, inacessível à água e a microrganismos. Esses pressupostos iniciais foram posteriormente rejeitados, o WPC tem de ser considerado como um material poroso, não só porque a adesão entre a fibra e o polímero pode ser fraca e causar pequenos vazios, mas também porque o próprio polímero pode ser poroso quando é reforçado com fibras naturais e outros aditivos a alta temperatura. Isso torna esses materiais susceptíveis ao ataque microbiano. Diante deste cenário, surgiu a necessidade de buscar alternativas para a proteção do WPC à degradação biológica por fungos e bactérias.

As nanopartículas metálicas são agentes antimicrobianos que vem ganhando destaque. Devido ao tamanho de partícula reduzido e conseqüente grande área superficial, sua atividade fungicida e bactericida são potencializadas. Materiais nanoestruturados a base de óxido de zinco e prata têm apresentado um

amplo potencial antimicrobiano em aplicações diversas, com comprovado potencial de utilização para a proteção de WPC.

Tendo em vista estas necessidades, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de revestimentos antimicrobianos para madeira plástica a base de PDMS com nanopartículas de prata e de óxido de zinco utilizando *solution blow spraying* (SBSp), que é uma variação da técnica de produção de nanofibras denominada *solution blow spinning* (SBS). As AgNPs foram sintetizadas de acordo com o método de Lee e Meisel (1982) e depois, aspergidas por 3, 5, 8 e 10 vezes sobre o revestimento de PDMS parcialmente curado, seguindo a metodologia adotada por Ferreira (2015). Já as ZnO-NPs foram sintetizadas em meio etanólico pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas e a suspensão de nanopartículas em meio etanólico contendo 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2% m/v foram aspergidas sobre o PDMS seguindo o mesmo procedimento de aplicação supramencionado. O efeito da concentração desses agentes na atividade antimicrobiana do revestimento contra *S. aureus* foi avaliado pelo método de formação de biofilme. Adicionalmente, esses resultados foram correlacionados com a morfologia e molhabilidade dos respectivos revestimentos.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 MADEIRA PLÁSTICA

O desenvolvimento tecnológico trouxe consigo a problemática do aumento de descarte de resíduos sejam eles urbanos, domésticos ou industriais. Com o passar do tempo, a necessidade de reutilização dos materiais que foram descartados se tornou inevitável. A escassez de recursos, o aumento da demanda e o apelo ambiental, fortalecem e sustentam a tendência do desenvolvimento sustentável. Nesse contexto, o plástico representa grande parte do resíduo sólido existente na atualidade, chegando a acumular toneladas de plástico pós-consumo no Brasil, a maior parte sendo composta por poliolefinas, tais como polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD).

A reciclagem se apresenta como a alternativa mais promissora e viável para reduzir essa quantidade elevada de resíduos, trazendo inúmeros benefícios para a sociedade e para o meio ambiente. Uma das áreas que mais se mostra atrativa para a realização da reciclagem de resíduos termoplásticos pós-consumo é a produção de madeira plástica (SPINACÉ e PAOLI, 2005).

A madeira plástica, também conhecida no meio técnico como *wood plastic composite (WPC)*, é um compósito a base de qualquer tipo de plástico reciclável, tendo altos teores de fibras vegetais, tais como serragem, fibra de coco, bagaço de cana, bambu, sisal, casca de arroz, algodão, folhas e mais uma infinidade de outras. Segundo seus fabricantes, pode-se dizer que é um produto moderno e ecologicamente correto.

O uso de fibras lignocelulósicas como reforço ou enchimento na indústria termoplástica ganhou muita aceitação nos últimos anos por se tratar de uma alternativa simples, prática e de baixo custo para se obter novos materiais com características e propriedades adequadas para inúmeras aplicações (ASHORI, 2008). As fibras vegetais são cargas desejáveis na preparação de WPC principalmente devido à sua baixa densidade e custo, disponibilidade, abundância, biodegradabilidade e sua elevada resistência e módulo específicos (MUASHER e SAIN, 2006).

O objetivo do desenvolvimento do WPC é produzir um produto com desempenho e características que combinam os atributos positivos da madeira e do plástico. As vantagens do WPC são a sua durabilidade e renovabilidade, baixa

manutenção, resistência e rigidez comparável à madeira convencional (AYRILMISA *et al.*, 2015).

Inicialmente os compósitos de madeira plástica (WPC) foram apontados como resistente ao ataque biológico, porque se presumia que o plástico encapsulasse completamente as partículas de madeira, protegendo assim da umidade e do ataque de fungos (MORRELL *et al.*, 2009). Entretanto, em 1998 na Flórida, foi relatado a primeira evidência de degradação por fungos e descoloração de WPC em serviço. A partir disso, um grande esforço de investigação em relação a resistência biológica desses compostos tem sido conduzido (TASCIOGLU *et al.*, 2013). Dentre as alternativas para aumentar a resistência ao ataque de micro-organismos da madeira plástica, o uso de aditivos antimicrobianos, especialmente a incorporação de nanopartículas metálicas, vem se destacando.

2.2 NANOTECNOLOGIA – ASPECTOS GERAIS

Nos últimos anos, a nanotecnologia e a nanociência surgiram para oferecer novas soluções tecnológicas para criar novos materiais com propriedades únicas e produzir produtos novos e melhorados para várias aplicações. Hoje, um grande número de produtos baseados em nanotecnologia com características e desempenho notáveis já estão disponíveis no mercado, incluindo cuidados pessoais, vestuário, peças automotivas, artigos esportivos, eletrônicos, remédios e materiais de construção (VANCE *et al.*, 2015).

O conceito de nanotecnologia foi introduzido por Richard P. Feynman em seu famoso e visionário discurso "*There's Plenty of Room at the Bottom*" em 1959 (FERREIRA e RANGEL, 2009; MARTINS e TRINDADE, 2012). Feynman expôs a ideia de manipular e controlar a matéria a nível molecular e atômico (nanoescala). Não há definições universalmente aceitas de nanotecnologia, mas pode ser definido como a compreensão, controle e manipulação da matéria em nanoescala, tão pequena quanto 100 nm (1 nm é um bilionésimo de um metro, 1×10^{-9} m) para criar materiais com propriedades e funções fundamentalmente novas (MARTINS e TRINDADE, 2012).

Em escalas nanométricas, os materiais podem exibir propriedades únicas diferentes de seu estado em massa. Portanto, a nanotecnologia envolve a

manipulação de materiais para tirar proveito dessas propriedades únicas. Há um grande potencial para produtos novos e aperfeiçoados em vários setores industriais, incluindo energia, produtos químicos e materiais, saúde e biotecnologia, eletrônica e computadores, ferramentas e equipamentos, bem como defesa e segurança (CONTRERAS e RODRÍGUEZ, 2017).

2.2.1 AGENTES ANTIMICROBIANOS

No início do século 20, as doenças infecciosas foram a principal causa de morte em todo o mundo. As diminuições na mortalidade por doenças infecciosas no último século foram atribuídas principalmente à introdução de agentes antimicrobianos. No entanto, a resistência aos antibióticos tem atingido um nível crítico, invalidando os principais medicamentos antimicrobianos utilizados atualmente. A resistência bacteriana aos fármacos antimicrobianos tem sido resolvida descobrindo novos antibióticos e modificando quimicamente as drogas antimicrobianas existentes (HUH e KWON, 2011).

Biofilmes podem ser definidos como formas de existência microbiana espacial e metabolicamente estruturadas em comunidades embebidas nas matrizes de substâncias poliméricas extracelulares e aderidas a superfícies bióticas ou abióticas. Biofilmes microbianos podem existir como agregados mais ou menos confluentes, em camadas únicas ou arquiteturas tridimensionais (OLIVEIRA *et al.*, 2010), tendo impacto direto na sua virulência. O caso mais estudado deste aumento de virulência está relacionado com a resistência a antibióticos, cujos mecanismos ainda não estão claros e aparentam ter origens múltiplas. Acredita-se estar relacionados tanto com a sua estrutura como com alterações fisiológicas dos micro-organismos. As causas que têm sido descritas como responsáveis pela resistência são: a penetração limitada do agente antibiótico pela matriz do biofilme, a alteração da taxa de crescimento dos micro-organismos que compõem o biofilme assim como outras alterações fisiológicas, incluindo a expressão de possíveis genes de resistência (HENRIQUES *et al.*, 2013).

Os materiais nanométricos emergiram como novos agentes antimicrobianos. As nanopartículas (NPs) antimicrobianas oferecem muitas vantagens distintas na redução da toxicidade aguda, na superação da resistência

e na diminuição dos custos, quando comparadas aos antibióticos convencionais (HUH e KWON, 2011; MARAMBIO-JONES e HOEK, 2010). Especialmente, materiais nanoestruturados como óxido de zinco e prata têm apresentado um amplo potencial antimicrobiano em diversas áreas como aplicações biomédicas, purificação de água e ar, produção de alimentos, cosméticos, vestuário e numerosos produtos domésticos. Nesse trabalho, o potencial antimicrobiano dessas NPs será avaliado na madeira plástica.

2.2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As nanopartículas metálicas apresentam alta atividade antimicrobiana devido ao seu tamanho reduzido e grande área superficial, o que amplifica sua atividade biológica e química. Elas geralmente perturbam as funções das membranas celulares, tais como permeabilidade e respiração. Além disso, após a penetração em células bacterianas, as nanopartículas metálicas também podem perturbar as funções de replicação do DNA por reagir com o fósforo e com proteínas contendo enxofre. Dada a complexidade dos mecanismos de ação dos metais, a probabilidade de bactérias desenvolver resistência a eles é mínima.

As nanopartículas metálicas podem ser sintetizadas e estabilizadas via métodos físicos e químicos. Estudos mostraram que o tamanho, a morfologia, a estabilidade e as propriedades (químicas e físicas) das nanopartículas metálicas são fortemente influenciadas pelas condições de síntese, pela cinética de interação de íons metálicos com os agentes redutores e por processos de adsorção do agente estabilizante na superfície das nanopartículas metálicas (SHARMA *et al.*, 2009).

Devido às suas propriedades antimicrobianas, as nanopartículas de prata e de óxidos de zinco estão ganhando mais atenção em estudos para aplicações antimicrobianas.

2.2.2.1 NANOPARTÍCULAS DE PRATA – PROPRIEDADES E ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE

A prata metálica tem sido usada desde tempos antigos por suas propriedades microbicidas. Já em 1000 a.C., o sal de prata e as suas formulações coloidais eram utilizados para tratar úlceras, queimaduras e feridas crônicas,

sépsis, epididimite aguda, tonsilite, infecções em geral e também, para tornar a água potável (SINGH *et al.*, 2015; RAI *et al.*, 2009). Além de sua baixa toxicidade para seres humanos, a prata possui várias propriedades benéficas que a torna uma excelente candidata para uso como um material antimicrobiano.

Na década de 1940, após a introdução da penicilina, minimizou-se o uso de prata para o tratamento de infecções bacterianas (RAI *et al.*, 2009). Mas motivado pelo surgimento de bactérias resistentes a antibióticos e a crescente prevalência de infecções bacterianas adquiridas no hospital, o interesse pelo uso da prata ressurgiu. A nanotecnologia tem facilitado a produção de partículas de prata menores com razão entre área superficial por volume cada vez maiores, o que implica numa maior ação antimicrobiana (CHALOUPIKA, 2010).

Acredita-se que os mecanismos antibacterianos dos AgNPs envolvem: (1) adsorver sobre a superfície da membrana celular levando assim à alteração da sua permeabilidade e ao mau funcionamento da respiração, (2) induzir a formação de radicais livres que causam danos à membrana, ou (3) penetrar no interior das bactérias e subsequentemente, liberar íons de prata. Se os íons de prata forem liberados, eles podem inativar proteínas e/ou intercalar entre as bases de purina e pirimidina do DNA (VO *et al.*, 2017). Estes mecanismos estão ilustrados na Figura 1.

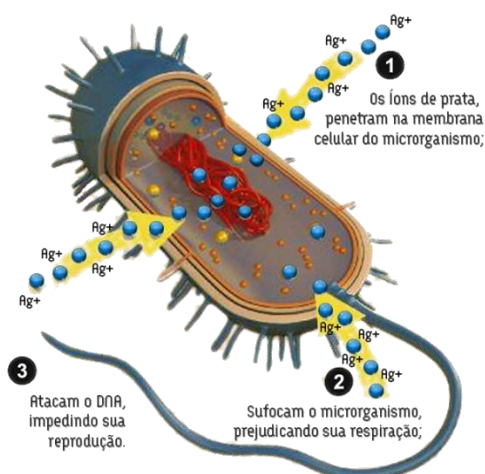


Figura 1: Mecanismos antibacterianos dos AgNPs.

Fonte: Anatofeet

Muitos métodos de obtenção de nanopartículas de prata têm sido descritos na literatura e são eles que controlam o tamanho, distribuição de

tamanho e morfologia das nanopartículas, fatores importantes para o desempenho de muitas propriedades químicas e físicas (KHAN *et al.*, 2011). As nanopartículas de prata são normalmente sintetizadas por técnicas bottom-up usando, por exemplo, redução por métodos químicos ou eletroquímicos, sonoquímicos e térmicos ou processamento fotoquímicos. Nos métodos químicos, surfactantes, mercaptanos e compostos poliméricos que incluem polivinilpirrolidona, álcool polivinílico e alguns aminoácidos são também amplamente utilizados para evitar a agregação e precipitação de nanopartículas de metal, a partir do meio coloidal (GORUP *et al.*, 2011).

O método usando borohidreto de sódio como agente redutor foi proposto por Lee e Meisel (1982). Agentes fortemente redutores como o borohidreto de sódio induzem a formação de centros de nucleação que crescem formando pequenos clusters, cujo tamanho final depende entre outras coisas do agente estabilizador. 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 aos agentes redutores mais fracos. Também, devido à velocidade de formação de núcleos, a distribuição do tamanho das partículas também sofre influência do agente redutor. Estudos mostram que as nanopartículas de prata obtidas por esse método apresentam tamanhos entre 5 a 20 nm de diâmetro que podem ser caracterizadas por espectroscopia de absorção UV-Vis, apresentando absorção na faixa de 380-400 nm.

2.2.2.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO – PROPRIEDADES E ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE

Entre os óxidos de metais de transição, o ZnO é uma nanopartícula inorgânica multifuncional com excelentes propriedades físicas e químicas, tais como estabilidade química, baixa constante dielétrica e propriedades catalíticas e antibacterianas únicas. As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO-NPs) apresentam propriedades antibacterianas atraentes devido ao aumento da área superficial específica e, conseqüentemente, da reatividade superficial das nanopartículas por esse motivo, tem recebido um interesse significativo em todo o mundo. O ZnO exibe propriedades antibacterianas atraentes devido ao aumento

da área superficial específica com a redução do tamanho de partícula, levando a uma maior reatividade da superfície da partícula. Trata-se de um material bio-seguro e extremamente estável em comparação com agentes antimicrobianos orgânicos (SIRELKHATIM, 2015).

Estudos mostram que as nanopartículas de ZnO podem ser utilizadas para combater infecções frente à uma grande diversidade de patógenos, entre eles: *E. coli*, *S. aureus* e *Candida albicans* (AMORNPIKOSUK *et al.*, 2011). Ainda não está claro qual é o verdadeiro mecanismo de ação contra os microrganismos, entretanto, o mecanismo sugerido para a atividade antibacteriana de ZnO baseia-se principalmente na catálise da formação de espécies reativas de oxigênio (ROS), incluindo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), OH^\cdot (radicais hidroxilo) e O_2^{-2} (peróxido), a partir de água e oxigênio, que rompem a integridade da membrana bacteriana (GORDON *et al.*, 2011).

Espécies reativas de oxigênio tem sido um fator importante para vários mecanismos, incluindo danos na parede celular devido à interação localizada com o ZnO, maior permeabilidade da membrana, internalização das NPs devido à perda da força motora do próton e absorção de íons de zinco dissolvidos. Estes têm levado a fraqueza das mitocôndrias, fluxo intracelular e liberação gênica de estresse oxidativo que causa inibição do crescimento celular e morte celular. Em alguns casos, a atividade antibacteriana aumentada pode ser atribuída a defeitos superficiais na textura de superfície abrasiva de ZnO (SIRELKHATIM, 2015). O mecanismo antimicrobiano do ZnO está ilustrado na Figura 2.

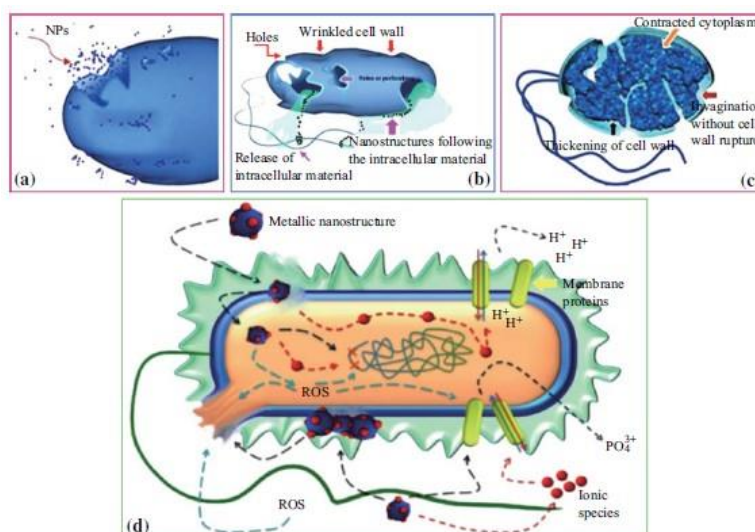


Figura 2: Mecanismo antimicrobiano do ZnO

Fonte: SIRELKHATIM, 2015

As estruturas cristalinas dos cristais de ZnO podem ser do tipo wurtzita, blenda de zinco ou sal de rocha, como representado na figura 3. Apesar de o ZnO apresentar estes três tipos de estruturas, a fase que é termodinamicamente estável em condições ambientais é a fase wurtzita. A estrutura do tipo blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos, e a estrutura do sal de rocha (NaCl) pode ser obtida em pressões relativamente altas (ÖZGÜR *et al.*, 2005; ZHANG e HUANG, 2007).

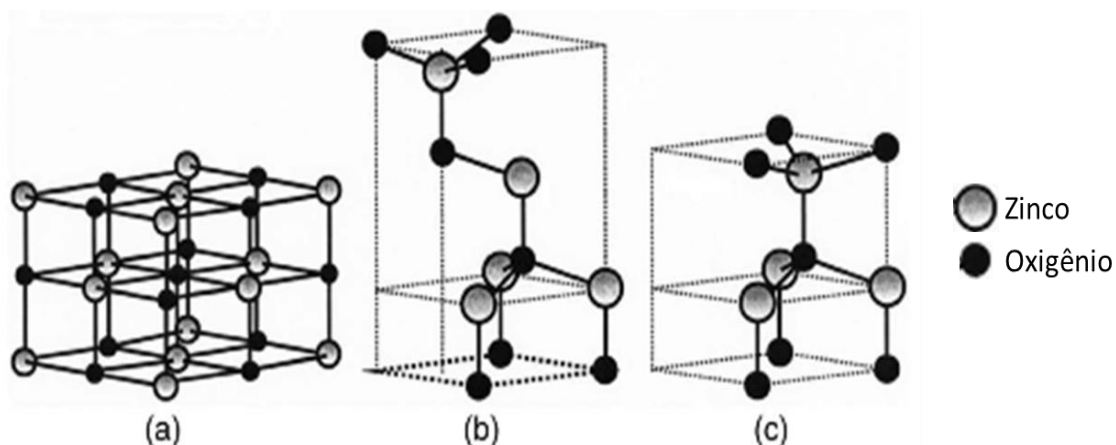


Figura 3: Estruturas cristalinas do ZnO (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita.

Fonte: ÖZGÜR *et al.*, 2005

A obtenção de nanoestruturas de óxido de zinco pode ser tanto por processos físicos quanto químicos, tais como: co-precipitação e sol-gel; deposição por plasma em micro-ondas, deposição por evaporação térmica de micro-ondas, deposição química de vapor (CVD), oxidação térmica, hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas.

O método hidrotermal é uma técnica de síntese bem estabelecida para obtenção de diversos óxidos metálicos e exibe uma série de vantagens em relação a outras técnicas, tais como: menor custo, baixa temperatura de síntese e possibilidade de controle de tamanho e morfologia das partículas. Entretanto, a cinética de cristalização é lenta devido à baixa temperatura utilizada (QUIRINO *et al.*, 2014). Visando aumentar essa cinética de cristalização, foi proposto por Komarneni *et al.* a combinação do campo magnético das micro-ondas com o

método hidrotermal convencional que foi denominada de método hidrotermal assistido por micro-ondas (KOMARNENI *et al.*, 2000).

Na técnica de síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, a energia de uma micro-onda difunde-se para o interior do material, onde é convertida em calor através da interação dos átomos e moléculas com o campo eletromagnético. Assim, com micro-ondas é possível um aquecimento volumétrico do material, o que resulta na possibilidade de aplicação de altas taxas de aquecimento. A síntese por micro-ondas oferece maiores possibilidades de economia de energia, taxas de reações mais elevadas, rápido aquecimento volumétrico, maior seletividade e rendimentos elevados de produtos (KRISHNAKUMAR *et al.*, 2009).

2.2.3 NANOCOMPÓSITO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Um material nanocompósito é aquele que apresenta a fase dispersa com pelo menos uma dimensão de magnitude inferior a 100 nm. Os nanocompósitos de polímero têm atraído grande atenção nos últimos anos e tornaram-se materiais essenciais nas nanotecnologias modernas. Este interesse é motivado pelas propriedades significativamente aumentadas, flexibilidade de projeto, custos de ciclo de vida mais baixos e aplicabilidade excepcionalmente grande de nanocompósitos em vários campos industriais (DALLAS *et al.*, 2011). Eles são materiais funcionais avançados compostos por nanopartículas, que são geralmente de natureza inorgânica, dispersas dentro da matriz polimérica e/ou revestidas por polímero, formando assim uma estrutura núcleo-casca. Como resultado, o material produzido combina as propriedades adequadas de ambas as partes (DELUGO *et al.*, 2017).

Os polímeros são considerados como um bom material hospedeiro para nanopartículas metálicas, as quais exibem excelentes propriedades ópticas e elétricas. Geralmente, duas abordagens podem ser distinguidas para a preparação de nanocompósitos metálicos, dependendo de onde as nanopartículas são sintetizadas: (A) *in situ*, utilizando a matriz de polímero como o meio de reação; e (B) *ex situ*, o que significa que a partícula é sintetizada antes da sua incorporação no polímero e desta forma a matriz é simplesmente o meio de dispersão (HUANG *et al.*, 2004; HARIPRASAD e RADHAKRISHNAN, 2013).

Uma dispersão uniforme de nanopartículas conduz a uma área interfacial de matriz/nanopartícula muito grande, que altera a mobilidade molecular, o comportamento de relaxamento e as consequentes propriedades térmicas e mecânicas do material. As cargas com uma razão elevada da maior dimensão para a menor (razão de aspecto) são particularmente interessantes devido à sua área de superfície específica elevada, proporcionando melhores efeitos de reforço (AZEREDO, 2009).

Devido a sua grande versatilidade e potencialidade os nanocompósitos orgânico-inorgânicos vem se tornando uma atrativa área de estudos, e já são comercializados com aplicações em mais de 200 produtos em diversos segmentos como revestimentos de superfícies e adesivos para indústria automotiva, de construção civil, aeroespacial, de alimentos e têxtil; produtos farmacêuticos, biomédicos e formulações cosméticas (SINGH *et al.*, 2015).

Nanopartículas de prata são as nanocargas antimicrobianas mais utilizadas em nanocompósitos poliméricos (DAVIM *et al.*, 2013) e tem emergido como principal produto do campo na nanotecnologia. O uso de nanopartículas tem ganhado impulso na atualidade pelo fato de possuírem propriedades antimicrobianas, químicas, ópticas e mecânicas interessantes. Estas propriedades têm conduzido amplas aplicações, como na fabricação de refrigeradores, lavadoras de louças, filmes plásticos, tábuas de corte, garrafas, baldes de plástico e vasilhames (HAJIPOUR, 2012). Essa ampla gama de aplicações como material antimicrobiano se deve a sua estabilidade térmica elevada, atividade antimicrobiana de longa duração e o fato desses nanocompósitos em baixas concentrações de AgNPs não exibirem nenhuma toxicidade para as células e tecidos humanos (WILLIAMS *et al.*, 1989).

Para explorar plenamente as propriedades dos nanocompósitos de prata, estes devem estar bem dispersos na superfície do hospedeiro polimérico sem a formação de grandes agregados, caso contrário o efeito antimicrobiano da prata reduz drasticamente. Pela mesma razão, o tamanho das nanopartículas deve ser tão pequeno quanto possível e com uma distribuição de tamanho estreita. A carga suficientemente elevada e a superfície livre das nanopartículas, que potencializam uma ação antimicrobiana, são outros fatores importantes que

afetam a aplicação real dos nanocompósitos poliméricos de prata (DALLAS *et al.*, 2011).

As nanopartículas de prata e seus nanocompósitos demonstraram ser biocidas eficazes contra: (a) bactérias, tais como: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Leuconostoc mesenteroides*, *Bacillus subtilis*, *B. Subtilis*, *Klebsiella mobilis* e *Klebsiella pneumonia* entre outras; (b) fungos tais como: *Aspergillus niger*, *Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisia*, *Trichophyton mentagrophytes* e *Penicillium citrinum*; (c) vírus tais como: Hepatite B, HIV-1 e vírus sincicla (MARAMBIO-JONES e HOEK, 2010).

No geral, as nanopartículas de óxido metálico são utilizadas como aditivos funcionais em polímeros devido às suas propriedades únicas e potencial aplicação em vários campos tecnológicos. Para a fabricação de tais compósitos poliméricos, a dispersão de nanopartículas de óxido metálico é uma das maiores dificuldades. Isto devido à natureza hidrofóbica do polímero e que afeta significativamente a adesão entre as nanopartículas hidrofílicas e, por conseguinte, a matriz polimérica resultante cria uma fraca resistência de ligação entre o polímero e as nanopartículas.

O ZnO quando incorporado em uma matriz polimérica formando nanocompósitos pode ter suas propriedades melhoradas devido à forte interação interfacial existente entre os compostos orgânicos e as nanopartículas inorgânicas. É comumente usado para o aumento da fase resistente ao desgaste e da fase anti-deslizante, como consequência de seu alto módulo elástico e resistência. Além disso, estes materiais compósitos podem ser utilizados em várias aplicações, tais como adesivos, borrachas, plásticos e fibras. Entretanto aplicações antimicrobianas, como em embalagens de alimentos e revestimento de superfícies, tem atraído cada vez mais interesse em todo o mundo (FERNANDES *et al.*, 2009).

2.3 REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS

A engenharia de superfície é reconhecida internacionalmente como uma área de desenvolvimento de materiais que tem avançado muito rapidamente. Seu objetivo principal é o desenvolvimento de novos materiais com proteções que

combinam as propriedades físico-químicas e mecânicas de materiais distintos, modificando sua superfície. Desse modo, torna-se possível e economicamente viável a utilização de materiais em condições de serviços específicas, nas quais seria impossível sua aplicação.

O *American Concrete Institute* (ACI 116R, 1985) define revestimento como um material aplicado por um processo adequado (manual ou mecânico) para preservar, proteger, decorar, selar ou alisar uma superfície. Um requisito necessário para utilização de um material como revestimento é que exiba boa adesão entre o revestimento e a superfície e, no caso de superfícies porosas, uma boa penetração nos poros do material (JOSÉ e PRADO, 2004). Essa definição básica tem sido ampliada para materiais funcionais capazes de alterar as características da superfície dos materiais dando a eles as propriedades auto-limpantes, auto-esterilizantes e antimicrobianas (ELFAKHRI, 2014).

Os revestimentos poliméricos têm grande destaque dentro da engenharia de superfície. Polímeros em geral têm boa resistência à corrosão por uma ampla gama de meios, são resistentes e têm propriedades de isolamento. Desfrutam de uma elevada flexibilidade, baixa densidade, tenacidade e fácil formabilidade e podem ser aplicados sobre superfícies metálicas e não metálicas. Mais especificamente, materiais poliméricos a base de silício têm atraído a atenção de muitos pesquisadores recentemente por serem biocompatíveis, abrindo uma gama de aplicações promissoras no campo biológico (GRAINGER & BLUNT, 1998).

Muitas doenças se tornam epidêmicas por consequência causam perdas econômicas e pessoais significativas. O contato com superfícies infectadas aumentam o potencial de transmitir infecções. Logo, superfícies antimicrobianas desempenham um papel importante em áreas públicas para controlar a propagação de doenças e infecções. Algumas técnicas de revestimentos de superfície têm sido utilizadas para proporcionar uma superfície antimicrobiana. Os polímeros são comumente usados para anexar o agente antisséptico à superfície. A incorporação de nanopartículas metálicas numa matriz polimérica é um dos métodos pelos quais as propriedades antimicrobianas podem ser alcançadas.

Diante deste cenário, diversas técnicas foram desenvolvidas ao longo do tempo para a aplicação de revestimentos poliméricos na forma de filmes finos. São exemplos dessas técnicas: o *spin coating* (LAWRENCE, 1988), automontagem, deposição por spray, implantação iônica por imersão em Plasma (IPII), deposição autocatalítica (AECP- *autocatalytic electroless chemical plating*), deposição física à vapor (PVD), e *solution blow spraying* (SBSp).

A técnica de *solution blow spraying* (SBSp) é uma variação da técnica *solution blow spinning* (SBS), ou seja, fiação por sopro em solução, técnica desenvolvida por Medeiros *et al.* (2009) (Figura 4). Ela consiste na formação de fibras nanométricas utilizando uma corrente de ar pressurizada e uma solução polimérica, aplicada sobre o substrato em rotação, utilizando algumas variáveis (distância de trabalho, pressão do ar, solubilidade da solução, etc.). Veras *et al.* (2015) e Ferreira (2015) obtiveram êxito na utilização desta técnica para a formação de filmes finos.

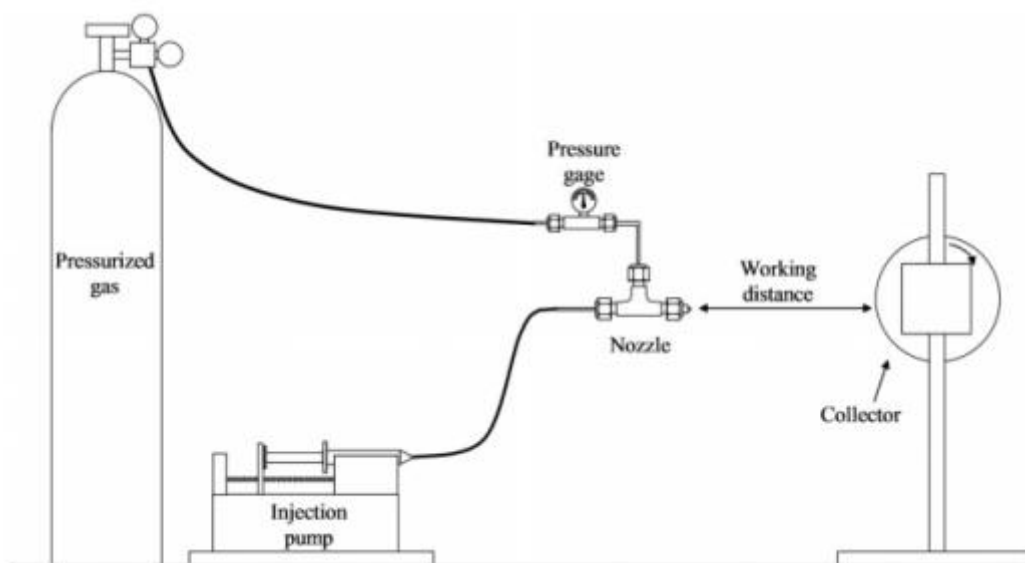


Figura 4: Aparato de funcionamento da técnica SBS

Fonte: MEDEIROS *et al.*, 2009

2.4 POLI(DIMETIL SILOXANO) (PDMS) – PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

O poli(dimetil siloxano) (PDMS) é um composto pertencente ao grupo das siliconas, ou poliorganosiloxanos. São definidos como polímeros inorgânicos sintéticos que possuem a fórmula mínima $R_n(\text{SiO}(4-n))_m$, onde n varia de 1 a 3 e m é maior ou igual a 2. Tais polímeros possuem uma cadeia principal formada por

3. REVISÃO DA LITERATURA

CSOKA *et al.* (2012) avaliaram a modificação de fibras celulósicas com adição de nanopartículas de prata e seus efeitos nas propriedades viscoelásticas e atividade antimicrobiana. As AgNPs foram impregnadas nas fibras de pinho, linter e fibras de celulose reciclada através da incorporação de solução coloidal de prata contendo de 0,05 a 0,13% de AgNPs em uma suspensão aquosa das fibras em concentração de 5 a 10 mL de coloide por grama de fibra. Foi verificada uma melhora considerável das propriedades mecânicas e viscoelásticas de placas prensadas preparadas com as fibras modificadas. A atividade antimicrobiana foi avaliada segundo a norma ASTM E 2149-01, verificando o percentual de redução das colônias microbianas após 24h de incubação. Todas as fibras estudadas apresentaram forte atividade contra bactéria gram-negativa (*E. coli*), gram-positiva (*S. aureus*) e fungo patogênico (*C. albicans*) e esse comportamento foi intensificado com o aumento da concentração de prata nas fibras.

FARAHANI e BANIKARIM (2013) investigaram a resistência a degradação da madeira plástica (WPC) contendo diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco contra os fungos *Tremetes versicolor* e o *Coniophora puteana*. Os resultados mostraram que quanto maior a concentração de ZnO no compósito menor a perda de massa pela ação dos fungos, isto é, a perda de massa média caiu de 25,2% para 18,37% para o *C. Puteana* e de 37,1% para 23,72% para o *T. Versicolor* após adicionar 3% de ZnO.

NEMETH *et al.* (2013) avaliaram a resistência contra *Poria placenta*, um fungo marrom, das madeiras abeto vermelho, faia, choupo e pinho tratadas por imersão durante um minuto em soluções aquosas com concentrações de 0,22 e 0,055% em massa de nanopartículas de óxido de zinco medindo entre 20 e 40 nm. Os resultados mostraram que nanozinco inibiu a ação do fungo na madeira. Apesar da retenção do óxido ser maior para madeiras resinosas do que para as folhosas, a solução aquosa de nanozinco proporcionou uma redução significativa na perda de massa para todos os tipos de madeira. Especificamente, a madeira de abeto vermelho apresentou uma redução maior que 20% na perda de massa.

ARMENTANO *et al.* (2014) estudou a atividade antibacteriana do nanocompósito de alginato/ZnO-NPs preparado por tratamento por micro-ondas contra *S. aureus* e *E. Coli*. As nanopartículas obtidas tinham formato esférico e

estrutura cristalina hexagonal. Todas as amostras de nanocompósitos de ZnO-NPs mostraram forte atividade antibacteriana, com redução de 99,9% para *S. aureus* e redução de 100% em *E. coli* após 2 horas de exposição, o que comprovou sua eficácia contra esses microrganismos.

TAGHIYARI *et al.* (2014) estudaram os efeitos das nanopartículas de prata no controle do fungo *Trametes versicolor* em painéis de madeira particulada. As AgNPs numa concentração de 200ppm foram aplicadas em solução aquosa sobre os painéis em concentrações de 100 e 150 mL/kg de madeira. Os painéis foram expostos ao fungo *T. versicolor* para ensaio de degradação durante 16 semanas e tiveram seus resultados de perda de massa comparados com amostras padrão de madeira. Foi verificado que a perda de massa resultante do ataque do fungo é reduzida com o aumento da concentração de AgNP aplicada passando de 25% (amostra de controle) para 23% (100mL/kg) e 19% (150mL/kg). Os resultados comprovaram um efeito inibitório significativo.

KÜNNIGER *et al.* (2014) investigou a funcionalidade de sistemas de revestimento à base de água, hidrofóbicos e transparentes contendo nanopartícula de prata para aplicações ao ar livre em elementos de fachada de madeira e os resultados foram comparados revestimentos contendo biocidas orgânicos e sem nenhum tipo de biocida. Cinco diferentes sistemas comercialmente disponíveis de revestimento foram selecionados e aplicados de acordo com as recomendações do fabricante em placas de madeira em escala laboratorial. A performance desses revestimento foi estudada em intemperismo natural e artificial. O efeito protetor dos revestimentos contendo prata contra microorganismos comuns foi insuficiente, menor que os revestimentos contendo biocidas orgânicos. As razões para a falha são provavelmente as concentrações iniciais inadequadas de prata (abaixo de 50 ppm) nos revestimentos e a consequente baixa disponibilidade de íons de prata livres na superfície.

YAN *et al.* (2016) estudaram a atividade antimicrobiana de nanopartículas de prata sintetizadas in-situ sobre celulose. As AgNP foram sintetizadas utilizando celulose micro e nanofibrilar (MFC e NFC) como substrato, em seguida a atividade antimicrobiana dos compostos resultantes foi avaliada através da exposição à bactéria *Escherichia coli* seguida de contagem de células.

Todas as amostras apresentaram fortes propriedades antibacterianas contra a *E. coli*.

Assim, de uma forma geral, percebe-se que a viabilidade e eficiência do uso de nanopartículas de óxido de zinco e de prata como agentes antimicrobianos para proteção de fibras lignocelulósicas e madeira convencional, tem atraído interesse na comunidade científica. Entretanto, a revisão bibliográfica aponta apenas um estudo voltado à aplicação de fibras lignocelulósicas modificadas com nanopartículas de prata em WPC. Dada a natureza porosa e hidrofílica da madeira convencional, os tratamentos com NPs metálicas geralmente são efetuados em meio aquoso, o que não é viável para a madeira plástica convencional, isto é, sem fibras modificadas com NPs e/ou sem aditivos antimicrobianos na sua formulação. Diante disto a modificação sugerida nesse trabalho foi a aplicação de um revestimento de silicone com AgNPs, ou ZnO-NPs aderidas na sua superfície, conforme previamente desenvolvido por Ferreira (2015), utilizando substratos de vidro.

4. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo desenvolver e avaliar revestimentos antimicrobianos para madeira plástica à base de PDMS com AgNPs e ZnO-NPs, utilizando a técnica solution blow spraying (SBSp).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de prata utilizando borohidreto de sódio como agente redutor, conforme proposto por Lee e Meisel (1982), e caracterizá-las por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) e determinação da concentração inibitória mínima (CIM) frente à *P. aeruginosa* e *S. aureus*.
- Sintetizar pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas em meio etanólico nanopartículas de óxido de zinco e caracterizá-las por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espalhamento dinâmico de luz (DLS) e teste de difusão em ágar.
- Estudar o efeito da concentração das AgNPs e ZnO-NPs na molhabilidade dos revestimentos de PDMS.
- Avaliar a eficiência dos revestimentos com AgNPs e ZnO-NPs aplicados na madeira plástica na inibição da formação de biofilme bacteriano frente ao micro-organismo *S. aureus* e correlacioná-la com a concentração e dispersão das nanopartículas no revestimento.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de desenvolvimento do trabalho estão descritas no fluxograma abaixo:

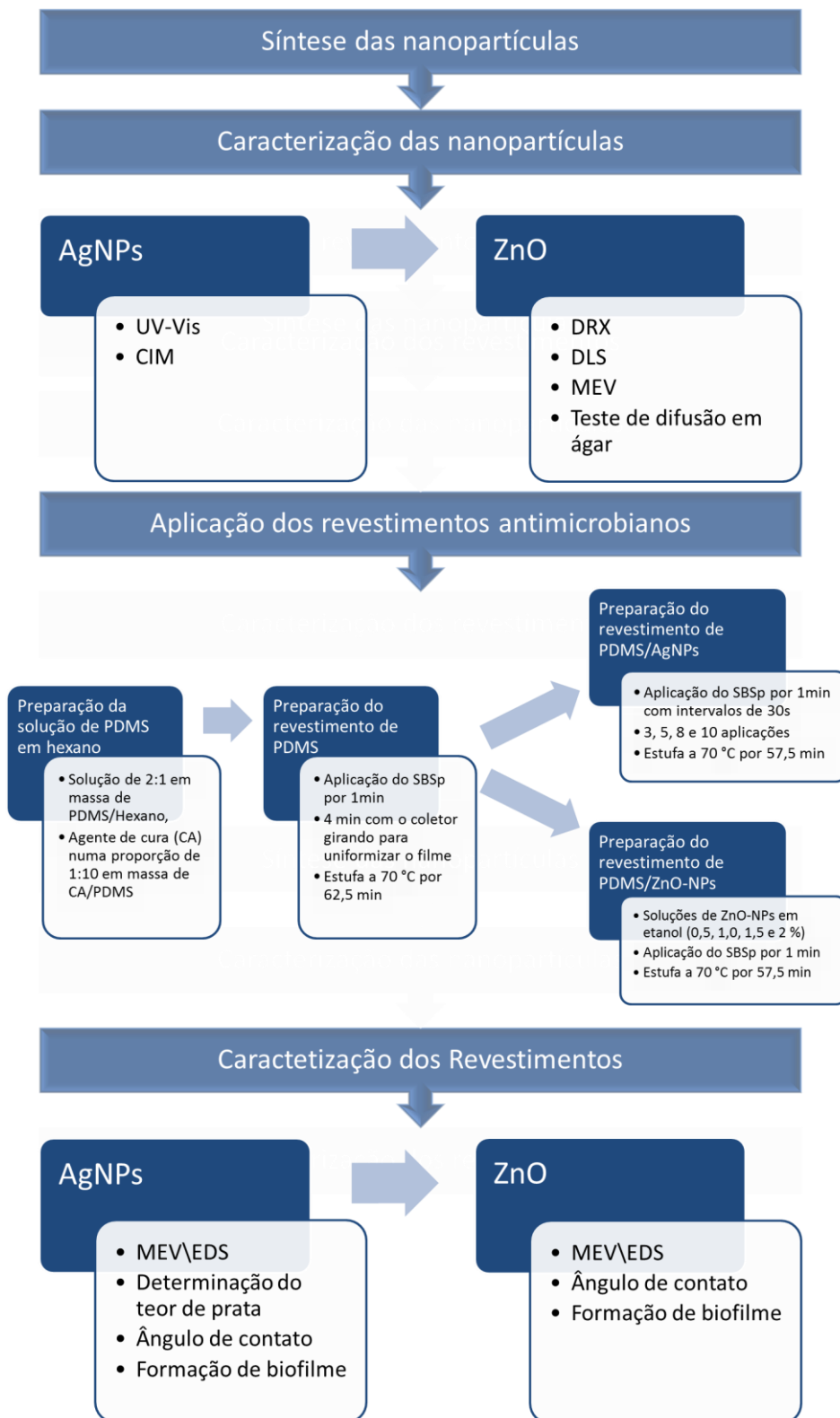


Figura 6: Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.

5.1 MATERIAIS

O poli(dimetil siloxano) (PDMS) utilizado para fabricação do revestimento foi o sistema bicomponente SYLGARD 184, fabricado pela Dow Corning Ltda.

O hexano, álcool etílico absoluto, álcool isopropílico 70%, hidróxido de sódio em pérolas e hidróxido de amônio, todos com pureza analítica (PA), foram adquiridos da Química Moderna. O nitrato de prata (AgNO_3) (PLAT-LAB), citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_7$) (VETEC), acetato de zinco ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar) e carboximetilcelulose sódica (DENVER), todos PA, foram utilizados conforme recebidos, sem nenhum processo de purificação adicional, assim como os demais solventes e reagentes supracitados. Nos ensaios microbiológicos foram utilizados agar BHI (brain heart infusion) e Hueller Hinton ágar.

Os corpos de prova de madeira plástica foram obtidos por injeção da formulação de madeira plástica, previamente processada em extrusora dupla rosca (CARVALHO, 2015). Para a obtenção da madeira plástica foram utilizados: 50% em massa de resíduo de plástico rígido de polietileno de alta densidade (HDPE), adquirido moído e lavado diretamente da Plastex Ind. e Com. de Materiais Plásticos Ltda. (João Pessoa/PB); 40% em massa do pó da casca da castanha de caju (CCC), fornecido por empresas beneficiadoras da castanha de caju da região do Ceará e classificado em peneira de 16 mesh; 5% em massa de polietileno graftizado com anidrido maleico (PEMA, Bondyram 1001), como agente compatibilizante, e 5% em massa de Struktol TPW 113, como lubrificante, ambos adquiridos da empresa Parabor® Ltda.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

5.2.1 SÍNTESE DAS AgNPs

O processo de síntese foi realizado de acordo com o método proposto por Lee e Meisel (1982). As nanopartículas de prata foram preparadas através da redução química de sais de prata por solução de NaBH_4 e estabilizadas com carboximetil celulose (CMC). A preparação é descrita como segue: inicialmente em 50mL de água deionizada e em temperatura ambiente foi adicionado 9mg de nitrato de prata com agitação por 1min para solubilização do sal, em seguida, sob agitação vigorosa foi adicionada a alíquota de 250 μL da solução de boroidreto de

sódio (também preparada com água deionizada) a concentração 2.10^{-3} mol/L e imediatamente adicionado 50mg de CMC, mantida a agitação por 10min ou até a total dissolução do CMC. A solução resultante (de tonalidade amarelo-ouro) foi armazenada ao abrigo da luz.

5.2.2 SÍNTESE DO ZnO-NPs

Inicialmente as amostras foram preparadas em meio aquoso utilizando 0,0045 mol de acetato de zinco adicionado lentamente em 70mL de etanol em temperatura ambiente, sob agitação até completa dissolução. Após 10 minutos de agitação em temperatura ambiente adicionou-se mais 70 mL de etanol, obtendo 140 mL da solução. Após esta etapa, cerca de 10 mL de NaOH em solução de 2 mol.L⁻¹ foi adicionada à solução de acetato de zinco ajustando o pH para 11, obtendo-se uma suspensão branca de hidróxido de zinco Zn(OH)₂. A temperatura de patamar utilizada no micro-ondas foi de 100 °C, sendo o tempo de síntese de 5 min. O precipitado obtido, foi centrifugado por 15 min à 5000 rpm e o sobrenadante descartado e substituído por água destilada até a neutralização do pH ácido da suspensão. Depois de neutralizado, o precipitado foi coletado e seco em estufa convencional à 100 °C por aproximadamente 24 h, seguindo-se as etapas de desagregação em almofariz e classificação em peneira de 200 mesh (abertura de 0,074 mm), antes de serem caracterizados.

5.2.3 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

Para observar a banda característica das AgNPs obtidas foi realizado o ensaio de UV-Vis. O equipamento utilizado foi um espectrômetro UV-Vis, modelo UV-2550, da marca SHIMADZU. A reflectância foi convertida em absorbância através de uma simples manipulação matemática. A análise por espectroscopia nas regiões das radiações ultravioleta e visível (UV-vis) é utilizada para constatar a formação das AgNPs, mostrando sua banda de ressonância.

5.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica da difração de raios X foi utilizada para determinar as fases mineralógicas do ZnO. O equipamento utilizado foi o XRD-6000/Shimadzu, com tensão de 40 KW, corrente de 30 mA, ângulo de varredura de 2° a 80°, velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. A avaliação das fases das matérias-primas foi realizada por comparação entre picos gerados no difratograma e as cartas padrões do software JCPD cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Date).

5.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A visualização das partículas de ZnO obtidas pelo método hidrotermal em meio etanólico foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio Carl Zeiss LEO 1430 modelo 7353. A aquisição de imagens das partículas, dispersas sobre o porta amostra e previamente recobertas com ouro usando um Sputter Coater de plasma de argônio modelo EMITECH K550X, foi realizada com o equipamento no modo de detecção de elétrons retro-espalhados entre 10-20kV.

5.2.6 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

O diâmetro e a distribuição das partículas de ZnO-NPs foram determinados por meio da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS, Delsa Nano C, Beckman). Os parâmetros de análise foram fixos em relação à temperatura (25°C) e ao índice de refração do poliestireno (1,333). Uma alíquota da dispersão ZnO-NPs foi diluída em 50 mL de água deionizada com 50 ml de etileno glicol sob agitação magnética, seguido por 3 min. em ultrassom. Uma alíquota de 4,0 mL foi adicionada em uma cubeta de quartzo analisada com ângulo de 90° e temperatura de 25°C. As análises foram realizadas em triplicata e a média das três corridas foi empregada para expressar do diâmetro médio das partículas de ZnO-NPs.

5.2.7 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INIBITÓRIA MÍNIMA (CIM) DAS AgNPs

A determinação de CIM foi realizada baseada nas recomendações da CLSI (Clinical and laboratory Standards Institute), 2012, com pequenas modificações.

As cepas *S. aureus* ATCC 15656 e *P. aeruginosa* ATCC 27853, cedidas pela Fio Cruz, foram deixadas em temperatura ambiente para descongelar. Para o cultivo das bactérias foram utilizados tubos tipo Falcon esterilizados, onde foram colocados 7 mL (7000 μ L) de meio BHI caldo e 0,3 mL (300 μ L) do inóculo do microrganismo. Os tubos de vidro foram agitados no vórtex para homogeneizar e posteriormente, foram levados a estufa com tampas semiabertas por 24 horas a 37°C.

Após as 24 horas de crescimento, foi feita padronização do inóculo para a Escala de MacFarland. O inóculo do microrganismo foi centrifugado, retirado o sobrenadante e suspenso em solução salina a 0,9% esterilizada. Foi realizada a padronização por espectrofotometria para corresponder a 0,5 da escala de McFarland. Para realizar a absorbância utilizou comprimento de onda de 540 nm. O valor de absorbância que corresponde a 0,5 da escala de McFarland (108 UFC/mL) é de 0,135 para bactérias.

A leitura foi feita retirando-se 100 μ L do inóculo e colocando em um poço de uma placa de microdiluição de 96 poços de “fundo chato”, e em outro poço uma amostra de 100 μ L de solução salina a 0,9% (usado como referência, “Blank”).

Para realização do experimento, utilizou-se placas de 96 poços de fundo arredondado que foram preparadas de forma que cada poço tenha um volume final de 100 μ L. Nos poços distribuiu-se as soluções com diferentes concentrações de AgNPs. O sistema de diluição foi controlado pelo volume da solução-mãe utilizada.

Após o preenchimento de todos os poços, as microplacas foram tampadas com a tampas plásticas próprias e incubadas em estufa a 37° por 24 horas. Após o período de incubação, adicionou-se em cada poço 35 μ L de resazurina preparado em solução aquosa (0,01 %, 10 mg diluída em 80 mL).

As placas são incubadas novamente por mais 1 hora para se fazer a leitura. A mudança de cor nos poços/orifícios (de azul para rosa) foi interpretada como resistência do micro-organismo a droga testada. Isso ocorre porque a resazurina é um indicador de oxido-redução que permite em muitos experimentos de microbiologia determinar a presença de certa atividade celular. Esse indicativo normalmente usa como referência a mudança de cor gerada no meio de cultivo celular. A reação química de mudança de cor de azul para rosa/vermelho (redução da resazurina para resorufina, com mudança de cor) é o indicativo de atividade celular por acidificação do meio devido à extrusão de prótons H⁺. A Concentração Inibitória Mínima foi estimada utilizando a tabela de diluições. Observou-se o último poço azul e o valor da CIM (<10 µg/mL) é visto na tabela de diluições.

O controle positivo foi feito com o Clorexidina 0,12%, tendo em vista ser eficaz e, em geral utilizada como padrão quando é medida a potência antimicrobiana de outros agentes.

5.2.8 TESTE DE DIFUSÃO EM ÁGAR DAS ZnO-NPs

O teste de difusão em ágar foi realizado baseada nas recomendações da CLSI 2012, com pequenas modificações, a fim de determinar a presença de atividade antimicrobiana das ZnO-NPs frente a dois tipos de bactérias: *S. aureus* e *P. aeruginosa*. O procedimento consistiu em acrescentar em placas de petri individuais 2,5 mL ou 3,0 mL de BHI ágar, as nanopartículas em diferentes concentrações e o inóculo bacteriano. Em seguida, as placas foram incubadas por 24 horas a 37°C para verificar se houve ou não crescimento macroscópico frente à bactéria.

5.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE PDMS, PDMS/AgNPs e PDMS/ZnO-NPs

5.3.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PDMS EM HEXANO

Foi preparada inicialmente uma solução de 2:1 em massa de PDMS/Hexano, em seguida foi adicionado à essa mistura o agente de cura (CA) numa proporção de 1:10 em massa de CA/PDMS, conforme recomendação do fabricante.

5.3.2 PREPARAÇÃO DO REVESTIMENTO DE PDMS

A deposição da solução de PDMS foi realizada através da modalidade de bicos concêntricos, utilizando como substrato: lâminas de vidro, com dimensões aproximadas de (76,2x25,4x2) mm para os ensaios de determinação do ângulo contato; corpos de prova de madeira plástica com dimensões aproximadas de (10x15x2) mm para os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e (10x10x2) mm para ensaio de formação de biofilme; e placas de acrílico com dimensões aproximadas de (80x25,4x20) mm para determinação do teor de prata. Todas as aplicações foram realizadas em apenas uma das faces. Antes da utilização, os respectivos substratos foram imersos em etanol por 16 minutos em ultrassom e secos em estufa a 70°C por 30 minutos. Um conjunto de 3 substratos foram presos em um coletor rotatório e as condições de SBSp foram aquelas previamente estabelecidas no trabalho de Ferreira (2015), isto é: taxa de injeção de 48 mL.h⁻¹, pressão de 30 psi, distância de trabalho de 20 cm, rotação de 1000 rpm. Este processo foi realizado com coletor rotatório aquecido por soprador térmico, marca SKILL, com uma temperatura de 70°C na base do coletor, visando iniciar o aquecimento do revestimento no próprio sistema de aplicação do SBSp e otimizar o aquecimento do substrato dentro da estufa. O tempo de aplicação do SBSp foi de 1min, com mais 4 min com o coletor girando para uniformizar o filme, resultando em um tempo total de trabalho de 5 min. Após a aplicação desta solução para a formação do revestimento, os substratos foram levados para estufa a 70 °C por 120 min, para que houvesse a cura total do PDMS.

A reprodutibilidade do comportamento de cura do PDMS utilizado nesse trabalho em relação ao trabalho de Ferreira (2015) foi confirmada por calorimetria diferencial exploratória de varredura (DSC). Essa análise foi realizada em equipamento Shimadzu DSC-60H para determinar as possíveis reações que ocorrem durante o aquecimento através da quantificação de energia envolvida (liberada ou absorvida). O agente de cura (CA) foi misturado com o silicone (PDMS) numa proporção em massa de (1:10, CA:PDMS), recém preparada, com cerca de 5,8 mg, tendo sido aquecida da temperatura ambiente (~25°C) até 75°C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min, permanecendo por 120 minutos nesta condição. A curva de cura do PDMS está apresentada na Figura 7 e teve

comportamento semelhante ao de Ferreira (2015), permitindo definir o tempo ótimo para aplicação das nanopartículas metálicas em 62,5 min, ou seja, valor correspondente a $\frac{3}{4}$ do intervalo de tempo delimitado dentro do perfil de cura do PDMS, cujo pico exotérmico inicia em 40 min, tendo aproximadamente 30 min de duração.

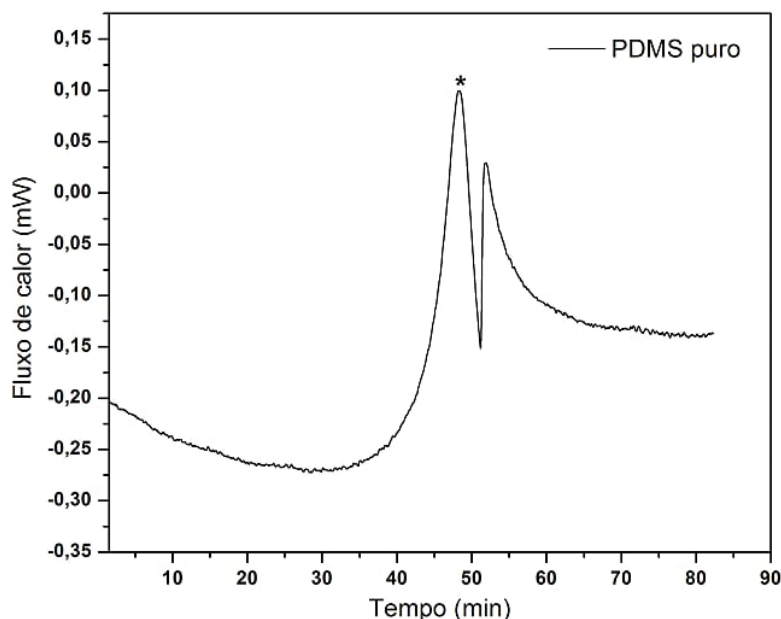


Figura 7 Curva térmica de DSC do PDMS puro.

5.3.3 PREPARAÇÃO DO REVESTIMENTO DE PDMS/AgNPs

A deposição da dispersão coloidal AgNPs foi feita no substrato preparados de acordo com o método descrito no subitem 5.3.2, exceto que após o revestimento de PDMS permanecer na estufa por 62,5 min, os mesmos foram retirados para aspersão das nanopartículas. Assim, após esse tempo de residência na estufa, os substratos contendo o revestimento de silicone parcialmente curado foram recolocados sobre o coletor rotatório pré-aquecido pelo soprador térmico, numa temperatura de 70°C (a mesma utilizada na estufa), e realizadas aplicações da suspensão coloidal de prata, obtida conforme subitem 5.2.1, utilizando as seguintes condições: pressão de injeção: 30 psi; taxa de injeção: 6 mL/min; rotação do coletor: 250 rpm; distância de trabalho: 20 cm. Visando obter revestimentos de PDMS/AgNPs com diferentes teores de AgNPs, a suspensão coloidal de prata foi aplicada 3x, 5x, 8x e 10x sobre os substratos, com intervalos de 30 segundos entre cada aplicação. A duração de cada aplicação foi

de 1 minuto. Terminada a aplicação das AgNPs, os revestimentos foram retornados para a estufa, SL 104/27-SOLAB, à (70 ± 5) °C até completar os 120 minutos de cura recomendado pelo fabricante.

5.3.4 PREPARAÇÃO DO REVESTIMENTO DE PDMS/ZnO

A deposição de diferentes concentrações de ZnO-NPs preparadas em álcool etílico (0,5%, 1,0%, 1,5% e 2% m/v) com agitação mecânica durante 1 minuto para dispersão das nanopartículas foi realizada em substratos preparados de acordo com o método descrito no subitem 5.3.2, exceto que após o revestimento de PDMS permanecer na estufa por 62,5 min, os mesmos foram retirados para aspersão das nanopartículas. A aplicação foi realizada sobre o coletor rotatório pré-aquecido pelo soprador térmico numa temperatura de 70°C (a mesma utilizada na estufa) de acordo com as seguintes condições de aplicação: pressão de injeção: 30 psi; taxa de injeção: 6 mL/min; rotação do coletor: 250 rpm; distância de trabalho: 20 cm. A duração de aplicação foi de 1 minuto. Terminada a aplicação das ZnO-NPs, os revestimentos foram retornados para a estufa, SL 104/27-SOLAB, à (70 ± 5) °C até completar os 120 minutos de cura recomendado pelo fabricante.

5.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (MEV/EDS)

As micrografias e os mapeamentos da prata e do zinco por EDS dos revestimentos foram obtidos utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss modelo Leo 440, tendo um detector de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado ao mesmo. A superfície dos revestimentos depositados sobre substratos de madeira plástica foi revestida com uma camada de ouro de 1-10nm usando um Sputter Coater de plasma de argônio modelo EMITECH K550X e observadas com uma tensão de aceleração entre 10-20kV.

5.3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PRATA DOS REVESTIMENTOS

5.3.6.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a análise por absorção atômica, os revestimentos foram preparados nas mesmas condições descritas anteriormente, utilizando como

substrato placas de poli (metil metacrilato) (PMMA) em substituição às lâminas de vidro para evitar interferências provenientes da deformação do vidro durante o procedimento de calcinação. Após a deposição do PDMS/AgNPs nas placas de PMMA, utilizando as mesmas condições descritas no subitem 5.3.3, as amostras foram colocadas individualmente em cadinhos de porcelana e queimadas em bico de Bunsen para decomposição controlada da fração polimérica, incluindo o substrato. Posteriormente, a amostra resultante foi calcinada em mufla utilizando uma taxa de aquecimento de 1°C/min da temperatura ambiente até 800 °C com isoterma de 2 h a 800 °C. Terminada a programação de aquecimento, a mufla foi automaticamente desligada e deixada até no mínimo 100°C para retirada dos cadinhos que foram transferidos para dessecador.

As cinzas resultantes de cada amostra foram diluídas em 10 mL de ácido nítrico a 65 % (m/v), utilizado para garantir limpeza completa dos cadinhos, e a suspensão obtida recolhidas num recipiente fechado. Esse procedimento foi realizado em duplicata, utilizando duas placas para cada condição de aplicação das AgNPs. Uma amostra contendo apenas o substrato de PMMA também foi preparada para detectar eventual interferência do substrato de PMMA nos resultados do teor de prata.

5.3.6.2 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-AES)

A determinação do teor de prata nas amostras, dissolvidas em ácido nítrico e preparadas conforme subitem 5.3.6.1, foi efetuada utilizando um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP 03) da Varian, modelo Vista MPX. Um nebulizador de vidro foi utilizado para introdução das amostras no ICP-AES. O gás utilizado para geração do plasma foi o argônio comercial (99,997%) com fluxo de 15 L/min, o qual também foi utilizado como gás de nebulização e auxiliar num fluxo de 0,7 e 1,5 L/min, respectivamente. Essa análise foi realizada em triplicata e o limite de detecção do método foi de 0,03 µg/cm².

5.3.7 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

Para avaliar diferenças de hidrofiliicidade entre os revestimentos contendo diferentes teores de nanopartículas foram realizadas medidas de ângulo de contato pelo método da gota séssil, utilizando um goniômetro regulado para 5 µL de água destilada. As imagens foram capturadas por uma câmera e transferidas para o software ImageJ, onde foi medido o ângulo de contato.

5.3.8 FORMAÇÃO DE BIOFILME

5.3.8.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Para o estudo de formação de biofilmes foram utilizados corpos de prova de madeira plástica quadrados com área de aproximadamente 1 cm². Os revestimentos de PDMS, PDMS após aplicações de AgNPs por 3x, 5x, 8x e 10x e PDMS com diferentes teores de ZnO foram depositados em uma de suas faces, utilizando as mesmas condições descritas anteriormente.

5.3.8.2 BIOFILME

Inicialmente, 200 uL da bactéria *Staphylococcus aureus* foi semeado 24 horas antes do experimento em um tubo com 6mL de caldo BHI e incubado a 37°C. Após 24h, verificou-se que bactéria cresceu satisfatoriamente e sem contaminação, então o inóculo bacteriano foi padronizado para 0,5 na Escala de Mcfarland e em seguida foi acrescentado na placa de 24 poços. Feito em duplicada, foi acrescentado em cada poço 1mL de meio bacteriano padronizado, de modo que cobrisse a madeira plástica por completo, como demonstrado na figura 8, e em seguida foi incubada a 37 °C por 24 horas.

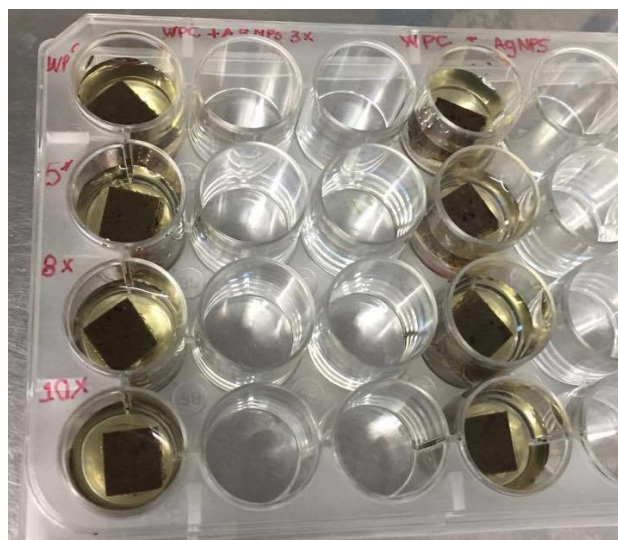


Figura 8. Madeira plástica submersa em meio bacteriano.

Concluído o período de incubação, os corpos de prova foram imersos suavemente em solução salina estéril a 0,9% por 30 segundos até a remoção do excesso de células planctônicas sobre sua superfície. Para remoção do biofilme e sua posterior análise, os corpos de prova foram transferidos para novas placas de cultura de células estéreis contendo 2 mL de solução salina estéril a 0,9% (Figura 9) e levados ao sonicador por 2 minutos.

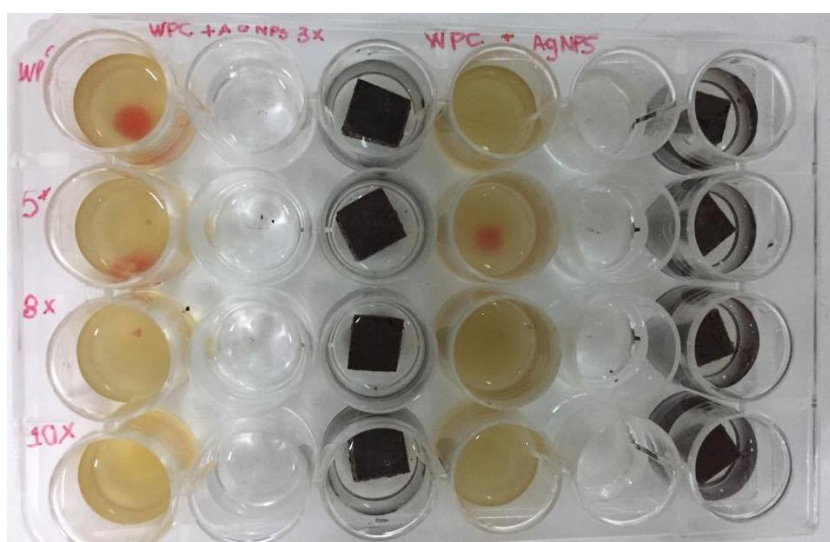


Figura 9. Madeira plastica em cultura de células estéreis.

Em seguida, para confirmação de morte bacteriana e determinação da concentração bacteriana mínima foi retirado de 10 μ L de cada poço e preparou

uma diluição decimal em solução salina 0,9% autoclavada até 10^{-4} . A diluição foi feita em tubos eppendorfs identificados com 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} . Cada tubo recebeu 90 μL de solução salina 0,9% autoclavada. O primeiro eppendorf contendo 90 μL de solução salina recebeu 10 μL da solução do poço a ser feita a diluição, gerando assim, uma diluição de 10^{-1} . Após agitação em vortex, retirou-se 10 μL e transferiu para um segundo eppendorf, gerando assim a diluição 10^{-2} . Seguindo esse procedimento até a diluição de 10^{-4} . Tal procedimento foi seguido de plaqueamento de uma gota de 10 μL em Agar-BHI para confirmar a presença de bactérias viáveis, guardado em fluxo laminar para secagem das gotas, as placas foram incubadas com Agar para cima para reter a umidade e evitar a desidratação. Após a incubação de 24h, as colônias foram contadas visualmente com lupa.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

6.1.1 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis) DAS AgNPS

O espectro de UV-Vis das AgNPs está apresentado na Figura 10. Pode-se perceber que a amostra de AgNPs, sintetizada pelo método usando borohidreto de sódio como agente redutor proposto por Lee e Meisel (1982), apresenta pico característico de absorção plasmônica de superfície em torno de 400 nm, indicando que a amostra analisada possui o comportamento característico de nanopartículas de prata, conforme demonstrado por Wang *et al.* (2008) e Song *et al.* (2009). De acordo com esses autores, o comprimento de onda característico da absorção das AgNPs ocorre em torno de 400 nm e a posição da banda de absorção está diretamente relacionada ao tamanho médio das partículas, sendo menor quanto menor o comprimento de onda do máximo de absorção. Assim, partículas maiores levam ao deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores e quando o deslocamento é para comprimentos de onda menores, partículas de menor dimensão são formadas. Também é possível observar que a banda é simétrica, o que indica que a solução contém poucas partículas agregadas.

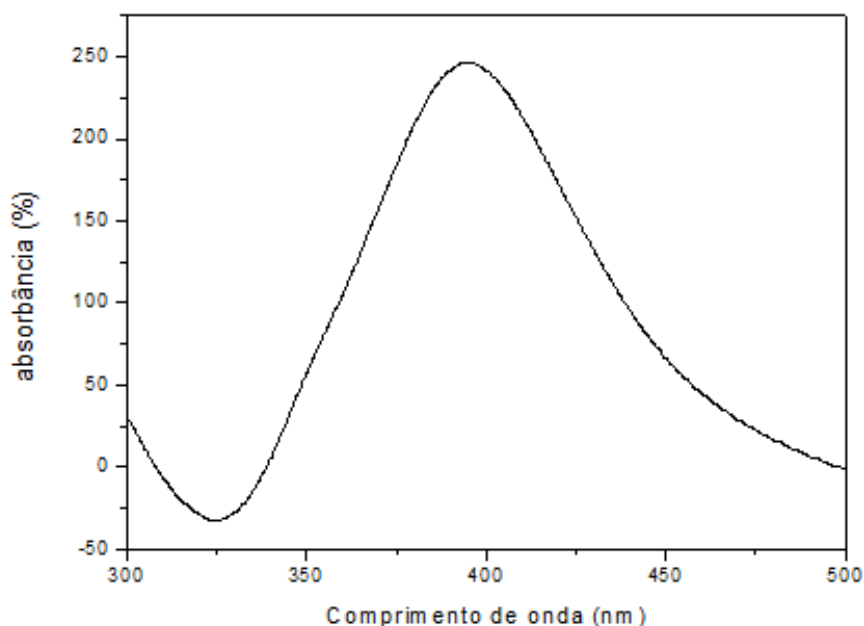


Figura 10. Espectro de UV-vis das AgNPs.

6.1.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INIBITÓRIA MÍNIMA (CIM)

As AgNPs apresentaram atividade antimicrobiana frente à *P. aeruginosa* na concentração de 150 µg/mL. No caso da *S. aureus*, houve um efeito inibitório na concentração de 200 µg/mL, resultado similar ao obtido por Agnihotri *et al.* (2014) para amostras com partículas na faixa de 100 nm ao avaliar a influência do tamanho das partículas de prata em sua atividade antimicrobiana. Com o intuito de simplificar o estudo e facilitar a comparação com outros trabalhos, visto que os resultados obtidos para ambos os microorganismos foi relativamente semelhante, o *S. aureus* foi selecionado como padrão para as análises seguintes.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO-NPs)

6.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O difratograma de Raios-X característico do ZnO obtido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas sintetizado em meio etanólico está apresentado na Figura 11. Foi observada uma boa cristalinidade, com picos estreitos e bem definidos, com difração mais intensa no plano (101). Pode ser observado também 9 (nove) picos de reflexão em $2\theta = 31.7^\circ; 34.3^\circ; 36.1^\circ; 47.4^\circ; 56.4^\circ; 62.7^\circ; 66.2^\circ; 67.8^\circ; 68.9^\circ$ e 76.8° , correspondente aos planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), respectivamente, confirmando a estrutura hexagonal da wurtzita, tipo de estrutura cristalina dos cristais de ZnO que é a fase termodinamicamente estável em condições ambientais (LIU *et al.*, 2006).

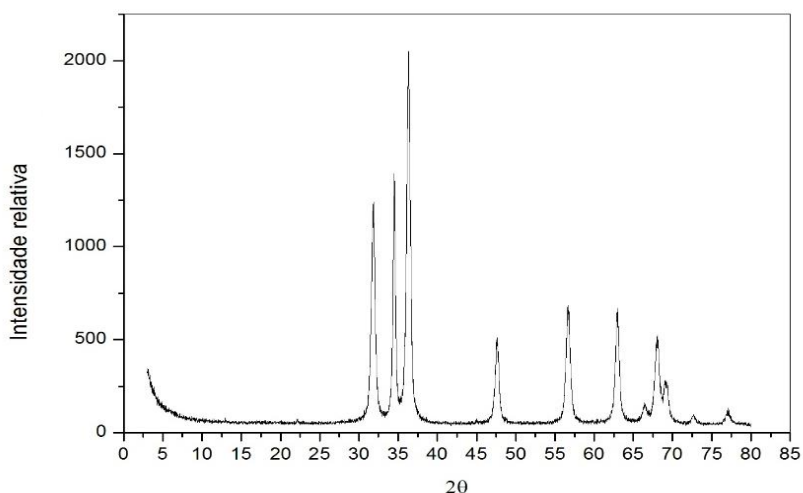


Figura 11. Difratoograma de Raios-X do ZnO-NPs sintetizado por hidrotermal em meio etanólico.

6.2.2 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

Em análise realizada em água/etileno glicol após dispersão em ultrassom, as amostras de óxido de zinco não apresentaram sedimentação. Foram realizadas três corridas e os resultados foram similares, com o diâmetro médio de partícula de $(229,1 \pm 0,02)$ nm, confirmando mais uma vez a formação de partículas em escala nanométrica. A curva de distribuição do tamanho está apresentada na Figura 12.

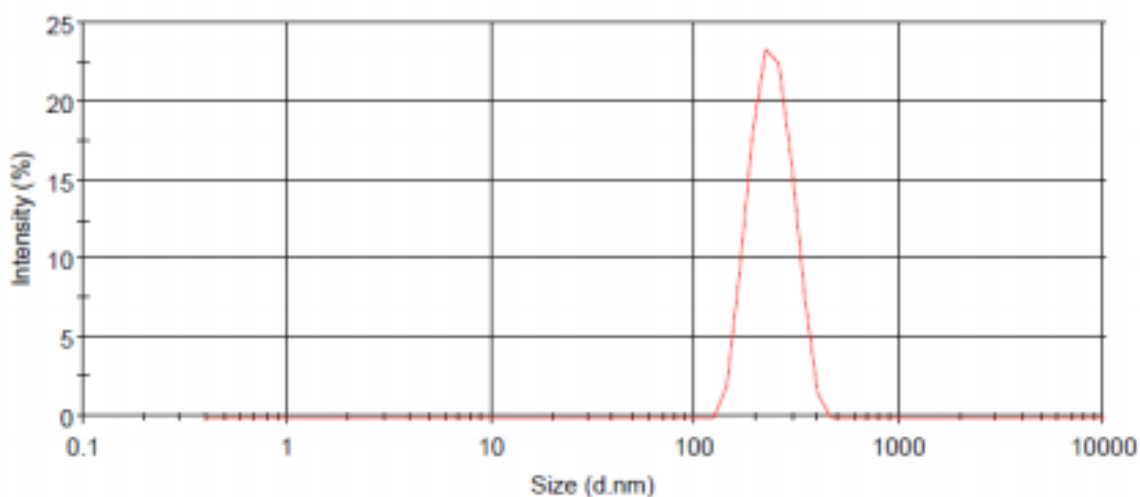


Figura 12. Curva de distribuição granulométrica das ZnO-NPs.

6.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 13 ilustra a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o óxido de zinco.

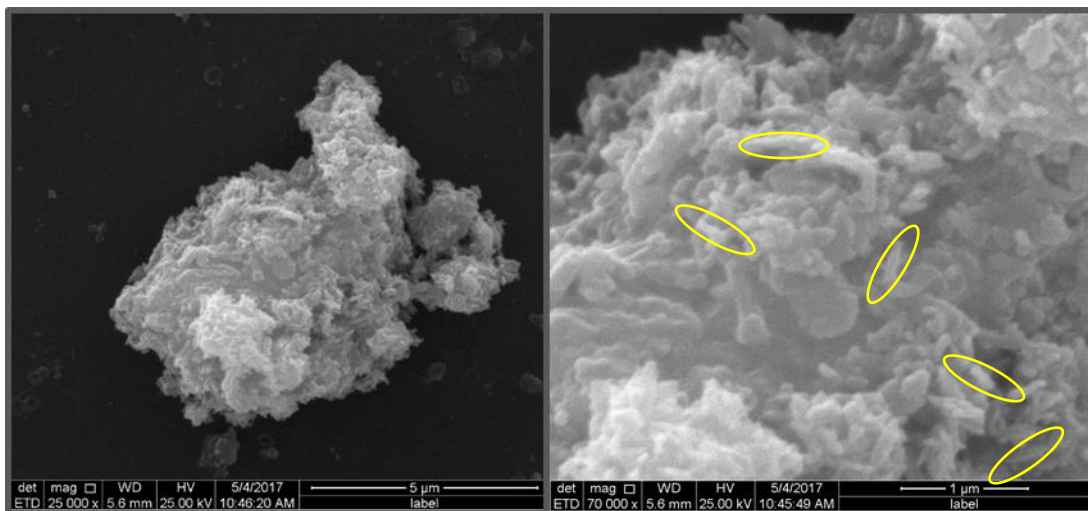


Figura 13. Imagem de MEV do ZnO-NPs.

As análises de MEV das amostras revelam a formação de partículas de ordem nanométrica. Apesar da morfologia não estar muito bem definida, é possível verificar estruturas na forma de bastões (destacados na imagem) com tamanho na faixa de 100 a 200 nm. Estes tamanhos de partículas confirmam os dados da análise de DLS.

6.2.4 TESTE DE DIFUSÃO EM ÁGAR

Diante aos resultados obtidos (Figura 14), as ZnO-NPs resultantes da síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas apresentaram atividade antimicrobiana discreta frente aos 2 microrganismos estudados, *P. aeruginosa* e *S. aureus*, pois não houve formação de halo de inibição bem definidos.



Figura 14. Resultados do teste de difusão em ágar das ZnO-PNs para *S. aureus*.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ANTIMICROBIANOS DE PDMS/AgNPs

6.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (MEV/EDS)

As micrografias de MEV e o mapeamento da prata dos revestimentos obtidos por aplicações de 3x, 5x, 8x e 10x de prata estão apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Através das micrografias da superfície das amostras, pode-se observar um aumento significativo de pontos de aglomeração de AgNPs, pontos mais claros, com o aumento do número de aplicações das AgNPs.

A partir dos mapas composicionais da prata nos revestimentos, pode-se observar a presença das nanopartículas de prata, identificada pelos pontos brancos, e sua disposição de forma geral uniforme em todas as amostras analisadas. Conforme esperado, foi também possível perceber uma maior concentração de prata de acordo com o aumento do número de aplicações.

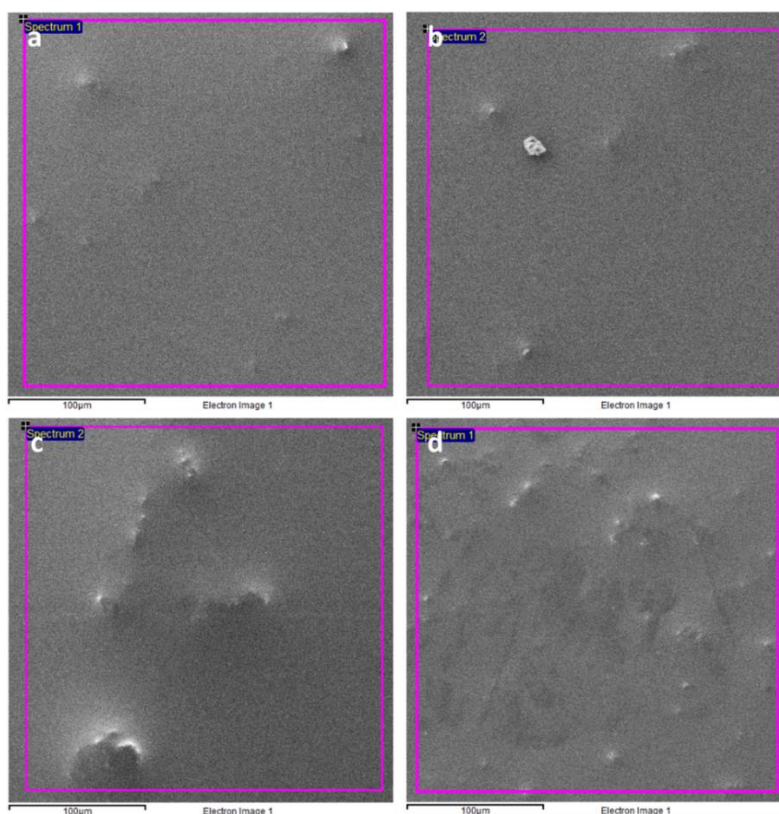


Figura 15. Micrografias da prata nas amostras obtido por MEV: a) 3x, b)5x, c)8x e d)10x

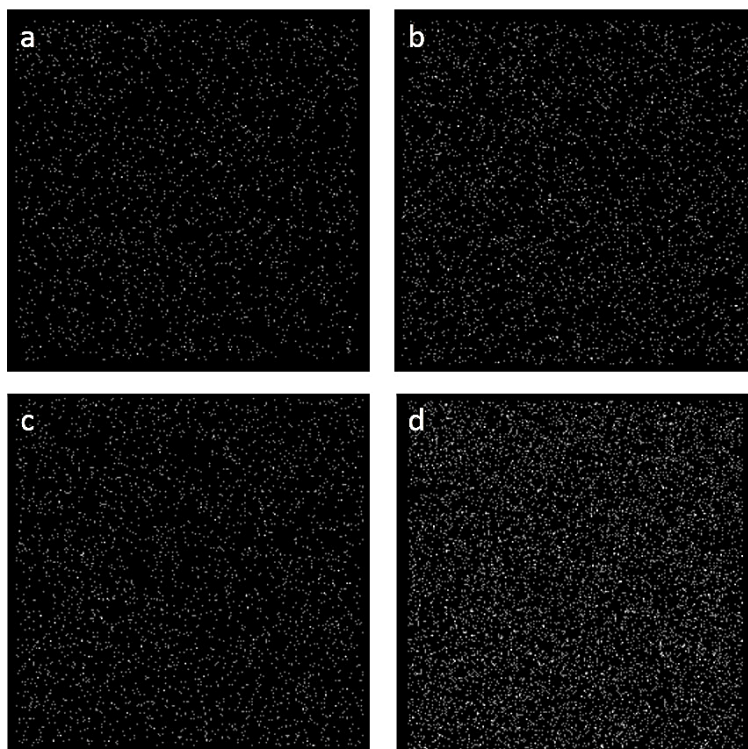


Figura 16. Mapeamento da prata nas amostras obtido por EDS: a) 3x, b)5x, c)8x e d)10x

6.3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PRATA DOS REVESTIMENTOS

O teor de prata das amostras variou de acordo com a quantidade de vezes que a prata foi aplicada, como ilustrado na Figura 17. Como esperado, pode-se perceber que com o aumento de vezes de aplicação, a quantidade de prata das amostras também aumentou. A amostra com 3x de aplicações obteve valores de teor de prata abaixo de $0,0311 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, limite de detecção do método analítico, enquanto a amostra que apresentou maior teor de prata foi a amostra com 10x de aplicações, tendo um valor médio de $0,0755 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Dado esse comprovado anteriormente pelas micrografias e mapa composicional da prata obtidos por MEV/EDS. Para a amostra de PDMS puro não foi detectada a presença de prata no revestimento.

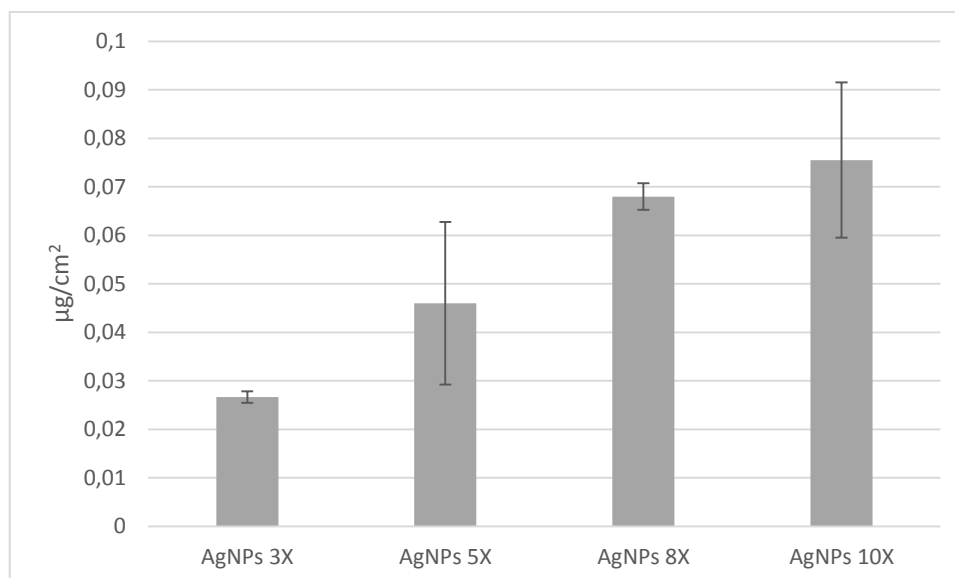


Figura 17. Valores do teor de prata para os revestimentos de PDMS após aspersão das AgNPs por 3x, 5x, 8x e 10x, média e desvio padrão.

6.3.3 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

Para avaliar o comportamento superficial e a hidrofobicidade dos revestimentos de AgNPs, foi avaliado o efeito da aspersão da solução aquosa de CMC sem e com as AgNPs nas medidas de ângulo de contato do revestimento de PDMS. Na Tabela 1 e Figura 18 estão apresentados os dados de ângulo de contato para esses revestimentos.

Tabela 1. Valores de ângulos de contato das amostras de revestimentos de PDMS com e sem AgNPs.

Aplicações	CMC (°)	AgNPs (°)
PDMS	69,2 ± 0,8	
3X	63,9 ± 0,4	65, 2 ± 0,8
5X	66,6 ± 0,5	67,0 ± 0,8
8X	59,5 ± 0,8	57,0 ± 0,9
10X	64,7 ± 0,8	65,3 ± 0,9

*Valores correspondentes a média e desvio padrão de 5 medidas.

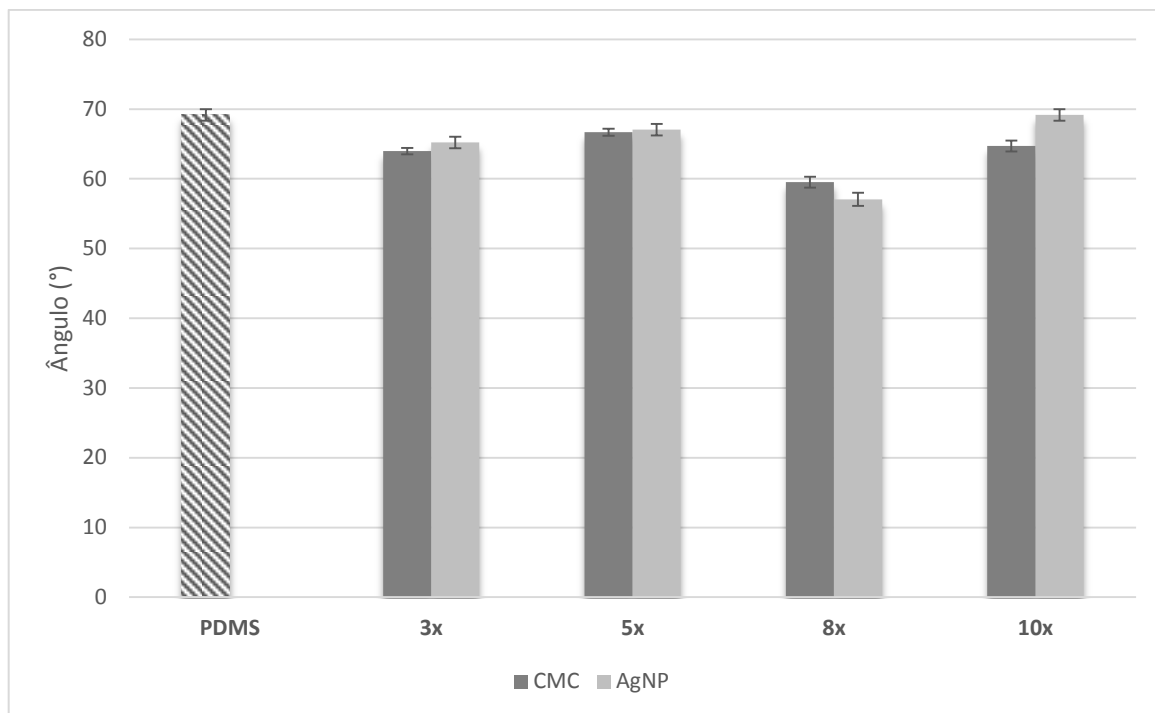


Figura 18. Valores de ângulos de contato das amostras de revestimentos de PDMS com e sem AgNPs.

De acordo com esses resultados, observamos uma redução muito discreta no ângulo de contato com a aplicação da solução aquosa de CMC com e sem as AgNPs sobre a superfície do revestimento de PDMS. Assim, tem-se que a aspersão da solução aquosa de CMC com e sem as AgNPs apresentou uma leve tendência a aumentar a hidrofiliabilidade do revestimento de PDMS. Uma vez que o aumento da concentração de AgNPs na superfície geralmente aumenta a rugosidade do revestimento (FERREIRA, 2015; SEO *et al.*, 2006), o resultado obtido indica que o efeito da natureza hidrofílica das AgNPs (ZEYTUNCU e MORCALI, 2015) e da CMC predominou sobre o efeito da rugosidade do revestimento.

6.3.4 FORMAÇÃO DE BIOFILME

O gráfico da Figura 19 representa o número de unidades formadoras de colônias (células com membrana celular intacta e, portanto, com alguma capacidade de sobrevivência) aderidas à superfície (biofilme) dos corpos de prova de madeira plástica sem (WPC) e com revestimento de PDMS, PDMS/AgNPs-3X, PDMS/AgNPs-5X, PDMS/AgNPs-8X e PDMS/AgNPs-10X. Embora o erro

estatístico seja muito grande (esperado nesse tipo de experimento) observa-se significância estatística em relação aos grupos estudados e os controles negativos para cada bactéria isoladamente.

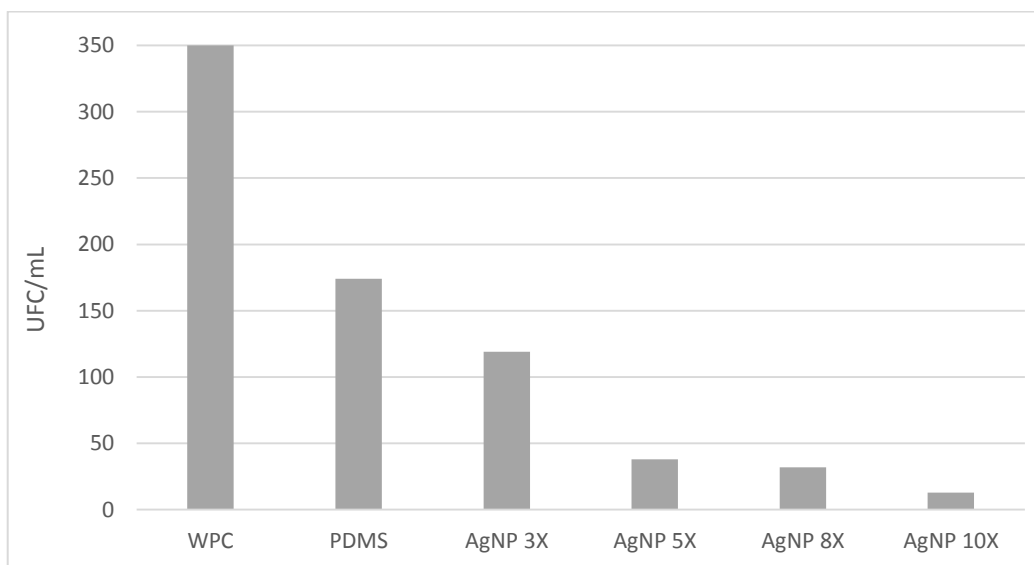


Figura 19. Número de unidades formadoras de colônias (UFC/mL) aderidas à superfície (biofilme) dos corpos de prova de madeira plástica sem (WPC) e com revestimento de PDMS puro e após aplicação de AgNPs por 3X, 5X, 8X e 10X.

De acordo com esses resultados, todos os revestimentos contendo AgNPs reduziram a adesão celular e formação de biofilme para *S. aureus*. A ação antimicrobiana foi maior de acordo com o aumento na quantidade de aplicações, de modo que as amostras AgNP 10X possuem ação 9 vezes maior que AgNP 3X (13 e 119 Unidades Formadoras de Colônias, respectivamente). Esse comportamento já era esperado e se deve ao maior teor de AgNPs, conforme previamente evidenciado pelas demais caracterizações realizadas nesse trabalho.

6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ANTIMICROBIANOS DE PDMS/ZnO-NPs

6.4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (MEV/EDS)

Nas Figuras 20 e 21 estão apresentadas as micrografias de MEV e o mapeamento do zinco dos revestimentos obtidos em diferentes concentrações de ZnO-NPs.

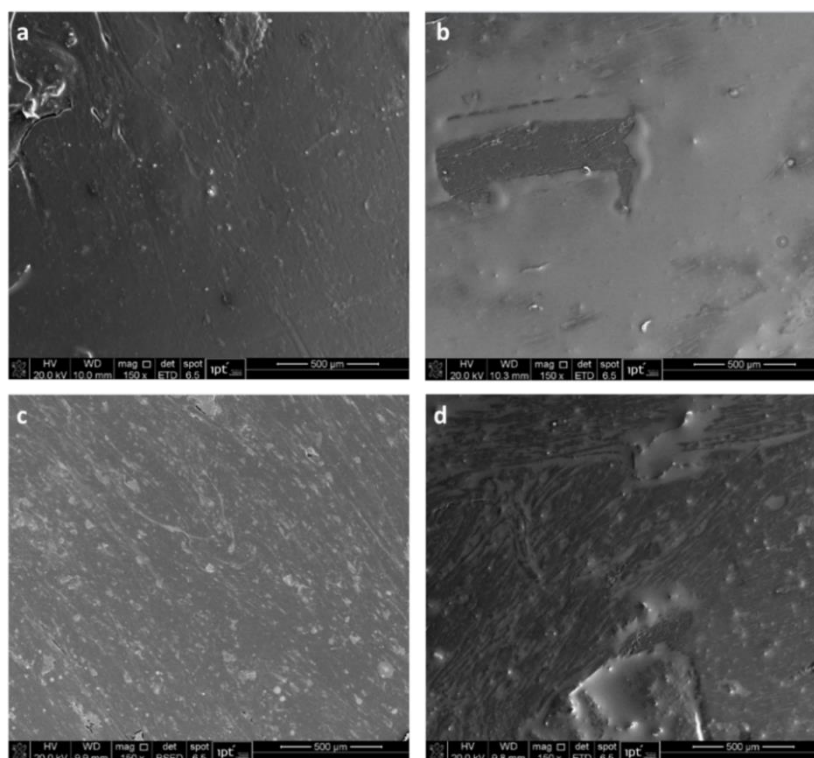


Figura 20. Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos de PDMS com 0,5% (a), 1% (b), 1,5% (c) e 2% (d) m/v de ZnO-NPs.

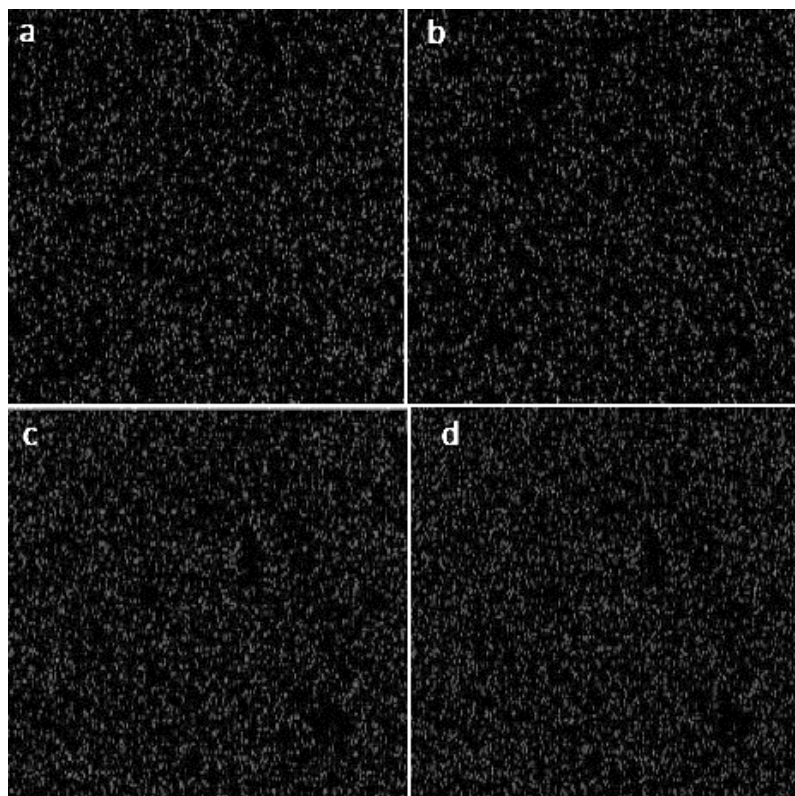


Figura 21. Mapeamento do Zn obtido por EDS dos revestimentos de PDMS com 0,5% (a), 1% (b), 1,5% (c) e 2% (d) m/v de ZnO-NPs.

Através das micrografias e dos mapeamentos da superfície das amostras com diferentes concentrações de ZnO-NPs, pode-se observar a presença de alguns aglomerados de partículas distribuídos aleatoriamente na superfície do revestimento (pontos mais claros nas micrografias e pontos brancos nos mapeamentos), mesmo para concentrações mais baixas de ZnO-NPs. Em todos os mapas composicionais é possível observar que o zinco está bem distribuído na superfície como um todo, mas apresenta regiões vazias e com concentração reduzida de zinco. A presença dessas regiões vazias com o aumento da concentração de ZnO-NPs indica uma discreta maior formação de aglomerados nas amostras de 1,5 e 2% de ZnO-NPs.

6.4.2 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

Os resultados do ângulo de contato dos revestimentos a base de PDMS contendo diferentes concentrações de ZnO-NPs encontram-se na Tabela 2 e na Figura 22. O ângulo de contato dos revestimentos a base de PDMS

contendo ZnO foi comparado com aqueles do PDMS aspergido apenas com etanol, dispersante usado para a aspersão das nanopartículas sobre o revestimento.

A aspersão do etanol sobre o revestimento de PDMS, reduziu o ângulo de contato do revestimento de PDMS puro, indicando que a morfologia superficial do revestimento foi alterada. Esse comportamento pode ser explicado pela interação do etanol com o PDMS e pela característica maleável da superfície do PDMS, visto que o mesmo não estava completamente curado no início da aspersão. Entretanto, a aplicação de revestimentos contendo nanopartículas causou um aumento do ângulo de contato com relação à aspersão de etanol, mantendo assim a mesma ordem de hidrofobicidade do PDMS puro. Além disso, o aumento da concentração do óxido de zinco de 0,5 até 2% não ocasionou variação considerável no ângulo de contato.

Tabela 2. Valores de ângulos de contato das amostras de revestimentos de PDMS sem e com aspersão de etanol contendo 0, 0,5, 1, 1,5 e 2% de ZnO.

Amostra	Ângulo de Contato (°)
PDMS	69,2 ± 0,8
Etanol	55,9 ± 0,6
ZnO 0,5%	68,5 ± 0,9
ZnO 1,0%	68,8 ± 0,8
ZnO 1,5%	73,4 ± 0,8
ZnO 2,0%	69,7 ± 0,9

*Valores correspondentes a média e desvio padrão de 5 medidas

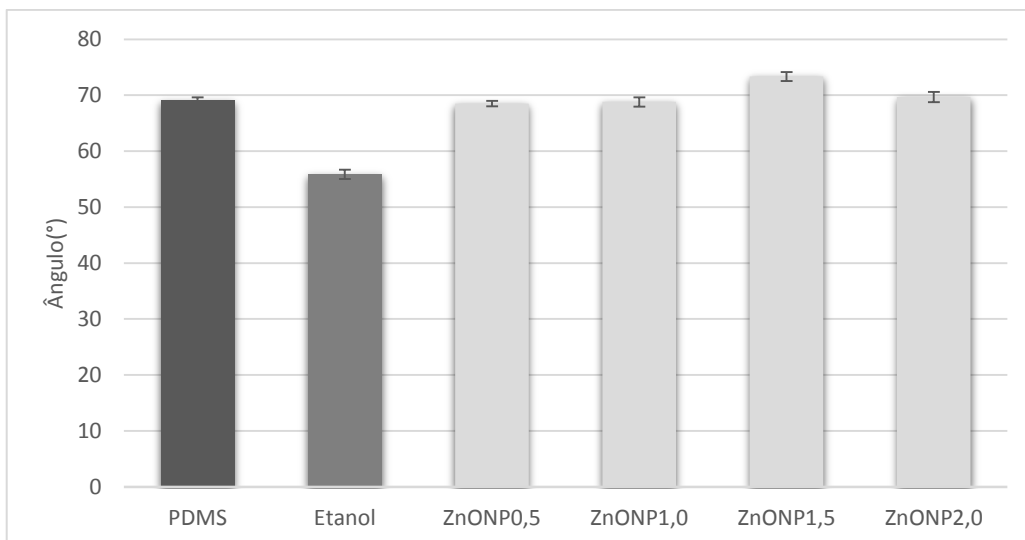


Figura 22. Valores de ângulos de contato das amostras de revestimentos de PDMS sem e com aspersão de etanol contendo 0, 0,5, 1, 1,5 e 2% de ZnO.

6.4.3 FORMAÇÃO DE BIOFILME

A Figura 23 representa porcentagens de células viáveis (com membrana celular intacta, e, portanto, com alguma capacidade de sobrevivência) aderidas à superfície (biofilme) dos corpos de prova de madeira plástica sem (WPC) e com revestimento de PDMS contendo diferentes teores de ZnO-NPs. Embora o erro estatístico seja muito grande (esperado nesse tipo de experimento) observa-se significância estatística em relação aos grupos estudados e os controles negativos para cada bactéria isoladamente.

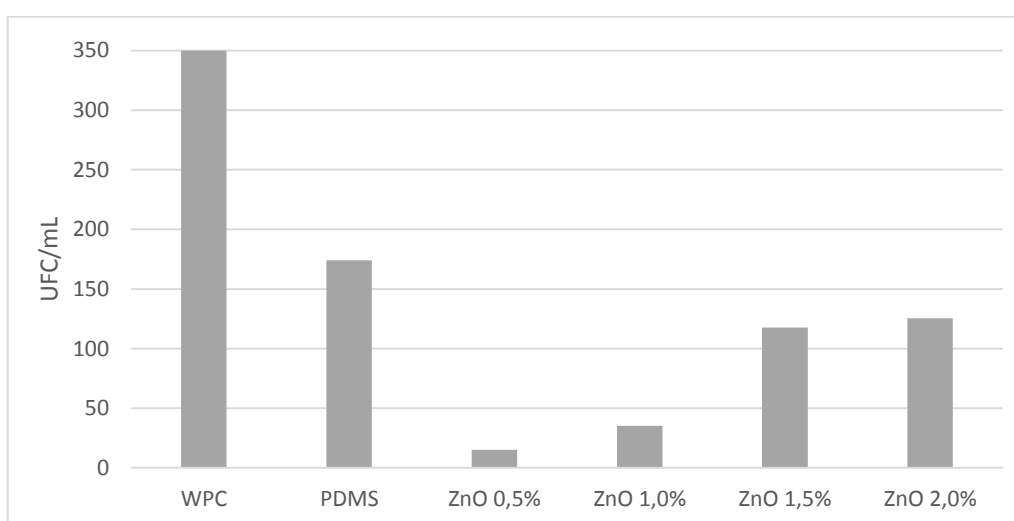


Figura 23 Número de unidades formadoras de colônias (UFC/mL) aderidas à superfície (biofilme) dos corpos de prova de madeira plástica sem (WPC) e com revestimento de PDMS puro e contendo 0,5%, 1%, 1,5% e 2% de ZnO-NPs.

De acordo com esses resultados, todos os revestimentos contendo ZnO-NPs, independente da concentração, reduziram a adesão celular e formação de biofilme para *S. aureus*. A ação antimicrobiana foi maior para o revestimento preparado com concentração de 0,5% de ZnO-NPs, que se apresentou em média 8 vezes maior que nos corpos de prova com maior concentração de ZnO (15 e 125 respectivamente, de Unidades Formadoras de Colônias). Esse comportamento diferenciado se deve, provavelmente, ao fato do aumento na concentração de nanopartículas gerar formação de aglomerados na superfície, reduzindo a ação antimicrobiana do óxido de zinco.

O resultado de biofilme confirmou a ação antimicrobiana das nanopartículas contra o *S. aureus* na WPC da mesma forma que ARMENTANO *et al.* (2014), que estudou a atividade antibacteriana do nanocompósito de alginato/ZnO-NPs preparado por tratamento por micro-ondas, comprovou sua eficácia contra este microrganismo.

7 CONCLUSÃO

- Os revestimentos de PDMS/AgNPs apresentaram atividade antimicrobiana frente a *S. aureus* com inibição de formação de biofilme já com 3 aplicações e com redução significativa após 10 aplicações. Esses resultados indicaram que as múltiplas aplicações de AgNPs foram eficientes em incorporar nanopartículas sobre a superfície do PDMS, aumentando o teor de AgNPs com o número de aplicações, conforme comprovado por ensaio de ICP/AES.

- O sucesso no desempenho antimicrobiano do revestimento se deve também a boa dispersão das nanopartículas na superfície dos revestimentos, comprovada pelos resultados de MEV/EDS.

- A natureza hidrofílica da solução de CMC e das próprias AgNPs levaram a uma leve redução do ângulo de contato, não sendo possível comprovar o aumento da rugosidade do revestimento com a incorporação das nanopartículas, que indicaria que as mesmas estariam posicionadas na superfície externa.

- Os revestimentos de PDMS/ZnO-NPs apresentaram atividade antimicrobiana frente a *S. aureus* com inibição de formação de biofilme para todas as concentrações de nanopartículas no revestimento, entretanto, a maior eficácia foi observada para os revestimentos com menor concentração de ZnO, 0,5% (m/v), e a ação antimicrobiana reduziu com o aumento da concentração até 2%.

- Os bons resultados com baixa concentração de ZnO-NPs se devem provavelmente a boa distribuição das nanopartículas de ZnO no revestimento, comprovada pelos resultados de MEV/EDS.

- Para as amostras com 1,5 e 2% de ZnO-NPs houve uma discreta maior formação de aglomerados que deve ter contribuído para esse comportamento. Não foi observada alteração significativa na hidrofobicidade do revestimento de PDMS/ZnO-NPs com o aumento da concentração de nanopartículas, indicando que essa variável provavelmente não alterou a rugosidade do revestimento.

- Assim, de uma forma geral, esses resultados indicam que os revestimentos de PDMS com nanopartículas de prata e óxido de zinco tem potencial para proteger a madeira plástica de ataques microbianos. Logo, trata-se de um novo nicho de mercado para obtenção de madeira plástica com maior durabilidade em ambientes favoráveis a deterioração microbiológica.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de outros polímeros para a formação do revestimento, como por exemplo, resina termofixas (epóxi, poliuretano, etc.) usadas em vernizes comerciais de madeira convencional.
- Caracterização por AFM dos revestimentos de PDMS/AgNPs e PDMS/ZnO-NPs
- Estudo da atividade antimicrobiana do revestimento contra outros tipos de microorganismos.
- Determinação da rugosidade dos revestimentos em função do teor de nanopartículas por perfilometria.

REFERÊNCIAS

- AIC committee 116. Cement and concret terminology, ACI 116R-85. SP-19(85). Detroit. America Concret Institute. (1985).
- AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S.; MUKHERJI, S. *Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy*. The Royal Society of Chemistry ,4, 3974–3983, (2014).
- A. HENRIQUES, A.; VASCONCELOS, C.; CERCA, N. *Why Bio films are important in nosocomial in fections - the state of the art*. Arq Med , vol.27 no.1, (2013).
- AMORNPITOKSUK, P.; SUWANBOON, S.; SANGKANU, S.; SUKHOM, A., WUDTIPAN, J.; SRIJAN, K.; KAEWTARO, S. *Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer*. Powder Technology 212, p. 432–438, (2011).
- ANATOFEET. MICROFIBRA. Disponivel em:
www.anatofeet.com.br/produtos/categorias/id/11 Acesso em: 12 de setembro de 2017.
- ARMENTANO, I., ARCIOLA, C. R. , FORTUNATI, E.; FERRARI, D.; MATTIOLI, S.; AMOROSO, C. F.; RIZZO, J.; KENNY, J. M.; IMBRIANI, M.; VISAI, L. - *The Interaction of Bacteria with Engineered Nanostructured Polymeric Materials: A Review*. The Scientific World Journal. Volume 2014, Article ID 410423, 18 pages, (2014).
- ASHORI, A. - *Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries*. Bioresource Technology, v. 99, n.11, p. 4661–4667, (2008).
- AYRILMIS, N.; KAYMARKCI, A.; GULEÇ, T. - *Potential use of decayed wood in production of wood plastic composite*. Industrial Crops and Products, v. 74, p. 279–284 (2015).
- AZEREDO, H. M. C. *Nanocomposites for food packaging applications*. Food Research International 42, p. 1240–1253, (2009).
- CHALOUPKA, K.; MALAM, Y.; SEIFALIAN, A. M. *Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications*. Trends in Biotechnology Vol.28 No.11, p. 580-588, (2010).
- CLSI. Clinical and laboratory Standards Institute. Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow acrobically, approved standard. 9 ed. Pennsylvania: Wayne, p. M07-A9, (2012).

- CONTRERAS, E. J.; RODRÍGUEZ, E. A. - *Nanostructured insulators – A review of nanotechnology concepts for outdoor ceramic insulators*. Ceramics International.(2017)
- CSOKA, L.; BOZANI, K. D.; NAGY, V.; DIMITRIJEVIC-BRANKOVIĆ, S. LUYT, A. S.; GROZDITS, G.; DJOKOVIĆ, V. *Viscoelastic properties and antimicrobial activity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles*. Carbohydrate Polymers 90, 1139–1146, (2012).
- DALLAS, P.; SHARMA, V. K.; ZBORIL, R. *Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives*. Advances in Colloid and Interface Science 166, p.119–135, (2011).
- DAVIM, J.P.; CHARITIDIS, A.C; eds. - *Nanocomposites: Materials, Manufacturing and Engineering*. Hawthorne-, NY, USA, (2013).
- DELOGU, F.; GORRASI, G.; SORRENTINO, A. *Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives*. Progress in Materials Science, 86, p. 75–126, (2017).
- ELFAKHRI, S. O. - *Antibacterial Activity of Novel Self-Disinfecting Surface Coatings*. A thesis submitted in partial fulfilment of the requirements of the Degree of Doctor of Philosophy. (2014).
- FARAHANI, M.R.M.; BANIKARIM, F. *Effect of nano zinc oxide on decay resistance of wood plastic composites*. BioResources, v. 8, n. 4, p. 5715-5720, 2013.
- FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; PINEDA, E. A. G. *Estudo do comportamento térmico e da morfologia de filmes de nanocompósitos de Pva/zno*. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR, (2009).
- FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. - *Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise*. Quim. Nova, Vol. 32, No. 7, p. 1860-1870, (2009).
- FERREIRA, T. P. M. *Obtenção e caracterização de revestimentos antimicrobianos de silicone com nanopartículas de prata (PDMS/AgNPs) para uso em embalagens ativas, utensílios e equipamentos via solution blow spraying – SBSp*. Dissertação (Mestrado em Ciencia e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB (2015).
- GORDON, O.; SLENTERS, T.V.; BRUNETTO, P.S.; VILLARUZ, A.E.; STURDEVANT, D. E.; OTTO, M.; LANDMANN, R.; FROMM, K. M. *Silver*

- Coordination Polymers for Prevention of Implant Infection: Thiol Interaction, Impact on Respiratory Chain Enzymes, and Hydroxyl Radical. Induction. Antimicrobial Agents And Chemotherapy*, Vol. 54, No. 10, p. 4208–4218, (2010).
- GORUP, L. F.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; CAMARGO, E. R. *Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method*. *Journal of Colloid and Interface Science* 360, p. 355–358, (2011).
- GRAINGER S.; BLUNT J. *Engineering coatings - design and application*. 2 Ed. Cambridge: Abington Publishing. 1998
- HAIPOUR, M. J.; FROMM, K.M.; ASHKARRAN, A. A.; ABERASTURI, D. J.; LARRAMENDI, I. R.; ROJO, T.; SERPOOSHAN, V.; PARAK, W. J.; MAHMOUDI, M. *Antibacterial properties of nanoparticles*. *Trends in Biotechnology*, Vol. 30, No.10, (2012).
- Hariprasad E.; Radhakrishnan, T. P. *In Situ Fabricated Polymer–Silver Nanocomposite Thin Film as an Inexpensive and Efficient Substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering*. *Langmuir*, 29, p.13050–13057, (2013).
- HUANG, H.; YUAN, Q.; YANG, X. *Preparation and characterization of metal–chitosan nanocomposites*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 39, p. 31–37, (2004).
- HUH, A. J.; KWON, Y. J. -“Nanoantibiotics”: *A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era*. *Journal of Controlled Release*, 156, p.128–145, (2011).
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. - *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações*. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 2, 281-288, (2005).
- KHAN, A.; EL-TONI, A. M.; ALROKAYAN, S.; ALSALHI, M.; ALHOSHAN, M.; ALDWAYYAN, A. S. *Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using poly-N-isopropylacrylamide/acrylic acid microgel particles*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 377, p. 356–360, (2011).
- KOMARNENI, S.; BRINO, M.; MARIANE, E. *Synthesis of ZnO with and without microwaves*. *Material Research Bulletin*, 35:1843, (2000).
- KRISHNAKUMAR, T.; JAYAPRAKASH, R.; PINNA, N.; SINGH, V.N.; MEHTA, B.R.; PHANI, A. R. *Microwave-assisted synthesis and characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures*. *Materials Letters* 63, p. 242–245, (2009).

- KÜNNIGER T.; GERECKE A. C.; ULRICH A.; HUCH A.; VONBANK R.; HEEB M.; WICHSER A.; HAAG R.; KUNZ P.; FALLER M. *Release and environmental impact of silver nanoparticles and conventional organic biocides from coated wooden façades*. Environ Pollut. Jan, 184:464-71, (2014)
- LAWRENCE, C. J. - *The mechanics of spin coating of polymer films*. Phys. Fluids, vol. 31, No. 10, (1988).
- LEE, P. C.; MEISEL, D. *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*. J. Phys. Chem., 86 (17), p. 3391–3395, (1982).
- MARAMBIO, C. J.; HOEK, E. M. V. - *A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment*. J Nanopart Res 12, p.1531–1551, (2010).
- MARAMBIO-JONES, C.; HOEK, E. M. V. *A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment*. J Nanopart Res 12:1531–1551, (2010).
- MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. *Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions*.- Journal of Applied Polymer Science, 113, 2322-2330, (2009).
- MORRELL, J.J.; STARK, N. M.; PENDLETON, D. E.; MCDONALD, A. G. *Durability of Wood-Plastic Composites*. 10th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites, (2009).
- MUASHER, M.; SAIN, M. *The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites*. Polymer Degradation and Stability 91, p. 1156 – 1165, (2006).
- NÉMETH, R.; BAK, M.; YIMMOU, B. M.; CSUPOR, K.; MOLNÁR, S.; CSÓKA, L. - *Nano-zink as an agent against wood destroying fungi*. Wood the Best Material for Mankind, pp. 59-63, (2013).
- NOLL, W. *Chemistry and Technology of Silicones*. Academic Press., Orlando, FL, (1978).
- OLIVEIRA, M. M. M.; BRUGNETRA, D. F.; PICCOLI, R. H. *Biofilmes microbianos na indústria de alimentos: uma revisão*. Rev. Inst. Adolfo Lutz (Impr.) vol.69, no.3, (2010).

- QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M. J. C.; KEYSON, D.; GAMA, L. *Obtenção do óxido de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 2 (2014) 106–111.
- RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A.; *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*.- Biotechnology Advances, 27(1), 76– 83, (2009).
- SEO, J.; LEE, L.P.; *Effects on wettability by surfactant accumulation/depletion in bulk polydimethylsiloxane (PDMS) - Sensors and Actuators, B 119, 192–198, (2006).*
- SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. *Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities*. Advances in Colloid and Interface Science, 145, p. 83–96, (2009).
- SINGH, R.; SHEDBALKAR, U. U.; WADHWANI, A. S.; CHOPADE, A. B. *Bacteriogenic silver nanoparticles: synthesis, mechanism, and applications*. Appl Microbiol Biotechnol 99:4579–4593, (2015).
- SIRELKHATIM, A.; MAHMUD, S.; SEENI, A.; KAUS, N H. M.; ANN, L. C.; BAKHORI, S. K. M.; HASAN, H.; MOHAMAD, D. *Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism*. Nano-Micro Lett. 7(3), p. 219–242, (2015).
- SONG, K.C.; LEE, S.M.; PARK, T.S.; LEE, B.S. *Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method*. Korean J. Chem. Eng., v.26(1), p.153-155, (2009).
- SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. - *A tecnologia da reciclagem de polímeros*. Quím. Nova vol.28 no.1 São Paulo Jan./Feb. (2005).
- TASCIOGLU, C.; YOSHIMURA, T.; TSUNODA, K. - *Biological performance of wood–plastic composites containing zinc borate: Laboratory and 3-year field test results*. Composites: Part B 51,p.185–190, (2013).
- ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.J.; MORKOÇ, H. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005).
- VANCE, M. E.; KUIKEN, T.; VEREJANO, E. P.; MCGINNIS, S. P.; HOHELLA, J.; REJESKI, D.; HULL, M. S. - *Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory*. Beilstein J Nanotechnol, v. 6, p.1769–1780, (2015).

- VERAS, T. N. *Desenvolvimento de composito a base de resina epoxi para aplicacao em dutos de petroleo utilizando Solution Blow Spinning como tecnica.* - 85f. Dissertação (Mestrado em Ciencia e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, (2015).
- VO, D.; LEE, S. C. *Silver deposited carboxymethyl chitosan-grafted magnetic nanoparticles as dual action deliverable antimicrobial materials.* Materials Science and Engineering: C, v.73, p. 544-551, (2017).
- WANG, D.; AN, J.; LUO, Q.; LI, X.; LI, M.; - *A Convenient Approach to Synthesize Stable Silver Nanoparticles and Silver/Polystyrene Nanocomposite Particles* - Journal of Applied Polymer Science, Vol. 110, 3038–3046, (2008).
- WILLIAMS, R.L.; DOHERETY, P.J.; VINCE, D.G.; GRASHOFF, G.J.; WILLIAMS, D.F.; *The biocompatibility of silver.*- Crit Rev Biocompat; 5,221, (1989).
- YAN, J.; ABDELGAWAD A. M.; EL-NAGGAR, M. E.; ORLANDO J. ROJAS, O. J. *Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized In-situ by solution spraying onto cellulose.* Carbohydrate Polymers, 147, p. 500–508, (2016).
- ZEYTUNCU, B.; MORCALI, M. H. *Fabrication and Characterization of Antibacterial Polyurethane Acrylate-based Materials.* Mat. Res., 18 (4), 867-872, (2015).
- ZHANG, L.; HUANG, H. *Structural transformation of ZnO nanostructures.* Applied Physics Letters, 90:023115, (2007).