

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
ANTIMICROBIANO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM TINTAS E
VERNIZES ACRÍLICOS À BASE D'ÁGUA**

Fabiana Sedina Antunes

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre - RS

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
ANTIMICROBIANO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM TINTAS E
VERNIZES ACRÍLICOS À BASE D'ÁGUA**

Fabiana Sedina Antunes

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2013

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Prof.^a Dr.^a. Vanusa Regina Lando

Prof. Dr. Leonardo Ladeira de Oliveira

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

*“Cada sonho que você deixa pra trás
é um pedaço do seu futuro que deixa
de existir.” **Steve Jobs***

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois Ele permitiu que eu chegasse até aqui. Deu-me o talento e a força para superar as dificuldades e vencer. Sem Ele nada seria possível.

Ao professor Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela orientação nas pesquisas, pelo apoio, pelos ensinamentos e pelos desafios de cada trabalho.

Ao professor Dr. Marcelo Giovanela, pela qualidade nas orientações, pelos seus ensinamentos, opiniões, amizade e pela oportunidade de utilizar as dependências da UCS para a execução do trabalho.

Às colegas Nicolle Dal Acqua e Roberta Motta Neves pelo suporte durante a execução do trabalho.

Aos professores componentes da banca examinadora.

Ao PPGEM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela estrutura fornecida.

À SUVINIL TINTAS, em especial aos funcionários Roberta Tavares, Henrique Tanaca e Ronaldo Carrasco, pela oportunidade cedida de suas dependências para a execução dos testes antimicrobianos deste estudo.

À TNS, pela colaboração e parceria, cedendo amostras, material técnico e compartilhando conhecimento.

Ao meu supervisor e amigo Rafael Allgayer Maciel e aos colegas da Marcopolo S.A. por contribuírem com sua experiência, respeito e amizade durante a realização do mestrado.

Aos meus pais, Jaime e Nara, pelo amor incondicional. Ao meu namorado, Daniel Reis, às minhas irmãs, Priscila, Marina e Giovana, aos meus familiares e aos amigos, pelo incentivo, compreensão e carinho.

Aos meus amigos distantes, mas mesmo assim sempre presentes, pelo carinho e apoio.

Deixo expresso meu agradecimento a todos que de alguma forma auxiliaram na elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	2
2.1	Objetivos Específicos.....	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	Nanociência e Nanotecnologia.....	3
3.2	Sistemas Coloidais, Estabilidade, Formas e Tamanhos das Nanopartículas.....	4
3.3	Nanopartículas de Prata.....	13
3.3.1	Atividade Antimicrobiana das Nanopartículas de Prata	13
3.3.2	Síntese, Formas e Tamanhos das Nanopartículas de Prata	13
3.4	Tintas	16
3.4.1	Composição das Tintas	16
3.4.1.1	Resina	17
3.4.1.2	Pigmentos.....	17
3.4.1.3	Aditivos.....	19
3.4.1.4	Solventes.....	19
3.5	Indústria de Tintas e Biocidas	19
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.1	MATERIAIS.....	21
4.2	MÉTODOS.....	21
4.2.1	Síntese e Caracterização das Nanopartículas de Prata	22
4.2.1.1	Síntese das Nanopartículas de Prata.....	22
4.2.1.2	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ...	23
4.2.1.3	Caraterização por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	24
4.2.1.4	Avaliação do Antibiograma nas NPs Ag.....	24
4.2.2	Impregnação das NPs Ag na Tinta	25

4.2.3	Avaliação das NPs Ag no Filme Curado	25
4.2.3.1	Medição da Espessura da Camada do Filme Curado	26
4.2.3.2	Intemperismo Acelerado Sob Radiação UV	27
4.2.3.3	Determinação do Brilho	27
4.2.3.4	Análise Espectrofotométrica da Cor	28
4.2.4	Avaliação da Atividade Antimicrobiana	29
4.2.4.1	Resistência a Bactérias Segundo a Norma JIS Z 2801:2000	30
4.2.4.2	Resistências a Fungos	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Síntese e Caracterização das NPs Ag	35
5.1.1	Espectroscopia UV-visível das Soluções Coloidais das NPs Ag	35
5.1.2	Análise das Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão(MET)	38
5.1.3	Avaliação da Atividade Antiicrobiana das NPs Ag	40
5.2	Avaliação das NPs Ag no Filme de Tinta Curado	41
5.2.1	Avaliação da Cor da Tinta após Adição das NPs Ag	41
5.2.2	Determinação da Espessura do Filme	44
5.2.3	Intemperismo Acelerado Sob Radiação UV	44
5.2.3.1	Avaliação da Variação do Brilho após Ensaio UV-B	44
5.2.3.2	Avaliação da Variação da Cor após Ensaio UV-B	46
5.3	Avaliação da Atividade Antimicrobiana	48
5.3.1	Resistência a Bactérias	48
5.3.2	Resistência a Fungos	51
6	CONCLUSÕES	55
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	56
8	REFERÊNCIAS	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Exemplos de dispositivos na escala de tamanho.....	4
Figura 3.2 - Diagrama de tamanho de partícula dispersa.	5
Figura 3.3 - Crescimento coloidal do monodisperso do modelo de La Mer	6
Figura 3.4 - Representação esquemática de duas partículas estabilizadas eletrostaticamente, onde íons são adsorvidos na superfície das partículas criando uma repulsão coulombiana, estabilizando as partículas, evitando sua aglomeração	7
Figura 3.5 - Esquema da estabilização estérica promovida por um polímero adsorvido na superfície de duas partículas em solução	8
Figura 3.6 - Esquema ilustrando a diferença entre os processos de fusão (A), em que duas partículas juntam-se gerando outra maior; e de coalescência (B), em que as duas partículas se encostam uma na outra	8
Figura 3.7 - Imagens de MET de: (a) nanoesferas de ouro, (b) nanobastões de ouro e (c) nanoprismas de prata, com as respectivas fotografias das dispersões onde as diferentes cores ocorrem em função (d) do aumento do diâmetro das nanoestruturas, (e) do aumento	9
Figura 3.8 - Representação da oscilação <i>plasmon</i> ressonante	10
Figura 3.9 - Representação esquemática da interação entre a radiação eletromagnética e a nanoesfera metálica.	10
Figura 3.10 - Espectros de absorção molecular na região do UV-vis de NPs Ag com diferentes morfologias e características espectrais, (a) esfera, (b) cubo, (c) tetraedro, (d) octaedro, (e) placa triangular e (f) disco	12
Figura 3.11 – (a) Célula <i>Escherichia coli</i> saudável, (b) Célula <i>Escherichia coli</i> tratada com Ag ⁺	13
Figura 3.12 - a) Gráficos típicos de espectroscopia ótica de NPs Ag com morfologias diferentes, relacionados com as imagens de MET presentes, sendo que, no segundo caso, a modificação de morfologia ocorre devido a um tratamento térmico; b) imagens das NPs Ag feitas com câmera eletrônica em campo escuro	15
Figura 3.13 - Soluções de nanocristais dispersos em micelas reversas e obtidas em diferentes concentrações de hidrazina.	15

Figura 3.14 – (a) Solução coloidal de NPs Ag utilizando borohidreto de sódio como agente redutor, (b) Espectro de UV-Vis da solução coloidal de prata	16
Figura 3.15 – Esquematização da composição da tinta	16
Figura 4.1- Fluxograma da metodologia aplicada no procedimento experimental. ...	22
Figura 4.2 – Disposição das amostras na câmara de ensaio de UV.	27
Figura 4.3– Ângulos de medição do brilho	28
Figura 4.4 - Espaço de cor CIELAB (L*a*b*).....	29
Figura 4.5 – Papel cartão com duas demãos de tinta aplicada.....	31
Figura 4.6 – (a) Espalhamento do inóculo no papel cartão, (b) Papel cartão coberto com papel celofane.....	32
Figura 4.7 – Lavagem do inóculo com caldo SCDLP.....	33
Figura 4.8– Caldo enxaguado na placa de petri.....	33
Figura 5.1 – Imagem das NPs Ag com 18 ppm e 1000 ppm de concentração.....	35
Figura 5.2 - Espectro de UV-visível das NPs Ag de 18 ppm e de 10 ppm (1000 ppm diluída 100x).	36
Figura 5.3 - Espectros de UV-visível das NPs Ag de 1000 ppm diluídas e NPs Ag 18 ppm.....	37
Figura 5.4 – Variação da absorvância em função da concentração das soluções NPs Ag 1000ppm diluídas.	38
Figura 5.5 – (a) Imagem de MET com resolução de 80 kV e magnificação de 300.000 das NPs Ag 18 ppm. (b) Imagem de MET com resolução de 80 kV e magnificação de 300.000 das NPs Ag 1000 ppm.....	39
Figura 5.6 - Histograma de distribuição do tamanho das NPs Ag 18ppm obtidas a partir da imagem de MET.	39
Figura 5.7 - Histograma de distribuição do tamanho das NPs Ag 1000ppm obtidas a partir da imagem de MET.	40
Figura 5.8 – Teste de difusão no meio Mueller- Hinton utilizando cepas de <i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922).....	41
Figura 5.9 – Teste de difusão no meio Mueller- Hinton utilizando cepas <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923).....	41
Figura 5.10 – Filme curado branco, tinta 3,6 ppm e tinta 30 ppm aplicados sobre painéis de alumínio.....	42
Figura 5.11 - Resultados da análise de cor após adição das NPs Ag: medida média de a * e b *	43

Figura 5.12 – (a) Análise de cor medida média de L *, (b) Resultados médios da diferença de cor ΔE	43
Figura 5.13 - Aspectos dos painéis do (a) Branco tinta, (b)tinta 3,6ppm e (c) tinta 30ppm após o ensaio de intemperismo acelerado.	44
Figura 5.14 - Medidas de brilho do branco tinta após 500 h de exposição ao intemperismo acelerado.....	45
Figura 5.15 - Medidas de brilho da tinta 3,6ppm após 500 h de exposição ao intemperismo acelerado.....	45
Figura 5.16 - Medidas de brilho da tinta 30ppm após 500 horas de exposição ao intemperismo acelerado.....	46
Figura 5.17 - Resultados da análise de cor antes e após 500 horas de UVB: medida média de a * e b *.	47
Figura 5.18– (a) Análise de cor medida média de L *, (b) Resultados médios da diferença de cor ΔE	47
Figura 5.19 – Imagem dos resultados com crescimento de bactérias.....	51
Figura 5.20 – Imagem dos resultados sem crescimento de bactérias.....	51
Figura 5.21 – Resultado do teste da resistência ao fungo <i>Alternaria alternata</i> da: (a) tinta com 30 ppm NPs Ag após 7 dias, (b) tinta com 30 ppm NPs Ag após 14 dias, (c) branco tinta após 7 dias e (d) branco tinta após 14 dias.....	52
Figura 5.22 – Resultado do teste da resistência ao fungo <i>Aspergillus niger</i> da: a) tinta com 30 ppm NPs Ag após 7 dias, (b) tinta com 30 ppm NPs Ag após 14 dias, (c) branco tinta após 7 dias e (d) branco tinta após 14 dias.....	53
Figura 5.23 - Resultado teste da resistência ao fungo <i>Alternaria alternata</i> do: a) verniz com 30 ppm NPs Ag após 7 dias, (b) verniz com 30 ppm NPs Ag após 14 dias, (c) branco verniz após 7 dias e (d) branco verniz após 14 dias	53
Figura 5.24 - Resultado teste da resistência ao fungo <i>Aspergillus niger</i> do: a) Verniz com 30 ppm NPs Ag após 7 dias, (b) verniz com 30 ppm NPs Ag após 14 dias, (c) branco verniz após 7 dias e (d) branco verniz após 14 dias.....	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Características para o crescimento de micro-organismos.....	20
Tabela 4.1 - Materiais utilizados neste trabalho, função e fornecedor.	21
Tabela 4.2 - Propriedades da tinta acrílica à base d'água utilizada nos testes antimicrobianos.....	25
Tabela 4.3 - Propriedades do verniz à base d'água utilizadas nos testes antimicrobianos.....	25
Tabela 4.4 – Composição dos corpos-de-prova para os testes no filme curado.	26
Tabela 4.5 – Composição das amostras para os testes microbiológicos.	30
Tabela 5.1 – Resultados das médias dos desvios da cor com adição das NPs Ag. .	42
Tabela 5.2 - Resultados das médias dos desvios da cor após 500 h de exposição ao UVB.	47
Tabela 5.3 – Atividade antimicrobiana da tinta 3,6 ppm e verniz 3,6 ppm contra crescimento das bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	49
Tabela 5.4 - Atividade antimicrobiana da tinta 30 ppm e verniz 30 ppm contra crescimento das bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	49
Tabela 5.5 - Atividade antimicrobiana da tinta 100 ppm e verniz 100 ppm contra crescimento das bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	50
Tabela 5.6– Resultados das atividades antimicrobianas e porcentagem de redução de bactérias.	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATCC - American Type Culture Collection

ASTM - American Society for Testing and Materials

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Abs - Absorvância

CIE - Comissão Internacional de Iluminação

KU - Unidade Krebs

kV - Kilovolt

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

NaBH₄ - Boroidreto de sódio

Na₃C₆H₅O₇ - Citrato trissódico dihidrado

NP - Nanopartícula

NPs - Nanopartículas

NPs Ag - Nanopartículas de Prata

PG - Peptidoglicano

pH - Potencial hidrogênioônico

SCDLP - Soya Casein Digest Lecithin Polysorbate Broth

TSB - Triptona Soja Caldo

UB – Unidades de Brilho

UFC - Unidades Formadoras de Colônia

UR - Umidade Relativa

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

RESUMO

Percebe-se um interesse da indústria de fabricação de tintas na utilização de nanopartículas de prata devido às suas propriedades antimicrobianas. Neste trabalho, objetivou-se sintetizar e caracterizar soluções coloidais de nanopartículas de prata para ser um potencial aditivo antimicrobiano em tintas acrílicas à base d'água. No processo experimental, as nanopartículas de prata foram preparadas pela redução de íons de prata por boroidreto de sódio e estabilizada, utilizando citrato trissódico dihidrato. As caracterizações das nanopartículas de prata foram realizadas por espectroscopia de UV-Visível, microscopia eletrônica de transmissão e antibiograma contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Os espectros de UV-vis foram muito similares para as NPs Ag 18 ppm e para as NPs Ag 1000 ppm com os espectros de absorção na região de 400nm, que indica a presença de NPs Ag com forma esférica. Pela microscopia eletrônica de transmissão confirmou-se a presença das NPs Ag na forma esférica e observou-se a diferença de tamanho de partículas, sendo que para as NPs Ag a média foi de 7,32 nm e para NPs Ag 1000 ppm foi de 15,2 nm. O antibiograma demonstrou que as NPs Ag 18 ppm e de 1000 ppm apresentam atividade antibacteriana contra a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* e contra a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus*. No filme de tinta aplicado, avaliou-se a diferença de cor da tinta branca após a adição das NPs Ag, utilizando um espectrofotômetro e a perda de brilho após o ensaio de intemperismo acelerado sob radiação UV-B. Foi verificado que as NPs Ag não têm efeito sobre a perda de brilho do filme de tinta, porém induzem ao amarelamento do mesmo. Os resultados foram positivos para o ensaio de resistência a bactérias conforme a norma JIS Z 2801:2000 somente para as amostras de tinta acrílica à base d'água e verniz acrílico à base d'água com 100 ppm de NPs Ag. Para as amostras de tintas e vernizes com 3,6 ppm e 30 ppm de NPs Ag não houve efeito inibitório. Para o ensaio de resistência a fungos, segundo a norma ABNT NBR 14941, as tintas não apresentaram efeito inibitório satisfatório.

Palavras-chave: Nanotecnologia, Nanopartículas de prata, tinta acrílica à base d'água.

ABSTRACT

There is a particular interest of the paint manufacturing industry by using silver nanoparticles due its antimicrobial properties. This study has as objective to synthesize and characterize silver nanoparticles colloidal solutions as a potential antimicrobial additive in water-based acrylic paints. In the experimental process, the silver nanoparticles were prepared by reduction the silver ions by sodium borohydride and used trisodium citrate dihydrate as stabilizing agent. The characterizations of the silver nanoparticles were realized by spectroscopy in the infrared region, transmission electronic microscopy and Gram positive and Gram negative antibiograms. The UV-vis results were similar for the NPs Ag 18 ppm and NPs Ag 1000 ppm samples with the absorption spectra in the range of 400nm, which indicates the presence of de NPs Ag in a spherical format. By the transmission electron microscopy it was noted the presence of NPs Ag in a spherical format and differences in the particles sizes for NPs Ag (media of 7.32 nm) and for NPs Ag 1000 ppm (media of 15.2 nm) samples. The antibiogram test demonstrates that the 18 ppm and the 1000 ppm NPs Ag showed antibacterial activity against the Gram negative bacterium *Escherichia coli* and against the Gram positive bacteria *Staphylococcus aureus*. In the paint film, it was avaluated the difference of the white color after the incorporation of the NPs Ag using a spectrophotometer and the brightness lost after the UV-B accelerated weathering testing. It was noted that the NPs Ag had no effect in the brightness lost of the paint film; however inducing to the yellowing of the same. The results were positive for the bacterial resistances according to JIS Z 2801:2000 only for the water-based acrylic paints and varnish containing 100 ppm of NPs Ag. For the samples with 3,6 ppm and 30ppm it was not noted an inhibitory effect. Finally, for the fungal resistance according to ABNT NBR 14941 the paints do not showed satisfactory inhibitory effect.

Key-words: nanotecnology, silver nanoparticles, water-based acrylic paints.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais nanoestruturados está cada vez mais difundida na indústria brasileira. Percebe-se um grande interesse na utilização de NPs Ag devido às suas propriedades notáveis, boa condutividade, efeito catalítico, alta área superficial e atividade antimicrobiana, sendo que a propriedade antimicrobiana é requerida na indústria de fabricação de tintas.

As maiores quantidades de tintas antimicrobianas são consumidas na indústria da construção civil, principalmente para produzir tintas de interior e exterior, que são formuladas para prover proteção contra o crescimento de bolores e mofo. Porém, atualmente o consumo de tintas com propriedades antimicrobianas está crescendo em outros ramos, que incluem hospitais, asilos, creches, aplicações médicas, indústrias alimentícias e farmacêuticas, entre outros (DAVIDSON *et al.*, 2007).

As soluções coloidais de NPs Ag têm um crescente interesse devido às suas propriedades antimicrobianas, com aplicações de grandes dimensões, incluindo Farmacologia, Medicina e Veterinária, purificação de água, indústria de alimentos e química (PETICA *et al.*, 2008).

Hoje em dia, a indústria está procurando novos produtos para competir no mercado. No entanto, as NPs Ag disponíveis na indústria são caras e limitadas. Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de processos de baixo custo para a produção de NPs Ag que serão utilizadas na formulação de novos tipos de materiais bactericidas (PINTO *et al.*, 2010 e KIM *et al.*, 2007).

A utilização das NPs Ag com a função antimicrobiana nas tintas pode apresentar alguns efeitos indesejados, incluindo descoloração do filme de tinta, perda do brilho e baixa estabilidade (DAVIDSON *et al.*, 2007).

As características de NPs Ag começam a ser definidas a partir do processo de sua síntese. O controle da relação entre os parâmetros de processo e características como morfologia, área superficial e eficiência na ação antimicrobiana permitem a otimização do processo de síntese e seu ajuste na obtenção de propriedades de interesse para sua aplicação como aditivo bactericida em tintas e vernizes acrílicos. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

Neste trabalho, objetivou-se produzir e caracterizar NPs Ag, e posteriormente impregná-las em tinta imobiliária acrílica e verniz acrílico à base d'água, a fim de avaliar seu uso como agente bactericida.

2.1 Objetivos Específicos

Para a obtenção do objetivo proposto, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a produção de NPs Ag pelo o método de redução química utilizando agente de redução e estabilização;

- Caracterizar as NPs Ag obtidas quanto à morfologia e tamanho de partícula;

- Avaliar possíveis efeitos negativos no filme de tinta acrílica à base d'água, como favorecimento ao amarelamento e queda do brilho, pelo uso de NPs Ag como aditivo;

- Analisar a eficiência antimicrobiana da tinta acrílica à base d'água e verniz à base d'água aditivada com NPs Ag de acordo com a norma JIZ Z 2801: 2000 e norma ABNT NBR 14941.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanociência e Nanotecnologia

Nos últimos 30 anos, com o crescente uso dos microscópios eletrônicos, avanços significativos foram obtidos no ramo da Ciência, hoje conhecido como Nanociência. A Nanociência é definida como a ciência que estuda os fenômenos científicos que ocorrem na escala de tamanhos nanométrica e trata de um grande número de questões importantes com potencial para novas aplicações tecnológicas. Quando o foco se move a partir da ciência básica para as aplicações, o termo Nanotecnologia é mais comumente utilizado. A Nanotecnologia é uma ciência que tem habilidade de criar, controlar e manipular objetos na escala 0,1 nm a 100 nm, com a finalidade de produzir novos materiais que possuam propriedades específicas e controláveis.

Uma das grandes descobertas da Nanotecnologia foi o fato de que, em função do tamanho de partícula, um mesmo material pode apresentar características físicas e químicas diferentes. Esse fato nos leva a perceber que, para ter-se propriedades diferentes, não se deve aproveitar unicamente diferentes materiais, mas também, a partir de um único material, modular suas propriedades de acordo com seu tamanho e forma. A Figura 3.1 apresenta uma representação esquemática das diferenças entre escalas de tamanhos de diferentes objetos cotidianos (ALIVISATOS, 1997).

Segundo Peter Day, a Nanociência é *“a Ciência que manipula a matéria na escala entre 0,1 e 100 nm, utilizando-se de princípios da física, química e da biotecnologia, com o intuito de: i) sintetizar novos materiais que possuam novas propriedades; ii) modificar e manipular superfícies, e iii) elaborar microestruturas em duas ou mesmo três dimensões, visando a uma determinada aplicação”* (ALIVISATOS, 1997).

Assim, torna-se cada vez maior o potencial de fabricar materiais com propriedades bem definidas e pré-estabelecidas, e que não são encontradas em materiais convencionais, como, por exemplo, a propriedade de alta relação superfície/volume dos sistemas nanoestruturados. Entender o comportamento único desses sistemas constitui um grande desafio para a Ciência fundamental e um enorme potencial para a Nanotecnologia.

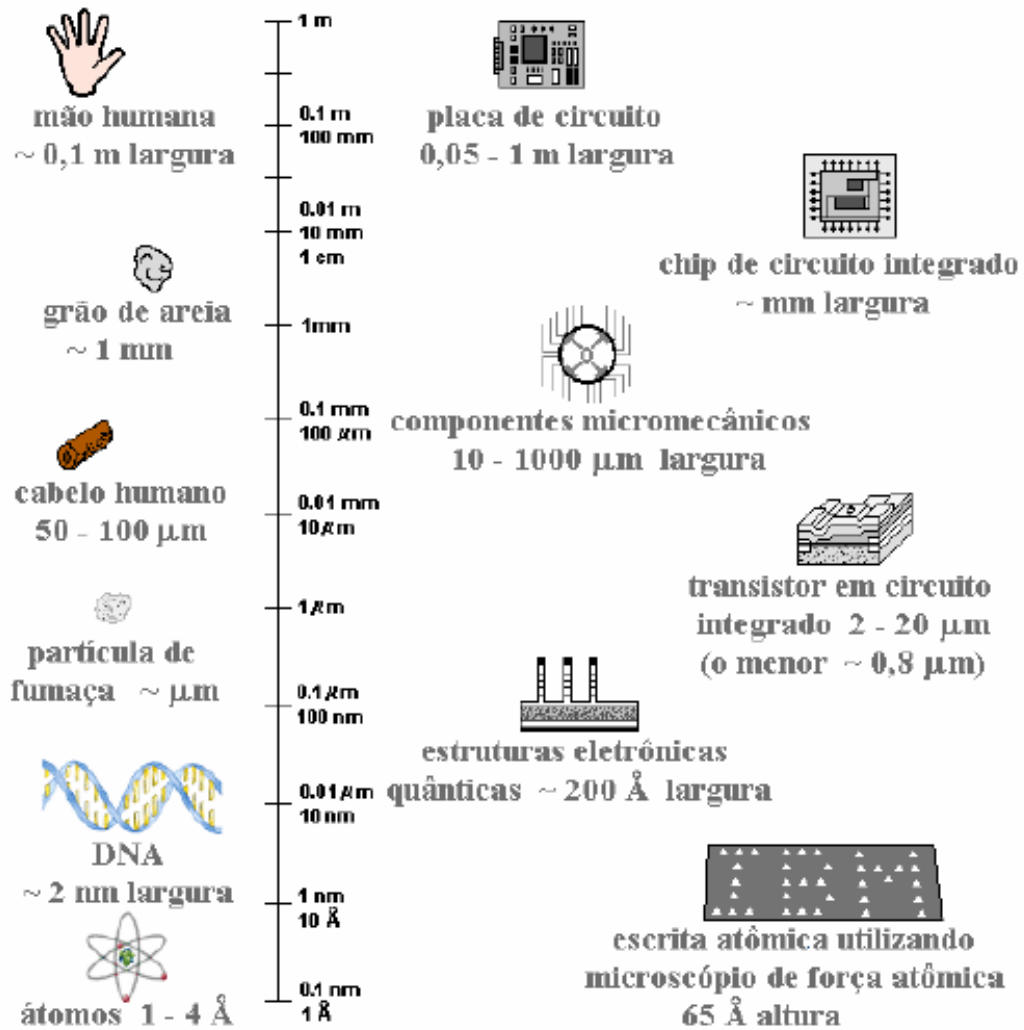


Figura 3.1 - Exemplos de dispositivos na escala de tamanho. (DAY, 1996)

3.2 Sistemas Coloidais, Estabilidade, Formas e Tamanhos das Nanopartículas

O objeto de estudo da Ciência dos coloides cobre uma extensa gama de diferentes materiais, sendo que tais sistemas possuem em comum suas unidades constituintes: pequenos objetos que apresentam pelo menos uma dimensão característica na ordem de 10 nm a 10 μm , (Figura 3.2), dispersos homogeneamente em um meio contínuo, que pode ser um gás, um líquido ou mesmo um sólido.

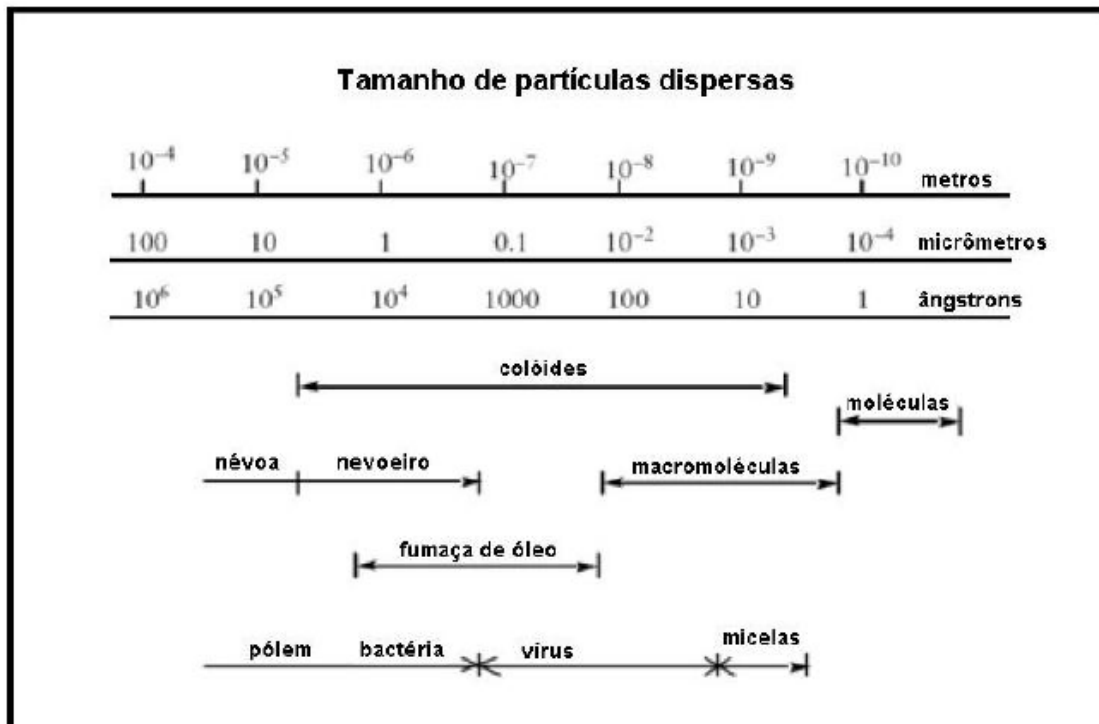


Figura 3.2 - Diagrama de tamanho de partícula dispersa.

As partículas do sistema coloidal têm comprimento próximo ao da onda de luz visível, por isso provocam espalhamento de luz. Se o tamanho das partículas é maior que o comprimento de onda, a luz não se separa e todos os comprimentos de onda são dispersos (PAIS, 1982).

As nanopartículas metálicas podem ser preparadas por diversos métodos, sendo que sua estabilidade, tamanhos e propriedades dependem do método de síntese. Dentre os métodos de síntese, a coloidal é a mais explorada, pois viabiliza uma maior possibilidade de aplicações.

Os principais métodos de síntese de nanopartículas são divididos em métodos físicos e métodos químicos. O método de redução química é um dos mais utilizados, devido à sua simplicidade. Ele se baseia na formação de átomos do metal, que é realizada pela redução do precursor metálico, utilizando um agente químico redutor em solução. Os átomos do metal recém-formados podem então passar por processos básicos de nucleação seguidos de crescimento lento, levando à formação das nanopartículas.

A Figura 3.3 apresenta em um gráfico o processo de nucleação e crescimento (LA MER, 1950).

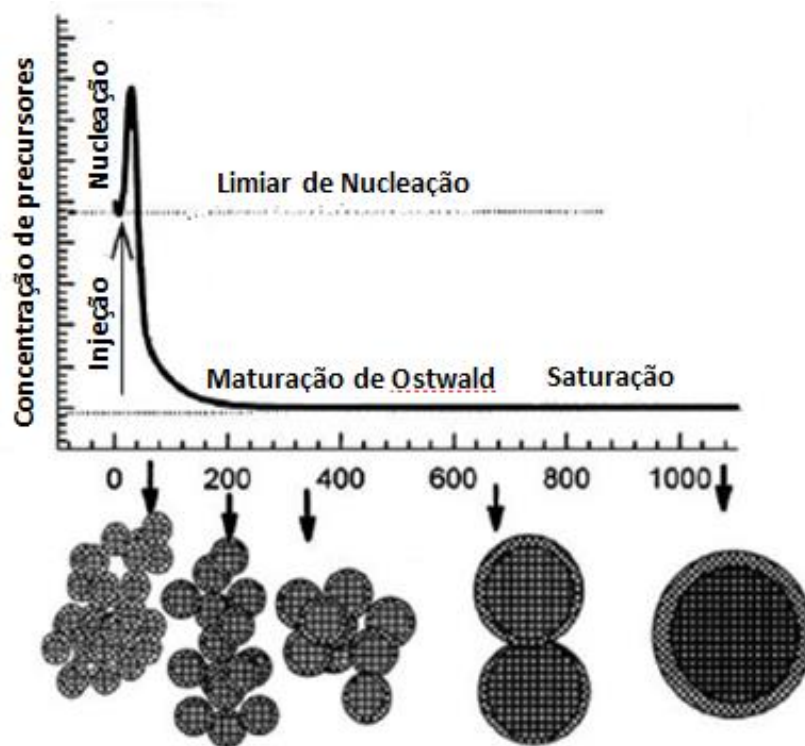


Figura 3.3 - Crescimento coloidal do monodisperso do modelo de La Mer (MURRAY, 2000)

A seguir descreve-se o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas.

- Nucleação: ocorre porque a solução supersaturada é termodinamicamente instável. Para o processo de nucleação ocorrer, a solução deve ser supersaturada, a fim de gerar um tamanho extremamente pequeno de partícula única (LA MER, 1950).

- Crescimento: após os núcleos serem formados a partir da solução, eles crescem através da deposição das espécies solúveis na superfície sólida. Quando a concentração cai abaixo do nível crítico, as partículas continuam a crescer pelo processo de adição molecular até que a concentração de equilíbrio das espécies seja atingida. Um fator diferencial que deve ser considerado é o crescimento das partículas por agregação com outras partículas. Esse crescimento acontece pela combinação de partículas estáveis com pequenos núcleos instáveis.

Devido às NPs serem pequenas e termodinamicamente instáveis, é necessário estabilizá-las, por adição de reagentes protetores à superfície da partícula ou com uma matriz polimérica. A escolha adequada do material de proteção também pode fornecer uma barreira para neutralizar a atração entre as NPs, devido à interação das forças de van der Waals (FONSECA, 2005).

Um importante fator ao sintetizar NPs é sua estabilização. Todos os esforços de controle de forma e tamanho são inúteis se no final as NPs se aglomeram. Assim, faz-se necessária a utilização de um agente estabilizante durante ou logo após a síntese das NPs. O principal tipo de estabilização utilizada são espécies carregadas adsorvidas na superfície das partículas. A estabilização eletrostática ocorre através de ânions, cátions ou espécies carregadas adsorvidas na superfície. Já a estérica ocorre através do uso de grupos volumosos (AIKEN, 1999).

A estabilização eletrostática acontece pela adsorção de compostos carregados de contra íons, gerando uma dupla camada elétrica na superfície da partícula, conforme Figura 3.4. Quando o potencial elétrico associado à dupla camada é grande o suficiente, a aglomeração das NPs é impedida por interações coulombianas.

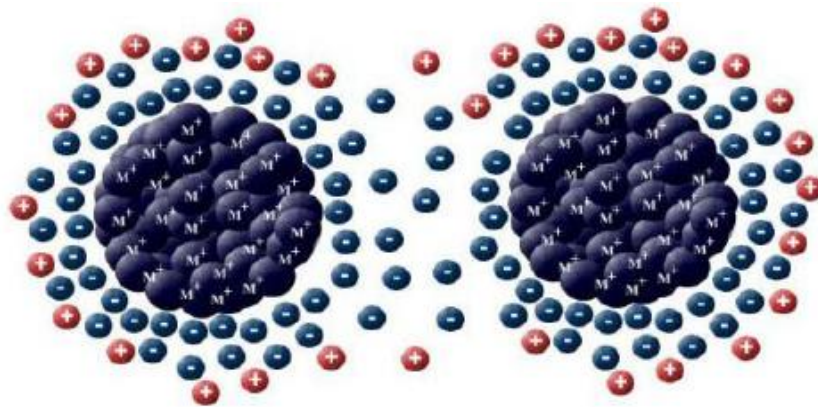


Figura 3.4 - Representação esquemática de duas partículas estabilizadas eletrostaticamente, onde íons são adsorvidos na superfície das partículas criando uma repulsão coulombiana, estabilizando as partículas, evitando sua aglomeração (FONCESA, 2005).

A estabilização estérica é garantida por meio de moléculas volumosas (polímeros e surfactantes) e ocorre pelo fato de as espécies se adsorverem na superfície da partícula, promovendo uma camada protetora, conforme Figura 3.5.

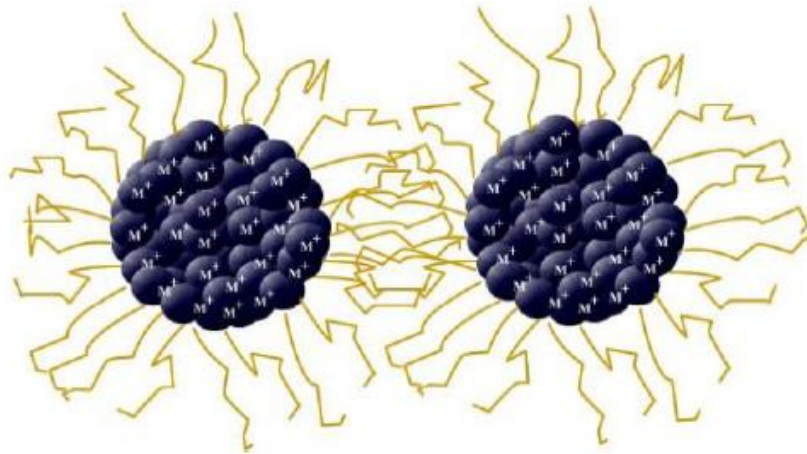


Figura 3.5 - Esquema da estabilização estérica promovida por um polímero adsorvido na superfície de duas partículas em solução (FONCESA, 2005).

O procedimento mais apropriado convincente para se obter nanopartículas de ouro através da formação de soluções coloidais foi estudado por Michael Faraday em meados do século XIX. Esse método consiste na redução química do íon $[AuCl_4]^-$ pelo citrato de sódio (KLABUNDE, 2001), onde ocorre estabilização eletrostática das NPs como pode ser observado na Figura 3.6.

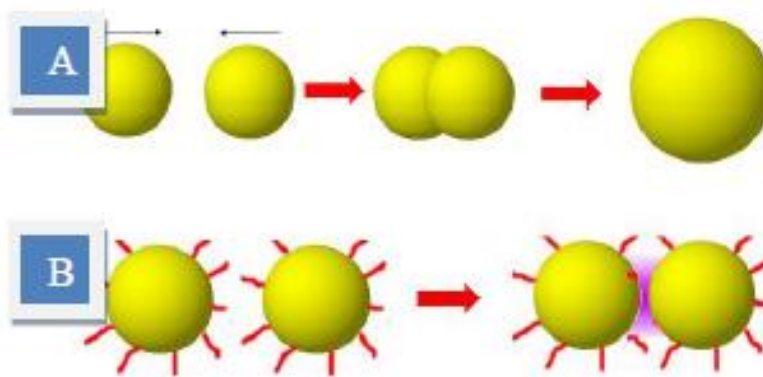


Figura 3.6 - Esquema ilustrando a diferença entre os processos de fusão (A), em que duas partículas juntam-se gerando outra maior; e de coalescência (B), em que as duas partículas se encostam uma na outra (BONIFÁCIO, 2006).

Quando os íons metálicos são reduzidos, devido às suas dimensões nanométricas, os efeitos quânticos são pronunciados e se refletem macroscopicamente, sendo que um dos efeitos é o surgimento de intensa cor nas emulsões formadas com a dependência direta do tamanho e morfologia das partículas, como ilustrado na Figura 3.7. Essa cor é devida a efeito *plasmon* ressonante.

A banda *plasmon* é decorrente da alta razão superfície/volume das NPs e ocorre devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução em resposta à excitação óptica promovida pela aplicação de um campo eletromagnético externo (Figura 3.8), onde tem-se uma representação da oscilação *plasmon* para uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à nanopartícula.

O campo elétrico da radiação incidente induz à formação de um dipolo na NP, e uma força de restauração na NP tenta compensar essa formação do dipolo, resultando numa ressonância em um comprimento de onda (λ) único. O comprimento de onda de oscilação na absorção *plasmon* depende de um grande número de fatores, entre eles o tamanho médio, a forma e o meio em que as NPs se encontram. Sendo assim, a espectroscopia UV-Vis tornou-se uma maneira rápida de se sondar qualitativamente a ocorrência, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das NPs metálicas através dos valores de máximo e de largura à meia altura da banda *plasmon* (HAO *et al.*, 2004).

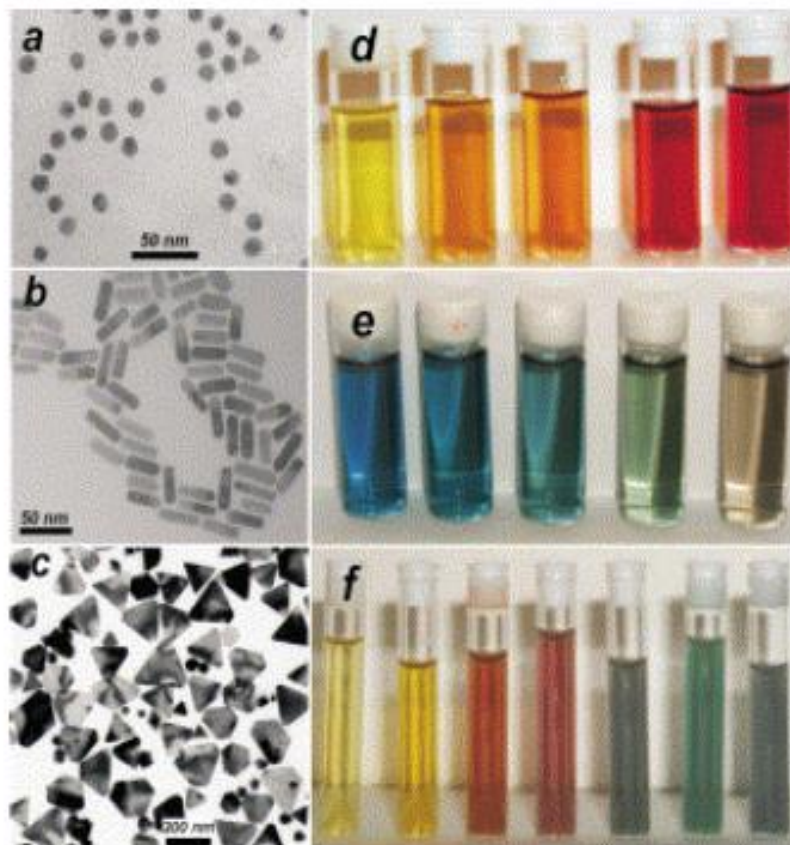


Figura 3.7 - Imagens de MET de: (a) nanoesferas de ouro, (b) nanobastões de ouro e (c) nanoprismas de prata, com as respectivas fotografias das dispersões onde as diferentes cores ocorrem em função (d) do aumento do diâmetro das nanoestruturas, (e) do aumento (STUART *et al.*, 2009).

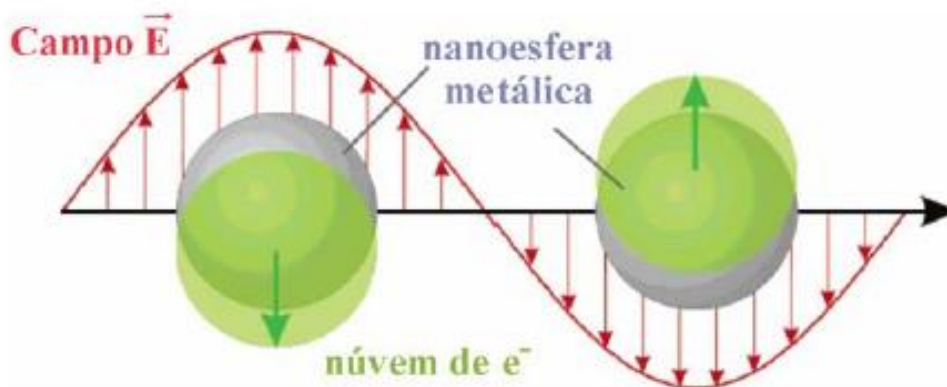


Figura 3.8 - Representação da oscilação *plasmon* ressonante (KELLY *et al.*, 2003).

No caso do ouro, dependendo do tamanho médio das partículas, o máximo de absorção da banda *plasmon* pode ocorrer em toda a região do espectro visível. Para NPs Ag, pode-se obter *plasmons* cujo máximo varia de 400 a 670 nm. Para amostras nanométricas não-esféricas, a anisotropia de forma pode levar à ocorrência de mais de uma oscilação *plasmon* (devido a ressonâncias latitudinais e longitudinais em nanobastões, por exemplo). A Figura 3.9 apresenta esquematicamente a formação do dipolo induzido pela radiação incidente para o caso de NPs esféricas e em forma de bastão, juntamente com exemplos de espectros de absorção resultantes de amostras com esses formatos (HAO *et al.*, 2004).

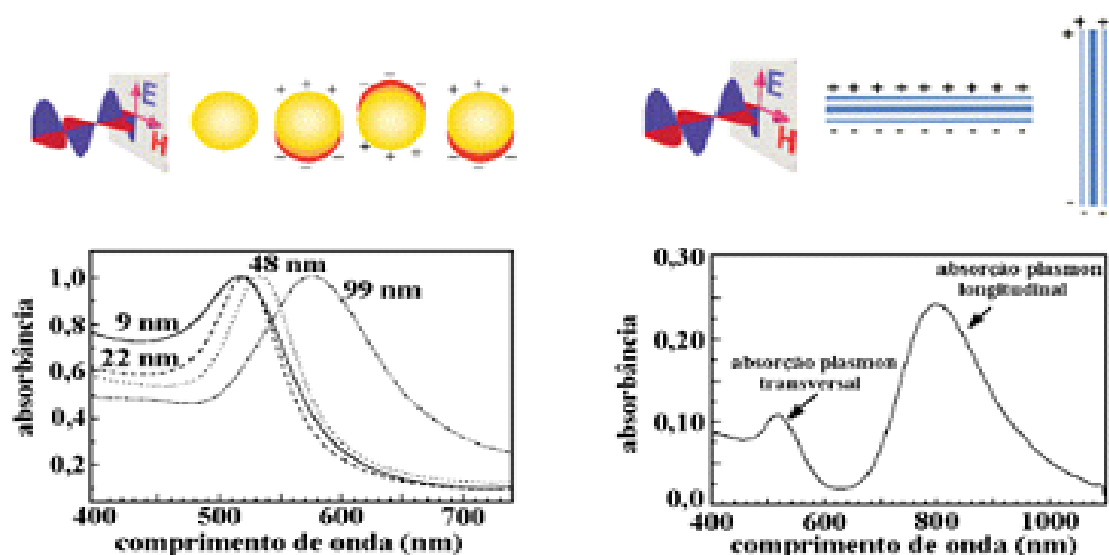


Figura 3.9 - Representação esquemática da interação entre a radiação eletromagnética e a nanoesfera metálica. Um dipolo induzido e oscilante é gerado pelo campo elétrico da luz. E representação das oscilações transversais e longitudinais dos elétrons nos nanobastões, juntamente com os exemplos dos espectros de absorção para cada caso (HAO *et al.*, 2004).

Todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, catalíticas entre outras), da forma pela qual se conhece, manifestam-se a partir de um determinado tamanho chamado de crítico e são dependentes desse tamanho. Quando as partículas desse material estão abaixo do tamanho crítico, essa propriedade se torna diferenciada. O tamanho crítico é diferente para cada propriedade de um mesmo material (por exemplo, o tamanho crítico para uma propriedade elétrica de um determinado material pode ser 70nm, enquanto que para a propriedade óptica pode ser 30nm). O tamanho crítico de cada propriedade é diferente para cada material. Além disso, quando o tamanho está abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da sua morfologia.

Então, as propriedades dos materiais nanométricos são dependentes do tamanho e morfologia das suas partículas, podendo assim melhorar as propriedades das matérias, moldando apenas os tamanhos e as morfologias das suas partículas sem alterar sua composição química e estrutura tridimensional.

Pode-se, então, definir nanomateriais como materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrico, abaixo do tamanho crítico, capaz de alterar alguma de suas propriedades.

Por quase 100 anos, é conhecido que a forma de um nanocristal afeta sua interação com a luz. A Figura 3.10 mostra como a forma das partículas pode afetar a absorção e dispersão da luz. Uma série de espectros foi obtida utilizando a teoria de Mie (XIA, 2009).

As soluções coloidais de NPs Ag, devido à alta relação área por volume, revelam uma excelente propriedade antimicrobiana. A Medicina tem demonstrado que a prata aniquila mais de 650 organismos patogênicos e não cria resistência. Tais características, associadas ao baixo custo de produção, tornam as NPs Ag eficazes contra micro-organismos nocivos (PETICA *et al.*, 2008 e BREGGIN *et al.*, 2009).

A prata coloidal apresenta ação contra bactérias Gram-positivas como *Staphylococcus aureus* e Gram-negativas como *Escherichia coli*. Em 1993, o cientista suíço Karl Wihelm von Naegelis quantificou pela primeira vez o efeito bactericida dos íons de prata contra células eucarióticas e procarióticas de algas (SONAI, 2008).

De acordo com a sua estrutura, os componentes e funções, a parede celular de bactérias pode ser dividida em duas categorias principais: Gram-positivas e Gram-negativas. A parede de bactérias Gram-positivas contém uma camada espessa em múltiplas camadas constituída principalmente de peptidoglicano (PG), que está ligado a ácidos teicóicos que são únicos para a parede celular de bactérias Gram-positivas. Em contrapartida, as paredes celulares Gram-negativas são mais complexas, tanto estruturalmente quanto quimicamente. Mais especificamente, nessas bactérias, a parede extrema da célula compreende uma camada fina e contém uma membrana de PG, que cobre a superfície da membrana celular (HAJIPOUR *et al.*, 2012).

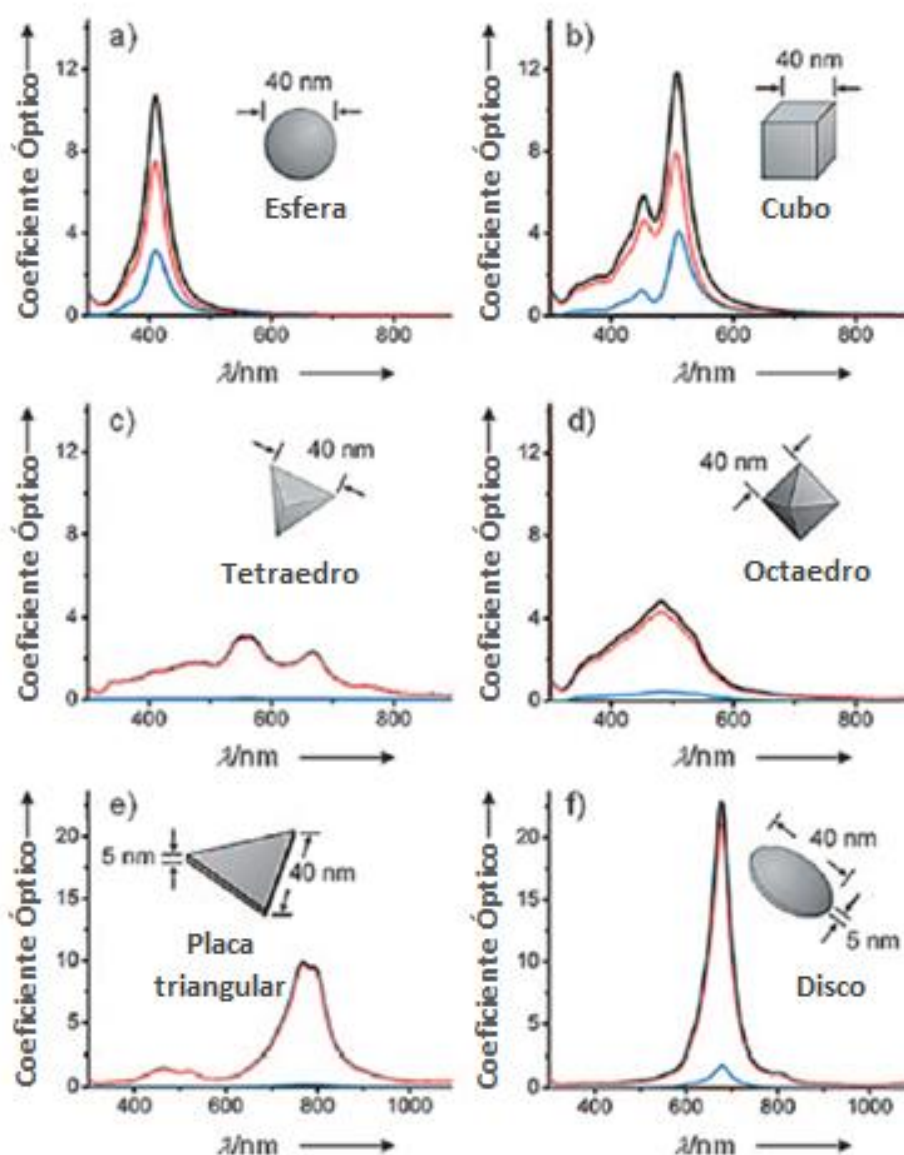


Figura 3.10 - Espectros de absorção molecular na região do UV-vis de NPs Ag com diferentes morfologias e características espectrais, (a) esfera, (b) cubo, (c) tetraedro, (d) octaedro, (e) placa triangular e (f) disco (XIA, 2009).

3.3 Nanopartículas de Prata

3.3.1 Atividade Antimicrobiana das Nanopartículas de Prata

As NPs Ag com dimensões de 1 a 100 nm, quando entram em contato com bactérias, alojam-se nas membranas e no interior das células bacterianas, pois as NPs Ag têm grande afinidade por grupos que têm os elementos químicos fósforo e enxofre. Assim, quando as NPs Ag entram em contato com a membrana dessas células, causam primeiramente danos no processo de respiração celular e permeabilidade. Já no interior das membranas, as NPs Ag ligam-se com o enxofre e fósforo no DNA, impedindo a divisão celular, levando a uma morte celular (LEVIN *et al.*, 2009; MORONES *et al.*, 2005).

A Figura 3.11 mostra uma célula de *Escherichia coli* saudável (Figura 3.11a) e uma célula *Escherichia coli* após o tratamento com excesso de íons de prata (Figura 3.11b). Pode-se observar que somente a superfície da célula contendo grupo sulfridril foi afetada pelos íons de prata (LEVIN *et al.*, 2009).

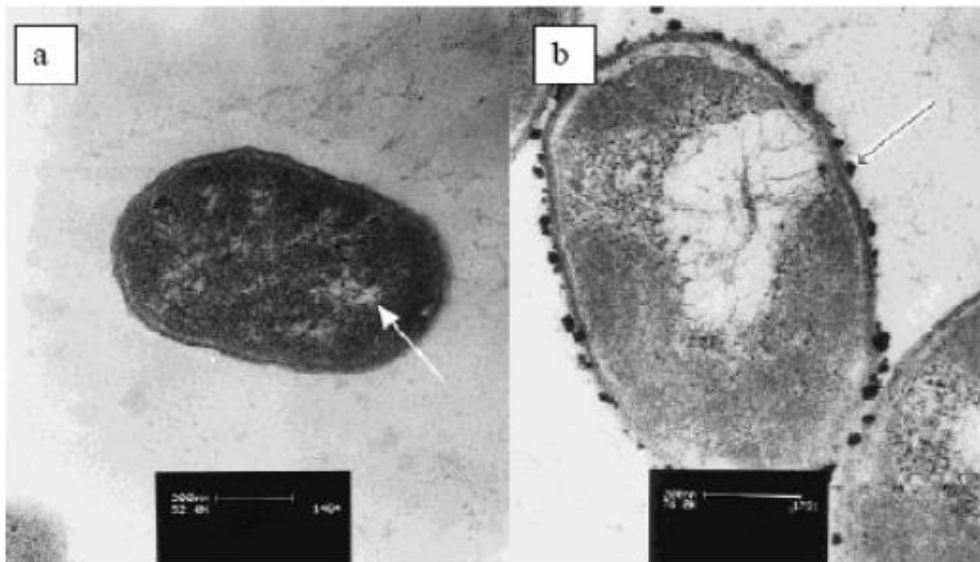


Figura 3.11 – (a) Célula *Escherichia coli* saudável, (b) Célula *Escherichia coli* tratada com Ag⁺. (FENG *et al.*, 2000).

3.3.2 Síntese, Formas e Tamanhos das Nanopartículas de Prata

Existem vários métodos de síntese conhecidos para a obtenção de materiais em escala manométrica, sendo os métodos químicos os mais utilizados, e são baseados

em reações realizadas em solução, levando à formação de coloides, em que as NPs ficam dispersas em um solvente adequado (MURRAY, 2000).

Os principais métodos de produção de NPs Ag baseiam-se na redução química de sais de prata, usando agentes redutores em solução aquosa. As NPs Ag têm sido produzidas também utilizando métodos eletroquímicos, decomposição térmica, ablação a laser e irradiação por micro-ondas, processos de micelas reversas, dentre outros (JIAN *et al.*, 2004; YIN *et al.*, 2004).

Os agentes redutores geralmente utilizados são boroidretos, citratos, ascorbatos e hidrogênio elementar. Pinto *et al.* (2010) e Tian *et al.* (2007) produziram NPs Ag pelo método de redução química reduzindo o sal nitrato de prata por boroidreto de sódio, enquanto Smitha *et al.* (2008) utilizam o citrato de sódio como agente redutor (AHMADI *et al.*, 1996).

A redução dos íons de prata em solução aquosa geralmente produz prata coloidal com diâmetros de partícula de diversos nanômetros. Inicialmente, a redução de vários complexos com íons Ag^+ levam à formação de átomos de prata (Ag^0), que é seguido pela aglomeração de oligômeros. Essas aglomerações eventualmente levam à formação de partículas de Ag coloidais. Quando as partículas coloidais são muito menores que o comprimento de onda da luz visível, as soluções têm uma coloração amarelada com uma intensa banda na faixa de 380-400 nm e outras menos intensas ou menores bandas em comprimentos de ondas mais longos no espectro de absorção (KAPOOR *et al.*, 1994).

Mock *et al.* (2002) estudaram as respostas espectrais individuais das NPs Ag de diferentes formas e tamanhos. Descobriram então que as respostas espectrais eram distintas das diversas formas. De acordo com a Figura 3.12, as alterações morfológicas e espectrais de partículas individuais triangulares foram observadas em função de tratamentos térmicos. Além disso, as cores da imagem das NPs Ag feita com uma câmera eletrônica em campo escuro pode ser relacionada com a morfologia ds partículas (NPs triangulares aparecem em vermelho, pentagonais em verde e esféricas em azul, predominantemente). Esse é um exemplo representativo que leva a concluir que diferentes morfologias levam a diferentes cores das NPs Ag (MOCK *et al.*, 2002).

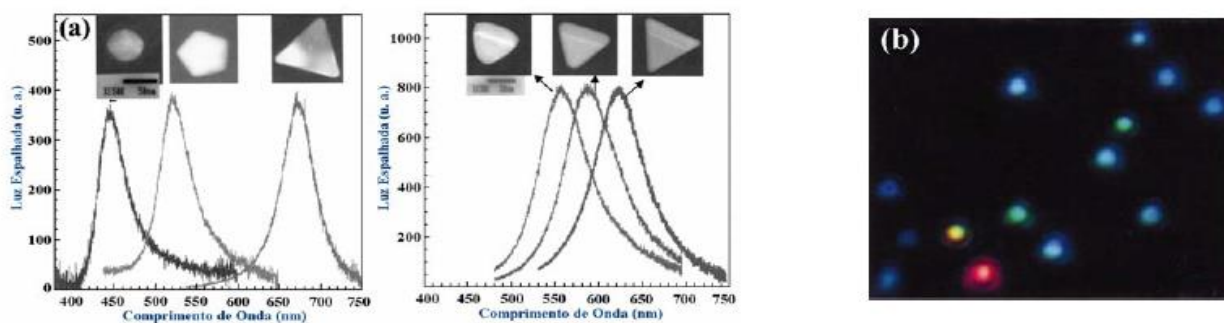


Figura 3.12 - a) Gráficos típicos de espectroscopia ótica de NPs Ag com morfologias diferentes, relacionados com as imagens de MET presentes, sendo que, no segundo caso, a modificação de morfologia ocorre devido a um tratamento térmico; b) imagens das NPs Ag feitas com câmera eletrônica em campo escuro (MOCK *et al.*, 2002).

Maillard et al. (2003) obtiveram prata coloidal de colorações e tamanhos diferentes, variando a concentração do agente redutor. Eles descobriram que a coloração da solução depende das condições iniciais de síntese: o vermelho para a mais baixa concentração de agente redutor, e o verde e o cinzento para a mais alta concentração, conforme pode ser observado na Figura 3.13.

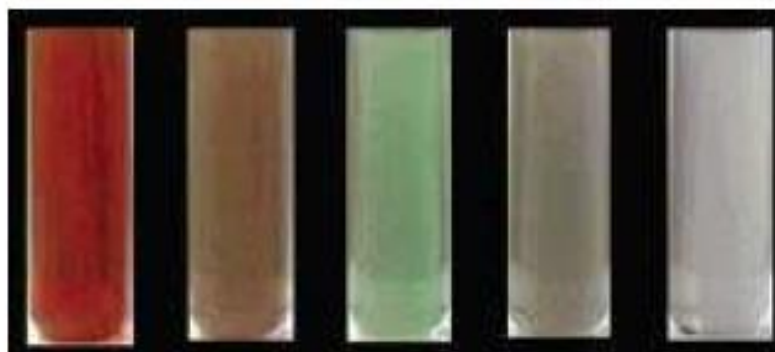


Figura 3.13 - Soluções de nanocristais dispersos em micelas reversas e obtidas em diferentes concentrações de hidrazina (MAILLARD *et al.*, 2003).

Segundo *Zielinska et al.*(2009), os colóides de prata apresentam cores diferentes, devido à absorção de luz e dispersão na região do visível baseado em *plasmon* ressonante. A cor de nanopartículas metálicas depende da forma e do tamanho das nanopartículas. A Figura 3.14 apresenta um espectro de prata coloidal, utilizando citrato de prata como precursor de prata. Contém uma banda de *plasmon* perto de 396 nm e uma cor amarela, o que confirma que os íons de prata foram reduzidos a Ag^0 na fase aquosa (ZIELINSKA *et al.*, 2009).

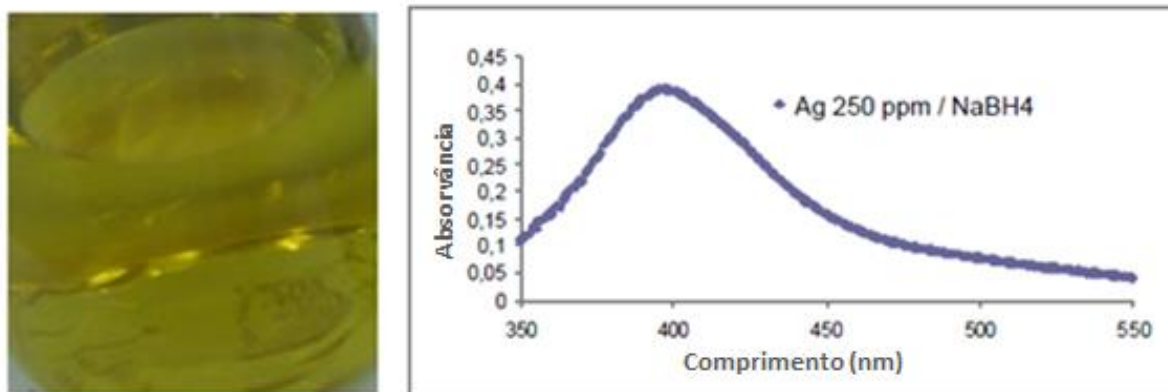


Figura 3.14 – (a) Solução coloidal de NPs Ag utilizando borohidreto de sódio como agente redutor, (b) Espectro de UV-Vis da solução coloidal de prata (PINTO *et al*; 2010)

3.4 Tintas

Recebe o nome de tinta a dispersão de pigmentos em aglomerantes (resinas), de composição líquida, geralmente viscosa que quando aplicada em película fina, passa por um processo de secagem ou cura e se transforma em um filme sólido, aderente, impermeável e flexível, oferecendo ao substrato características protetoras e decorativas (GNECCO, 2003; FAZENDA, 2005).

3.4.1 Composição das Tintas

Os constituintes fundamentais de uma tinta líquida são: resinas (veículos fixos), pigmentos, solventes (veículos voláteis) e aditivos (Figura 3.15).

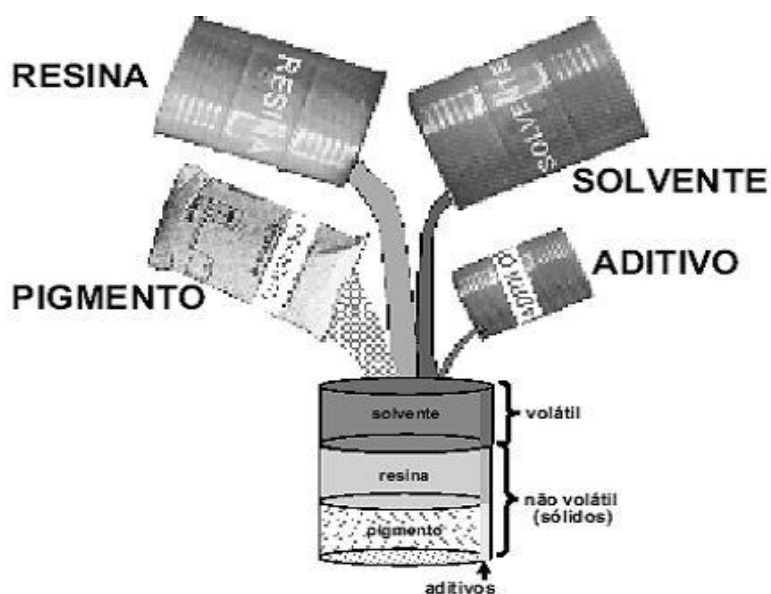


Figura 3.15 – Esquematização da composição da tinta (Dupont Performance Coatings, 2011).

3.4.1.1 Resina

A resina é o componente considerado como a parte não-volátil, ou seja, que não evapora, e tem como função aglomerar as partículas de pigmentos. A resina é que dá o nome ao tipo de tinta ou revestimento empregado na superfície.

Antigamente, as resinas eram obtidas a partir de compostos naturais. Hoje em dia, são obtidas através da indústria química ou petroquímica por meio de reações complexas, originando os polímeros que conferem às tintas propriedades de resistência, durabilidade e embelezamento às superfícies (FAZENDA, 2005).

As resinas mais importantes das tintas são: alquídicas, acrílicas, epoxídicas, poliuretânicas e silicone. A resina acrílica é obtida da reação de polimerização de monômeros acrílicos, como o metacrilato de metila e acrilato de butila. O metacrilato de metila é duro e quebradiço e o acrilato de butila é de baixa dureza e elástico. A combinação de ambos resulta em copolímeros com propriedades intermediárias, que são interessantes às tintas. São chamadas de termoplásticas porque amolecem com o calor e também porque são dissolvidas com solventes. São muito resistentes ao intemperismo e não amarelecem como as alquídicas (GNECCO, 2003).

3.4.1.2 Pigmentos

O pigmento é um material sólido, com as características de conferir cor, opacidade, certas características de resistência e outras de efeito. Os pigmentos são divididos em pigmentos coloridos, não coloridos e anticorrosivos. Também podem ser de natureza inorgânica ou orgânica.

A intensidade ou poder de cobertura é uma propriedade que corresponde com a estrutura química e o processo físico de fabricação de cada pigmento. Para se avaliar essa capacidade individual em relação a outros pigmentos, relaciona-se a proporção entre o pigmento colorido e o dióxido de titânio, com o qual se atinge uma intensidade de cor padronizada.

Um dos aspectos mais importantes quando se trabalha com pigmentos é a sua durabilidade, ou a propriedade de permanência sem alteração de sua cor. Essa propriedade é definida como solidez à luz. A luz do sol contém radiações de vários níveis de energia, sendo a radiação ultravioleta a mais destrutiva para as moléculas de pigmento (FAZENDA, 2005).

Pode-se citar alguns pigmentos e cargas utilizadas na fabricação das tintas:

• **Pigmentos inorgânicos:** são considerados pigmentos inorgânicos todos os pigmentos brancos, cargas e uma grande faixa de pigmentos coloridos, sintéticos ou naturais. São exemplos de pigmentos inorgânicos: dióxido de titânio, óxido de ferro II, óxido de cromo verde, sulfetos de cádmio, azul da prússia, óxido de zinco, óxido de cromo, azul de ultramar, negro de fumo, pigmentos metálicos, fosfato de zinco, silico aluminato de sódio, níquel titanatos e cromo titanatos, bismuto vanadatos e azuis e verdes de cobalto (FAZENDA, 2005).

• **Pigmentos anticorrosivos:** são os pigmentos que têm como objetivo fundamental conferir ao revestimento propriedades anticorrosivas que protejam a base na qual o revestimento foi aplicado. Os pigmentos anticorrosivos são na sua maioria substâncias inorgânicas, e os mais utilizados são: cromato de zinco, zarcão, fosfato de zinco, silicato de cálcio, zinco metálico e óxido de ferro II (GENECCO, 2003).

• **Pigmentos orgânicos:** os pigmentos orgânicos são substâncias insolúveis no meio em que estão sendo utilizados e normalmente não têm características ou funções anticorrosivas. Apresentam-se na forma de pequenos cristais das mais variadas formas que são processados, visando a sua dissociação. Todos os pigmentos orgânicos possuem na sua estrutura química grupamentos denominados cromóforos, que são os responsáveis pelo fenômeno cor. Apresentam ainda grupamentos chamados auxocromos, que são aqueles que modificam ou intensificam as propriedades de cor como a intensidade, a tonalidade e a limpeza.

Devido à complexidade e ao número muito grande de estruturas orgânicas que compõem os pigmentos, torna-se difícil a classificação química muito específica desses pigmentos (FAZENDA, 2005).

• **Cargas:** as cargas agregam às tintas propriedades físicas e/ou químicas, baixam o custo do produto, aumentam a espessura da película seca, controlam o brilho da película, aumentam a viscosidade da tinta. Seu uso indiscriminado, porém, diminui o poder de cobertura da película. Como cargas, podem-se citar: barita, caulim, talco, sílica, óxido de ferro, dolomita, magnesita, mica, quartzo, gipsita e hidróxido de alumínio (GENTIL, 1996).

3.4.1.3 Aditivos

Os aditivos são ingredientes adicionados às tintas para proporcionar características especiais e melhorias de propriedades na aplicação e nas diversas fases de fabricação. Sempre em quantidade muito pequena, raramente excedendo a 5% do volume total do produto, os aditivos proporcionam facilidades de manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado.

Os aditivos são divididos em quatro grupos de atuação. São eles: aditivos de cinética, subdivididos em secantes, catalisadores e anti-peles; aditivos de reologia, subdivididos em espessantes, niveladores e antiescorrimento; aditivos de processo, os surfactantes e os aditivos de preservação, subdivididos em biocidas e estabilizantes de ultravioleta (FAZENDA, 2005).

3.4.1.4 Solventes

Os solventes são produtos inflamáveis e voláteis na sua maioria, e têm a finalidade de dissolver a resina e conferir viscosidade na aplicação da tinta. Os solventes são produtos que possuem a capacidade de dissolver outros materiais sem alterar suas propriedades químicas, e o resultado dessa interação é denominado solubilização (FAZENDA, 2005).

Os solventes mais utilizados nas tintas são de diferentes naturezas químicas: hidrocarbonetos alifáticos (aguarrás e naftas leves), hidrocarbonetos aromáticos (xileno e tolueno), glicóis (etilglicol, butilglicol, acetato de etilglicol), acetatos (acetato de etila, acetato de butila), cetonas (metil etil cetona-MEK, metil isobutil cetona-MIBK e ciclohexanona), álcoois (álcool isopropílico e álcool butílico) e água (FAZANO, 1998).

3.5 Indústria de Tintas e Biocidas

Como visto anteriormente, as tintas são compostas de resina (aglutinante), pigmentos, solventes e aditivos. Os aditivos incluem tensoativos, dispersantes, modificadores reológicos, estabilizadores de luz e biocidas. Assim, tintas (especialmente os sistemas à base d'água) contêm diversos compostos que podem ser suscetíveis ao ataque por micro-organismos, pois servem de nutrientes aos micro-organismos. Então existe uma necessidade tanto em estabilizadores, os quais podem

proteger revestimentos líquidos biodegradáveis, bem como materiais que protegem filmes curados na indústria (DAVIDSON *et al.*, 2007).

A Tabela 3.1 lista alguns requisitos que servem de nutrientes para o crescimento de micro-organismos em tintas. O processo de colonização acarreta no comprometimento das funções decorativas e protetoras das tintas, obrigando aos formuladores a adoção de medidas preventivas por meio do emprego de biocidas na composição dessas tintas.

Tabela 3.1 - Características para o crescimento de micro-organismos (MATTEUCCI, 2009).

Características	Bactérias	Fungos	Algas
Luz	Não necessita	Não necessita	Necessita
pH ideal	Levemente alcalino	Levemente ácido	Neutro
Temperatura ideal	25 – 40°C	20 – 35°C	15 – 30°C
Nutrientes	C, H, N	C, H, N	CO ₂
Oxigênio	Aeróbio ou Anaeróbio	Aeróbio	Aeróbio
Água	Líquida ou vapor	Líquida ou vapor	Líquida ou vapor

Muitos aspectos devem ser considerados para escolher um biocida para um sistema de pintura. Entre eles, pode-se citar: eficácia contra bactérias, fungos e algas na superfície do filme, facilidade de incorporar nas tintas, efetividade em baixas concentrações, boa estabilidade a temperaturas e pH, baixa toxicidade, desempenho de custo competitivo, entre outros (MATTEUCCI, 2009).

O crescimento de micro-organismos sobre o filme seco não afeta somente a aparência do recobrimento (descoloração), mas também pode comprometer sua *performance*, diminuindo o poder de cobertura da tinta (biodeteriorização). Assim, os biocidas, bactericidas e fungicidas são importantes para prevenir a deterioração das tintas imobiliárias. Existem duas aplicações diferentes em tintas. A primeira é prevenir o apodrecimento no estado úmido durante estocagem e transporte (proteção *in can*) e a segunda é assegurar desempenho em longo prazo da tinta no filme seco, após a aplicação no substrato (WOODS, 2000).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram de grau analítico e estão listados na Tabela 4.1. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada de (18,2 MΩ/cm resistividade), obtida a partir de um sistema Milli-Q (Millipore).

Tabela 4.1 - Materiais utilizados neste trabalho, função e fornecedor.

Materiais	Função	Fornecedor
Nitrato de prata (AgNO ₃)	Precursor	Merck
Boroidreto de sódio (NaBH ₄)	Redutor	Merck
Citrato trissódico dihidratado (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	Estabilizante	Sigma- Aldrich

4.2 MÉTODOS

A metodologia aplicada neste trabalho envolveu as seguintes etapas principais:

- Obtenção e caracterização das NPs Ag;
- Avaliação do antibiograma contra as bactérias Gram-positivas e Gram-negativas;
- Impregnação das NPs Ag na tinta acrílica à base d'água;
- Avaliação antimicrobiana das NPs Ag na tinta;
- Resistência a bactérias, conforme norma JIS Z 2801:2000;
- Resistência a fungos, conforme norma ABNT NBR 14941.

O fluxograma mostrado na Figura 4.1 descreve o procedimento experimental empregado para obtenção das NPs Ag e das tintas aditivadas com as NPs Ag, além de sua caracterização.

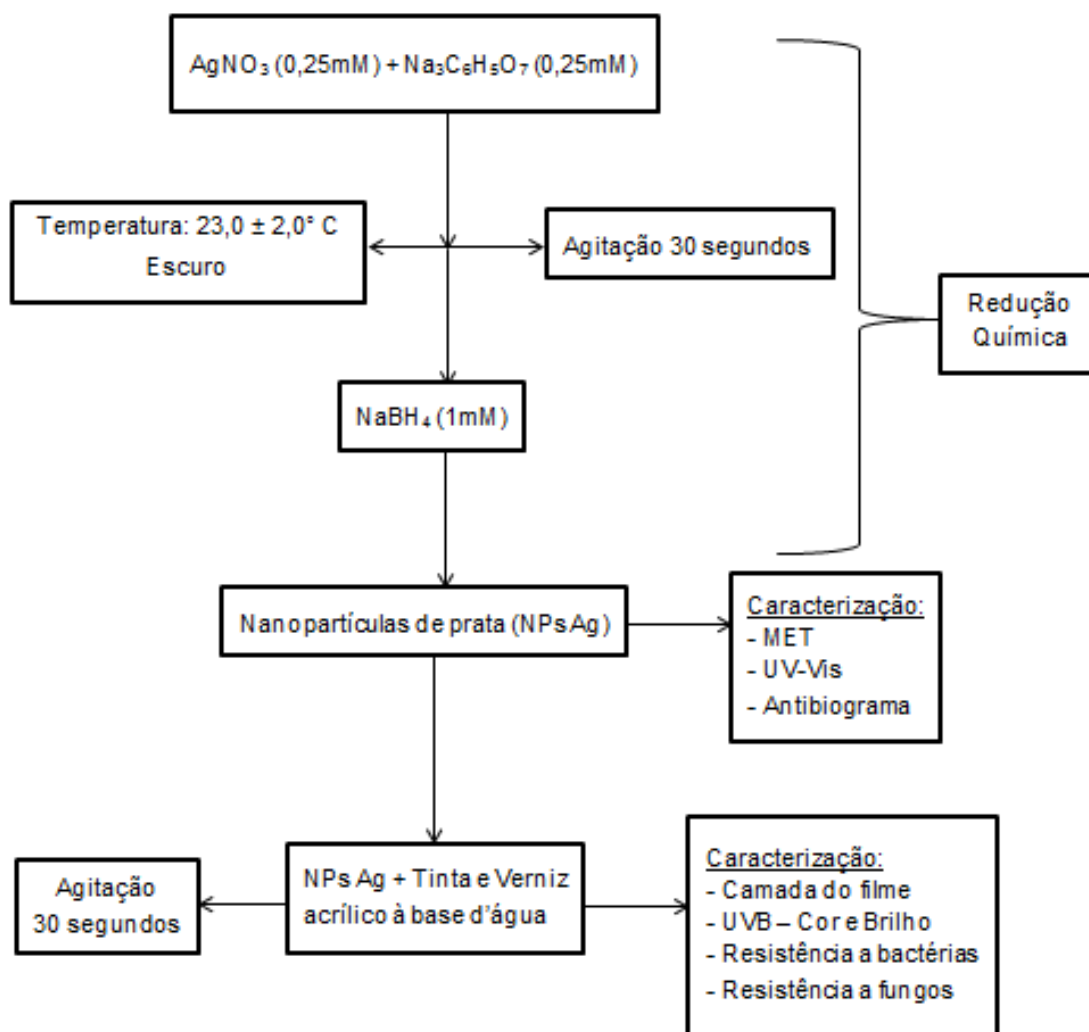


Figura 4.1- Fluxograma da metodologia aplicada no procedimento experimental.

4.2.1 Síntese e Caracterização das Nanopartículas de Prata

4.2.1.1 Síntese das Nanopartículas de Prata

As NPs Ag foram preparadas pela redução química de íons Ag^+ por NaBH_4 e estabilizadas utilizando citrato trissódico dihidratado. Esse procedimento foi baseado no método descrito por Jana *et al.* (2001). O processo de preparação das NPs Ag pode ser descrito como segue: 100 mL de uma solução contendo 50 mL de AgNO_3 e 50 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, ambos na concentração de 0,25 mM, foi preparada e agitada magneticamente durante 30s. Em seguida, 3 mL de uma de solução de NaBH_4 com concentração de 1 mM foi rapidamente adicionada à mistura. A solução passou imediatamente para a cor amarelo-ouro e foi agitada durante 60s e após foi

armazenada a temperatura 10°C e ao abrigo da luz. O processo de síntese foi realizado no escuro, em ambiente climatizado. A temperatura do laboratório é mantida constante a um valor de $23,0 \pm 2,0$ °C. A concentração dessa solução coloidal, em termos de NPs Ag, é de aproximadamente 18 ppm.

Além disso, foi utilizada uma solução de NPs Ag, fornecida pela empresa TNS, com concentração final de 1000ppm. A síntese dessas NPs Ag foi baseada na metodologia proposta por Jana *et al.* (2001), utilizando o método de redução química de AgNO₃ por boroidreto de sódio com o acréscimo de um estabilizante α . Devido o estabilizante utilizado pela TNS ser um segredo industrial não tive acesso ao seu nome.

4.2.1.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite obter informações sobre a distribuição de tamanho de partículas e sua morfologia. A preparação das soluções de NPs coloidais para MET foi conduzida pelo depósito de dez gotas da solução em um *grid*, um filme de carbono amorfo (com 3-5 nm de espessura) sustentado em uma grade de cobre com 3 mm de diâmetro. O término da preparação da amostra ocorre pela evaporação total do solvente. Devido à rugosidade natural do filme de carbono e da diferença de contraste com a NP, o limite mínimo de detecção é 1 nm de diâmetro (SONAI, 2008).

Para a obtenção das imagens das NPs Ag, foi utilizada a técnica de campo claro que consiste em selecionar o feixe transmitido para obter as imagens. Nesse caso, o contraste das partículas se dá de tal forma que objetos mais espessos ou mais densos aparecem mais escuros nas imagens.

Através do tratamento das imagens de campo claro no programa ImajeJ, foi possível construir histogramas no programa Origin, no qual se pode avaliar as distribuições dos tamanhos das NPs Ag nas soluções preparadas.

A caracterização por MET foi feita no Centro e Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFGRS), em um equipamento MET JEM 1200 EXII com resolução de 80kV.

4.2.1.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

As diversas colorações das nanopartículas podem ser atribuídas ao conhecido efeito *plasmon* ressonante de superfície, que é a excitação coletiva dos elétrons na interface entre um condutor e um isolante (HAO *et al.*, 2004).

Medidas de absorção de luz pelo *plasmon* de nanopartículas metálicas podem ser obtidas nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. O aumento no tamanho das partículas resulta em um deslocamento da banda do *plasmon* de superfície do metal para a região espectral de maior comprimento de onda (SONG, 2009).

Com base nesses fatos, a dimensão nanométrica das partículas de prata sintetizadas foi avaliada através do padrão dos espectros de UV-Visível. Também foi avaliada a concentração real das soluções coloidais de prata, de acordo com a lei Lambert-Beer, e com a plotagem de um gráfico linear das medidas de absorvância versus concentração, utilizando-se a Equação 4.1 para calcular a concentração real.

$$Abs = a \cdot [Conc] + b \qquad \text{Equação 4.2}$$

As NPs Ag foram avaliadas em um espectrômetro UV-Vis modelo EVOLUTION 60 da Thermo Scientific na faixa de 250 a 650 nm, do LCMat da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Utilizou-se uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm, onde se pôde observar a largura e o deslocamento da banda.

4.2.1.4 Avaliação do Antibiógrama nas NPs Ag

O ensaio microbiológico antibiógrama contra bactérias (Gram-positivas e Gram-negativas) foi realizado no Laboratório de Alimentos da Universidade de Caxias do Sul. Para tanto, cepas de *Escherichia coli* (ATCC 25922) e de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) foram selecionadas como as bactérias gram-negativas e gram-positivas, respectivamente. Um método de medir a eficácia de um agente antimicrobiano é determinar a sua zona de inibição. Um inóculo padrão do organismo de teste foi esfregado pelo método de *Spread Plate* sobre a superfície de uma placa do Petri com o meio de cultura Mueller-Hinton, onde papéis filtro estéreis impregnados com as NPs Ag foram colocados. Em seguida, as placas foram incubadas por 48 h a 35°C, e as zonas claras em torno dos agentes antimicrobianos foram então medidas (VALÁSKOVÁ *et al.*, 2010).

4.2.2 Impregnação das NPs Ag na Tinta

A fim de avaliar possíveis alterações das propriedades do filme curado da tinta após adição das NPs Ag e a eficácia biocida das NPs Ag na tinta, foi escolhida uma tinta acrílica à base d'água e um verniz à base d'água, conforme propriedades descritas respectivamente nas Tabelas 4.2 e 4.3. O verniz foi escolhido com o intuito de avaliarmos possíveis alterações das propriedades antimicrobianas das NPs Ag com a interação dos carbonatos presentes na formulação da tinta acrílica.

Tabela 4.2 - Propriedades da tinta acrílica à base d'água utilizada nos testes antimicrobianos.

Aparência	Branco
Porcentagem de sólidos por peso	58,15
Viscosidade a 25°C, Brookfield, #3 spindle, 20 RPM	90 KU
Massa específica, g/cm³	1,488
pH	10,50
Solventes	Água

Tabela 4.3 - Propriedades do verniz à base d'água utilizadas nos testes antimicrobianos.

Aparência	Transparente
Porcentagem de sólidos por peso	34,3
Viscosidade a 25°C, Brookfield, #3 spindle, 20 RPM	60 KU
Massa específica, g/cm³	1,043
pH	8,43
Solventes	Água

4.2.3 Avaliação das NPs Ag no Filme Curado

Toda a preparação dos corpos-de-prova e ensaios de avaliação no filme de tinta curado foram realizados no Laboratório Químico da Empresa Marcopolo S/A. Para o branco, foi misturada à tinta 10% de água, para a tinta com 3,6 ppm NPs Ag foi adicionado 20% de NPs Ag com 18 ppm de concentração, e para a tinta com 30 ppm

foi adicionado 3% de NPs Ag com 1000 ppm de concentração, como pode ser observado na Tabela 4.4 . Após, agitou-se mecanicamente por 60 s até ocorrer total homogeneização da solução (tinta + NPs Ag). As tintas preparadas foram aplicadas em corpos-de-prova de alumínio com camada de filme seco de 100 a 120 μm . Com intuito de realizar os testes em triplicata, foram preparados três corpos-de-prova para cada tinta. Os painéis foram secos a temperatura de 25°C e 50% UR e foram deixados nessas condições por 7 dias, antes de serem colocadas em teste, para que ocorresse a reticulação total do sistema.

Tabela 4.4 – Composição dos corpos-de-prova para os testes no filme curado.

Identificação da Amostra	Composição	Porcentagem
Branco Tinta	Tinta acrílica	90%
	Água	10%
Tinta 3,6ppm	Tinta acrílica	80%
	NPs Ag 18ppm	20%
Tinta 30ppm	Tinta acrílica	97%
	NPs Ag 1000ppm	3%

4.2.3.1 Medição da Espessura da Camada do Filme Curado

As medidas de espessura de camada seca foram realizadas após a secagem total dos filmes, seguindo a norma ABNT NBR 10443:1988. Para tanto, utilizou-se um medidor de camada para substratos não ferrosos, empregando o equipamento *Bykometest* modelo 4500, calibrado nas faixas de 36,36 μm ; 76,46 μm e 129,38 μm provenientes do padrão de camada da Elcometer. Esse equipamento consiste na energização de uma bobina, por corrente alternada, de baixa frequência ou por corrente contínua, que passa a atuar como eletromagneto. Por relação física, o fluxo magnético varia inversamente à distância entre o substrato ferroso com a película de tinta e a bobina. A distância corresponde a uma camada não magnetizável. Portanto, o resultado obtido das medições é função da espessura da camada aplicada (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1988).

4.2.3.2 Intemperismo Acelerado Sob Radiação UV

Esse ensaio tem o intuito de reproduzir os efeitos da umidade, calor e raios UV da luz solar. As amostras são expostas em ciclos repetitivos de luz e umidade sob condições ambientes controláveis, sendo que cada ciclo tem duração de 4 h. A Figura 4.2 apresenta uma fotografia da disposição de amostras durante o teste de UV. A radiação é emitida através de lâmpadas de vapor de mercúrio de alto desempenho. Uma combinação especial de vapores metálicos gera uma forte radiação na faixa de UV tipo B. A radiação eletromagnética do tipo UV-B tem comprimento de onda entre 280 nm e 315 nm. Para o ensaio foram expostos os painéis com a aplicação dos três sistemas, em triplicata.



Figura 4.2 – Disposição das amostras na câmara de ensaio de UV.

O ensaio seguiu as normas ASTM G 154:06 e ASTM D4587:01, o qual foi executado em um ciclo de 8 h de exposição nas seguintes condições; 4 h de exposição à irradiação UV-B, com temperatura variando de 57 a 63°C e 4 h de exposição à condensação, com temperatura variando de 47 a 53°C (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2003).

4.2.3.3 Determinação do Brilho

Para melhor avaliação do ensaio de UV, utilizaram-se medidas de brilho. A determinação do brilho de uma amostra é realizada com auxílio do equipamento Micro-TRI-Gloss da BYK-Gardner, o qual realiza as leituras nos ângulos de 20°, 60° e 85°. O resultado da medição está relacionado com a quantidade de luz refletida a partir de um padrão de vidro preto com um índice refrativo definido, e não com a quantidade de luz

incidente. Assim, quanto mais brilhante for o corpo-de-prova, maior será a intensidade da luz recebida pelo fotodetector. O valor de medição para esse padrão definido é igual a 100 Unidades de Brilho (UB).

A medida do brilho deve obedecer a ângulos específicos, conforme a superfície que será medida. A Figura 4.3 mostra os ângulos de medição e a respectiva característica de superfície.

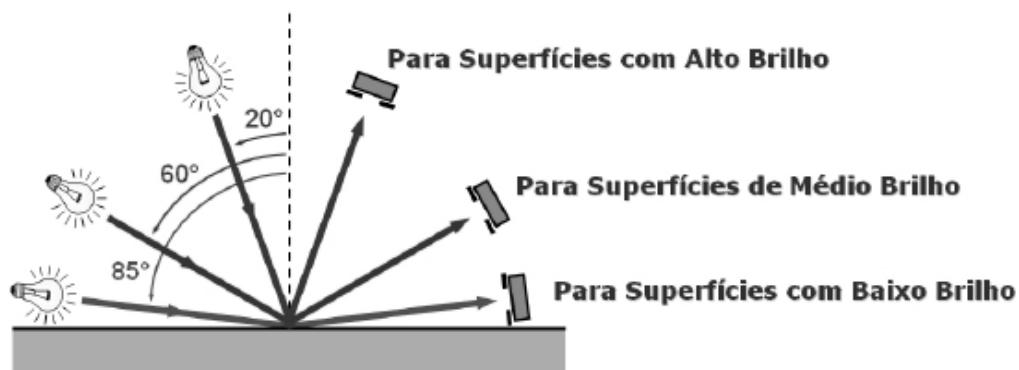


Figura 4.3– Ângulos de medição do brilho (Byk – Gardner, 1999).

Tintas brilhantes possuem de 70 a 100 UB, tintas foscas < 30 UB. Dessa forma, tintas brilhantes devem ser medidas no ângulo de 20°, tintas semi-brilhantes no ângulo 60° e as foscas no ângulo de 85°.

4.2.3.4 Análise Espectrofotométrica da Cor

A espectrofotometria é a ferramenta analítica para a colorimetria. Cada um dos três fatores que contribuem para o estímulo visual da cor (iluminante, objeto e resposta do observador) é definido em termos de uma curva de distribuição espectral.

A análise espectrofotométrica também é muito utilizada após testes de intemperismo como UV-B, a fim de analisar possíveis mudanças da cor. Para que a comunicação da cor de um objeto fosse mais fácil, a CIE (Comissão Internacional de L'Eclairage ou Comissão Internacional de Iluminantes) desenvolveu um método para expressar as curvas espectrais numericamente. Esse método, criado em 1976, define a sensação da cor baseado em três elementos: a luminosidade, a tonalidade e a cromaticidade.

Espaço de cor $L^*a^*b^*$, também conhecido como CIELAB, onde L^* indica luminosidade e a^* e b^* são as coordenadas de cromaticidade. No diagrama da Figura 4.4, a^* e b^* indicam direções da cor: $+a^*$ é a direção do vermelho, $-a^*$ é a direção do verde, $+b^*$ é a direção do amarelo, e $-b^*$ é a direção azul. O centro é acromático; quando os valores de a^* e b^* aumentam e a posição se move para fora do centro, a cromaticidade da cor aumenta. A mudança de cor foi calculada de acordo com a Equação 4.2.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad \text{Equação 4.2}$$

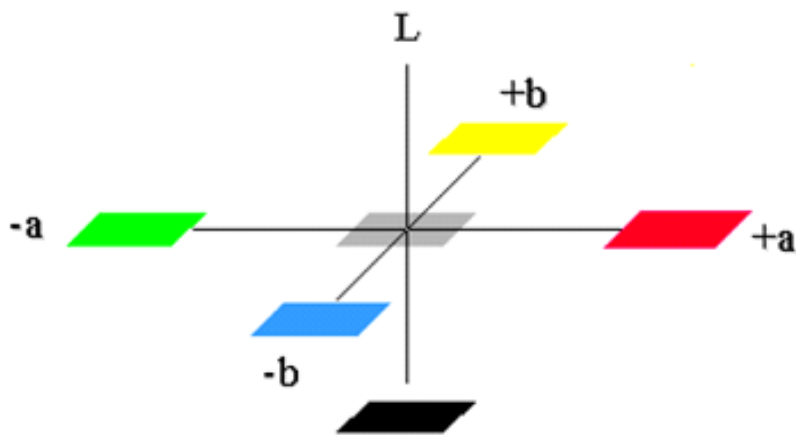


Figura 4.4 - Espaço de cor CIELAB ($L^*a^*b^*$) (TECNCOR, 2008).

Para as leituras de cor, foi utilizado o espectrofotômetro modelo Chroma Vision – DuPont, do Laboratório Químico da empresa Marcopolo, com o intuito de medir possíveis diferenças de cor da tinta pura com as tintas, utilizando as NPs Ag, e também, medir possíveis diferenças de cor após o teste de intemperismo acelerado UV-B.

4.2.4 Avaliação da Atividade Antimicrobiana

Os ensaios microbiológicos foram realizados no Laboratório de Microbiologia das Tintas Suvnil, em São Bernardo do Campo (SP). As amostras foram preparadas conforme Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Composição das amostras para os testes microbiológicos.

Identificação da Amostra	Composição	Porcentagem em gramas
Branco tinta	Tinta acrílica	100%
Tinta 3,6 ppm	Tinta acrílica NPs Ag 18 ppm	80% 20%
Tinta 30 ppm	Tinta acrílica NPs Ag 1000 ppm	97% 3%
Tinta 100 ppm	Tinta acrílica NPs Ag 1000 ppm	90% 10%
Tinta antibactéria Suvinil	Tinta acrílica antibactéria	100%
Branco Verniz	Verniz	100%
Verniz 3,6 ppm	Verniz NPs Ag 18 ppm	80% 20%
Verniz 30 ppm	Verniz NPs Ag 1000 ppm	97% 3%
Verniz 100 ppm	Verniz NPs Ag 1000 ppm	90% 10%

4.2.4.1 Resistência a Bactérias Segundo a Norma JIS Z 2801:2000

Para a avaliação da atividade antimicrobiana das tintas com utilização das NPs Ag como possível aditivo bactericida, foi utilizada a Norma JIS Z 2801:2000 “*Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy*” com algumas alterações. As cepas utilizadas para a bactéria Gram-positiva foram *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538P) e para bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 8739). As bactérias foram crescidas individualmente por 24 h em TSB. Após o crescimento, definiu-se a concentração do inóculo de $2,5 \times 10^5$ a 10×10^5 UFC/mL com solução tampão.

O teste seguiu os seguintes passos, após a esterilização de todos os materiais e equipamentos utilizados.

i. Preparo das tintas e vernizes:

As tintas e vernizes foram preparados com as dosagens de bactericidas (NPs Ag) de interesse e também com produto em branco (sem bactericida).

ii. Aplicação de tinta e obtenção do cupom de prova:

Aplicaram-se duas demãos de tinta, com intervalo de 24 h entre uma e outra, com trincha sobre um dos lados do papel cartão, conforme Figura 4.5, tomando-se o cuidado de formar uma película uniforme. Após a aplicação, foi mantido na posição horizontal para secagem. Após a segunda demão, foi deixado secar por 7 dias à temperatura de $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

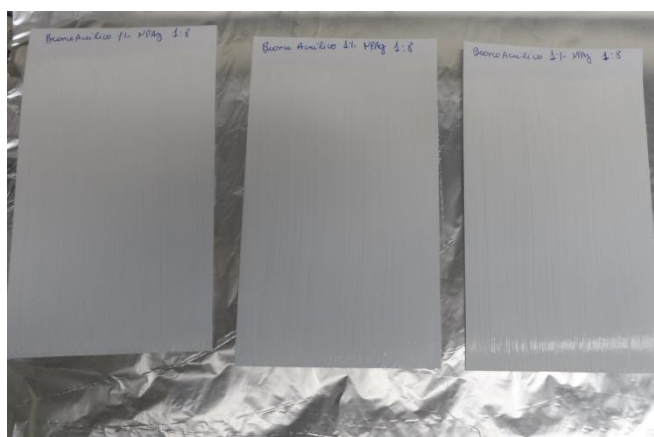


Figura 4.5 – Papel cartão com duas demãos de tinta aplicada.

iii. Preparação dos corpos-de-prova:

Após secagem, o papel cartão foi fracionado em quadrados de $50\times 50\text{ mm}^2$, denominados corpos-de-prova.

Foram preparados seis corpos-de-prova com produto branco e três corpos-de-prova com produto antimicrobiano. O papel celofane foi fracionado em quadrados de $40\times 40\text{ mm}^2$.

iv. Inoculação e Incubação:

Cada corpo-de-prova foi colocado em uma placa de Petri e com o auxílio de uma micropipeta foi espalhado 0,4 mL do inóculo teste sobre a superfície do corpo-de-prova. Após, o inóculo foi coberto com papel celofane e pressionado para um total

espalhamento do inóculo (Figura 4.6). Foram inoculados seis corpos-de-prova com produto branco e três corpos-de-prova com produto antimicrobiano.

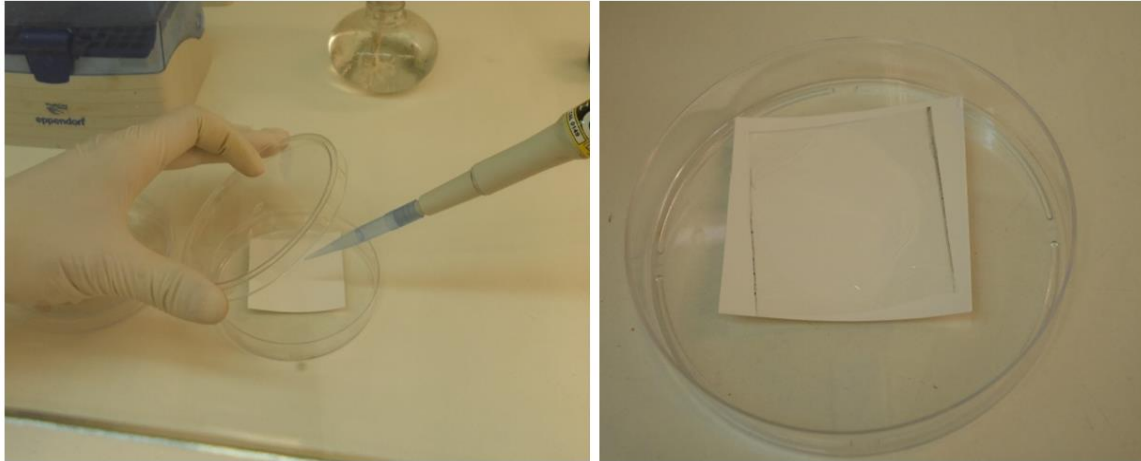


Figura 4.6 – (a) Espalhamento do inóculo no papel cartão, (b) Papel cartão coberto com papel celofane.

Dos seis corpos-de-prova com tinta branco, usou-se três corpos-de-prova para a contagem de células viáveis imediatamente após a inoculação, e três corpos-de-prova para a contagem após 24h de incubação. Os três corpos-de-prova com tinta antimicrobiana foram deixados para contagem após 24 h de incubação à temperatura de $(35\pm 1)^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa maior que 90% por (24 ± 1) h.

v. Lavagem da bactéria teste inoculada:

O teste seguiu as seguintes etapas:

Etapa 1: Corpo-de-prova imediatamente após a inoculação. Os três corpos-de-prova com tinta branco foram colocados cada um por vez, dentro de um saco estéril através de uma pinça, e sendo adicionados 10 mL de caldo SCDLP com uma pipeta estéril dentro do saco com corpo-de-prova. Os corpos-de-prova e o papel celofane foram massageados de forma a lavar o inóculo teste do corpo-de-prova, conforme Figura 4.7. Após, foram realizadas as diluições decimais com o enxágue de cada corpo-de-prova através do método de *pour plate* para contagem das Unidades Formadoras de Colônia (UFC).

Etapa 2: Corpos-de-prova após incubação. Foi repetido o mesmo processo da Etapa 1 para os corpos-de-prova que foram incubados.

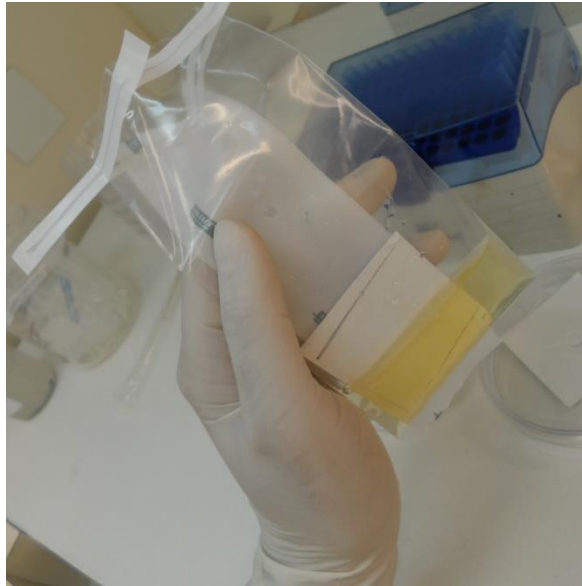


Figura 4.7 – Lavagem do inóculo com caldo SCDLP.

vi. Método Pour Plate

Foi adicionado 1 mL do caldo enxaguado em uma placa Petri para cada corpo-de-prova com tinta antimicrobiana e com tinta branco. Também foi adicionado o caldo Agar Casoy para fazer a contagem de Unidades Formadoras de Colônia (UFC) conforme pode ser observado na Figura 4.8.



Figura 4.8– Caldo enxaguado na placa de petri.

O teste foi realizado no tempo zero após inoculação e após 24 h de incubação, no qual se realizou a diluição seriada com o método de *pour plate*, com o intuito de observar um aumento ou redução do log para verificar a efetividade do biocida adicionado. A eficácia antimicrobiana de um produto antimicrobiano, segundo a JIS Z 2801: 2000, é efetiva se o valor da atividade antimicrobiana for ≥ 2 , conforme Equação 4.3.

$$\text{Atividade antimicrobiana} = \log \left(\frac{\text{Branco após 24h}}{\text{tinta com NPs Ag após 24h}} \right) \quad \text{Equação 4.3}$$

4.2.4.2 Resistências a Fungos

Para avaliar a eficácia das NPs Ag contra o crescimento de fungos na película de tinta, foi empregada a metodologia descrita na norma: ABNT NBR 14941 - Tintas para construção civil – Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação da resistência de tintas, vernizes e complementos ao crescimento de fungos em placas de Petri sem lixiviação.

A tinta acrílica à base d'água e o verniz acrílico à base d'água com 3% da NPs Ag 1000 ppm, assim como seus brancos, foram aplicadas em papel cartão estéril com uma trincha de uma polegada e cerdas gris. Foram aplicadas duas demãos dos brancos e duas demãos da tinta acrílica e do verniz acrílico com 3% da NPs Ag 1000 ppm, em papéis cartões diferentes, com intervalo de 24 h entre as demãos.

As tintas foram curadas por sete dias à temperatura ambiente e em seguida foram preparados corpos-de-prova com 30x30mm para avaliação, conforme a norma NBR 14941. Os fungos *Aspergillus niger* e *Alternaria alternata*, na concentração de 10^6 UFC/ml, foram utilizados para a avaliação dos corpos-de-prova. O meio de cultura utilizado para o ensaio foi o Agar Sabouraud Dextrose 2%, o qual foi inoculado com 1% da suspensão, contendo cada um dos fungos separadamente na concentração descrita acima. Os corpos-de-prova ficaram expostos aos fungos durante quatorze dias com avaliações ao sétimo e décimo quarto dia.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e Caracterização das NPs Ag

5.1.1 Espectroscopia UV-visível das Soluções Coloidais das NPs Ag

Foram sintetizadas pelo método de redução química as NPs Ag com 18 ppm de concentração e NPs Ag com 1000 ppm, como pode ser observado na Figura 5.1. Para fazer a análise de UV-Vis, foi necessário diluir a solução de NPs Ag de concentração de 1000 ppm para que a banda de absorção respeitasse a lei de Lambert-Beer. Além do gráfico contendo os espectros das duas soluções coloidais 1000 ppm diluída 100x e 18 ppm, foi utilizada a espectroscopia de UV-Vis para avaliar a concentração real das nanopartículas.

A síntese de NPs Ag fornece um espectro de absorção com bandas de *plasmon* ressonante na região de 400 nm, o que indica a presença de NPs Ag com forma esférica (NOGUEZ, 2007; PINTO *et al.*, 2010).

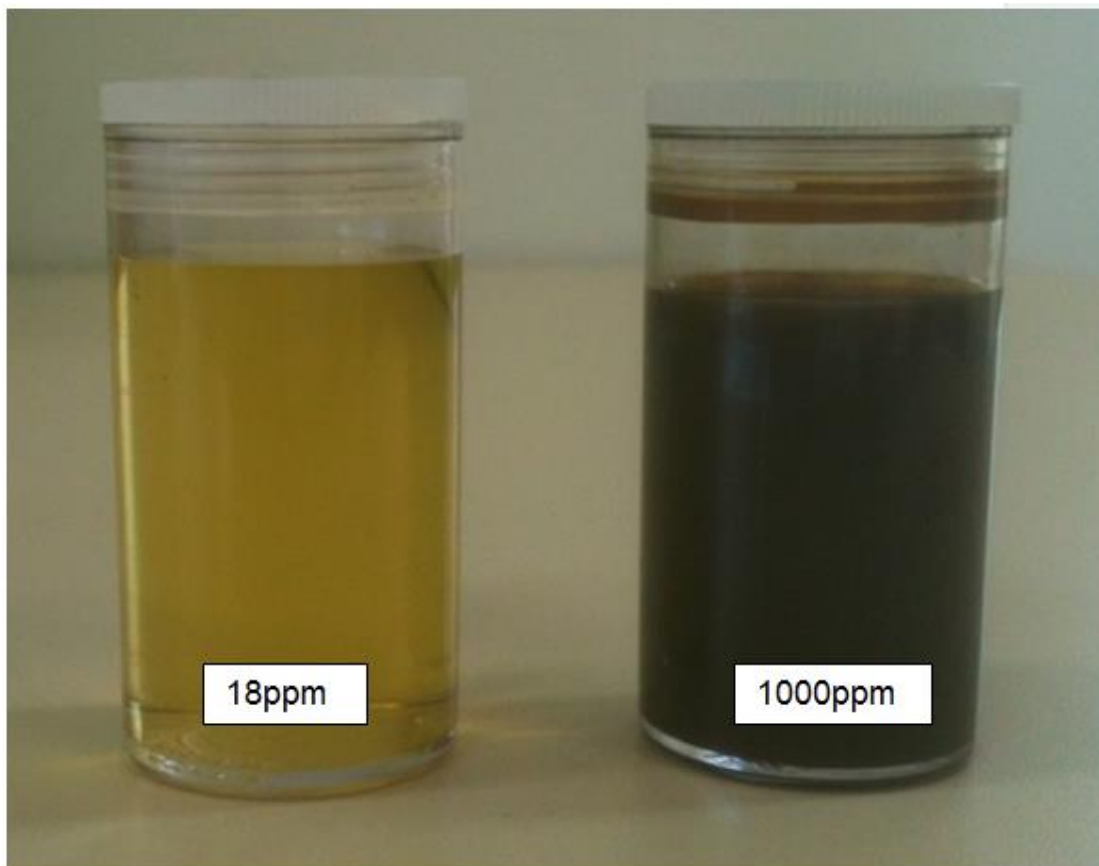


Figura 5.1 – Imagem das NPs Ag com 18 ppm e 1000 ppm de concentração.

Pela Figura 5.2, pode-se constatar os espectros de absorção de UV-Vis das soluções coloidais de 1000 ppm diluída 100x e de 18 ppm de concentração. O comprimento de onda da banda espectral para as NPs Ag 1000 ppm foi de 402 nm, e para as NPs Ag 18 ppm foi de 394 nm, o que indica a presença de NPs Ag com morfologia esférica. De acordo com a literatura, o aumento no tamanho das partículas resulta em um deslocamento da banda do *plasmon* para a região espectral de maior comprimento de onda, o que significa que o tamanho das nanopartículas da solução coloidal 18 ppm é menor que da solução coloidal de 1000 ppm (SONG, 2009).

De acordo com a teoria de Mie, apenas uma única banda de *plasmon* é esperada no espectro de absorção de nanopartículas esféricas, enquanto partículas anisotrópicas podem dar origem a duas ou mais faixas de *plasmon*, dependendo das formas diferentes das nanopartículas (KLABUNDE, 2001).

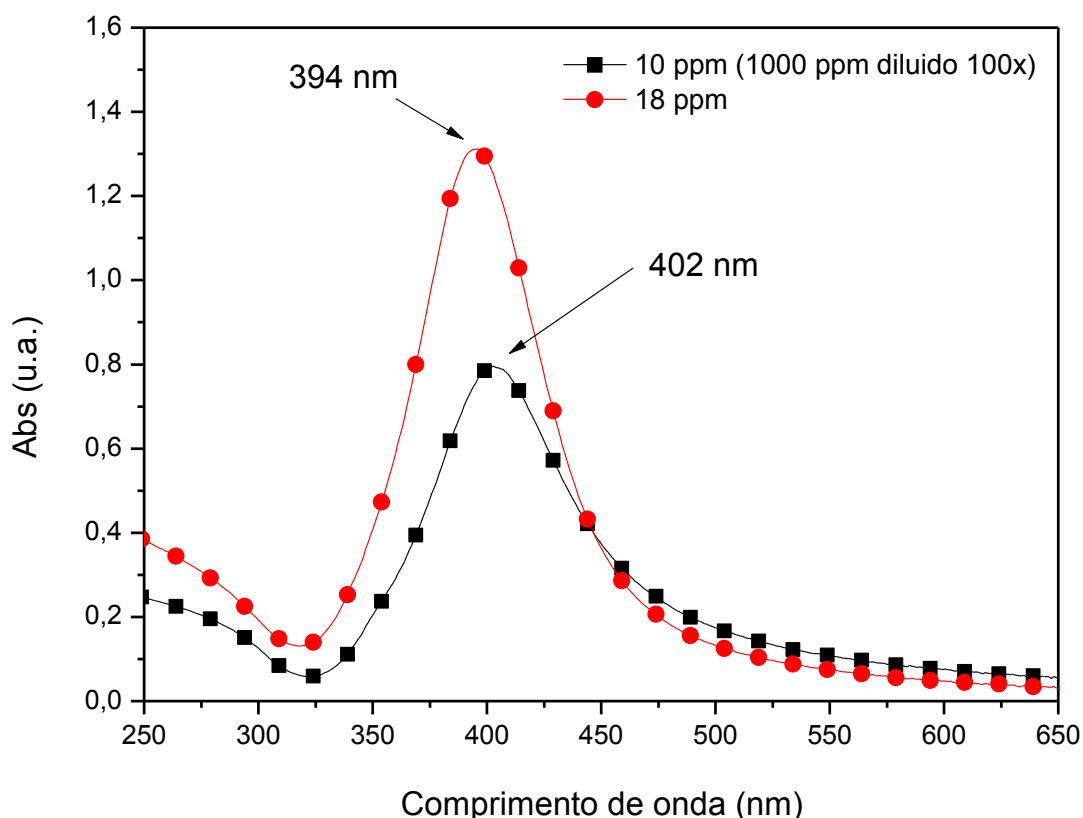


Figura 5.2 - Espectro de UV-visível das NPs Ag de 18ppm e de 10ppm (1000ppm diluída 100x).

Foi avaliada a concentração real das soluções coloidais de prata de acordo com a lei Lambert-Beer, diluindo as NPs Ag, conforme Figura 5.3. Com os dados obtidos, foi

construído um gráfico linear das medidas da banda da absorvância versus concentração (Figura 5.4) e então, foi calculada a concentração real, utilizando Equação 4.1. Os valores obtidos foram $a= 0,077$ e $b= 0,027$.

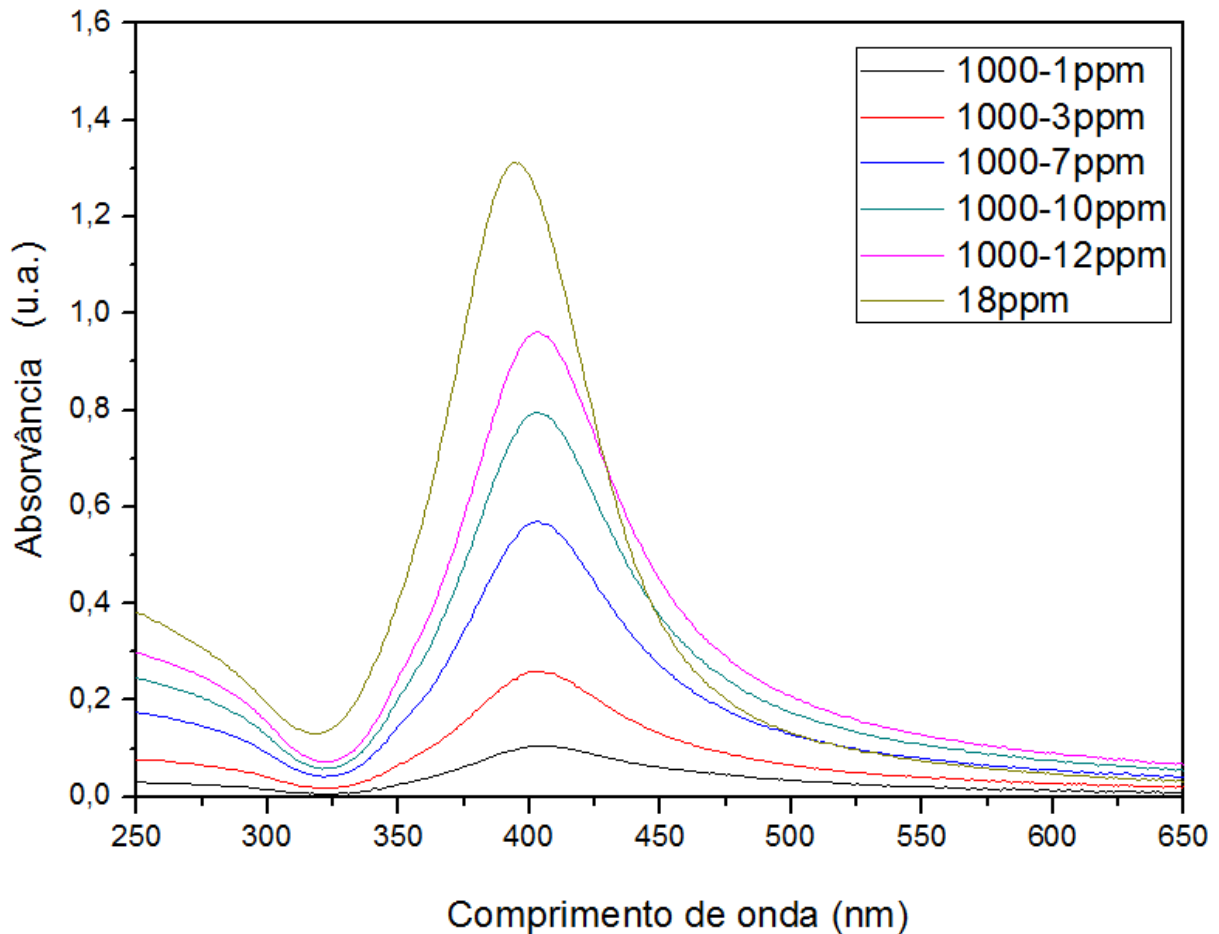


Figura 5.3 - Espectros de UV-visível das NPs Ag de 1000ppm diluídas e NPs Ag 18ppm.

Para calcular as concentrações reais das soluções coloidais de prata, foram utilizadas as absorvâncias da banda dos espectros de UV-Vis da Figura 5.3. Para NPs Ag 1000 ppm a absorvância é 0,796 e para NPs Ag 18 ppm é 1,310. Calculando para a NPs Ag 1000 ppm, chegou-se a 9,99 ppm de concentração real. Como foi diluída 100 vezes, teríamos 999 ppm de concentração real. Já para as NPs Ag 18 ppm chegou-se a 16,7 ppm de concentração real.

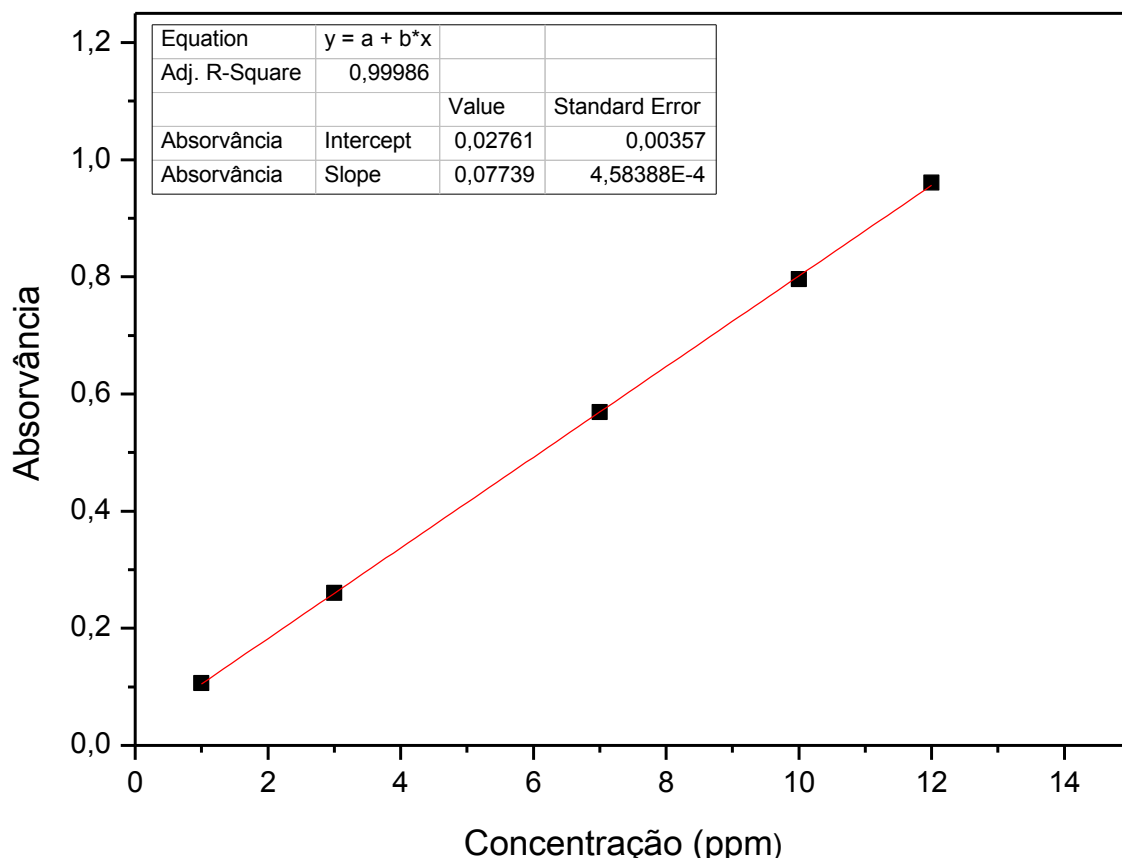


Figura 5.4 – Variação da absorvância em função da concentração das soluções NPs Ag 1000ppm diluídas.

5.1.2 Análise das Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 5.5a apresenta a imagem das NPs Ag 18ppm, e a Figura 5.5b, a imagem das NPs Ag 1000ppm, nas quais se pode confirmar os resultados dos espectros de UV-Vis com a morfologia das nanopartículas sendo esféricas, conforme comentado anteriormente (NOGUEZ, 2007).

Os respectivos histogramas podem ser visualizados nas Figuras 5.6 e 5.7, nos quais, mais uma vez, se confirmam as informações obtidas por meio da técnica de UV-Vis. O diâmetro médio das nanopartículas NPs Ag 18ppm é de 7,32nm com desvio padrão de 4,3nm, e para NPs Ag 1000ppm é de 15,2nm com desvio padrão de 7,4nm. As bandas dos espectros de UV-Vis da Figura 5.3 já indicavam esse aumento de tamanho de partícula para as NPs Ag 1000ppm, pois a banda do seu espectro estava deslocado para a região de maior comprimento de onda (PINTO *et al.*, 2010; SONG, 2009).

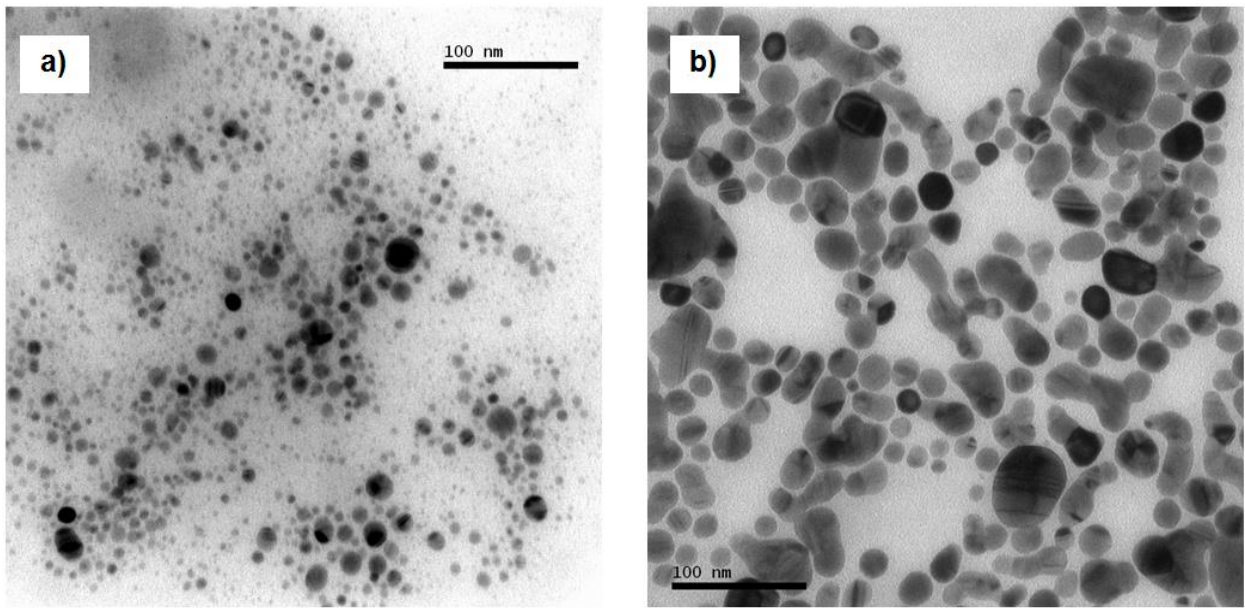


Figura 5.5 – (a) Imagem de MET com resolução de 80kV e magnificação de 300.000 das NPs Ag 18ppm. (b) Imagem de MET com resolução de 80kV e magnificação de 300.000 das NPs Ag 1000ppm.

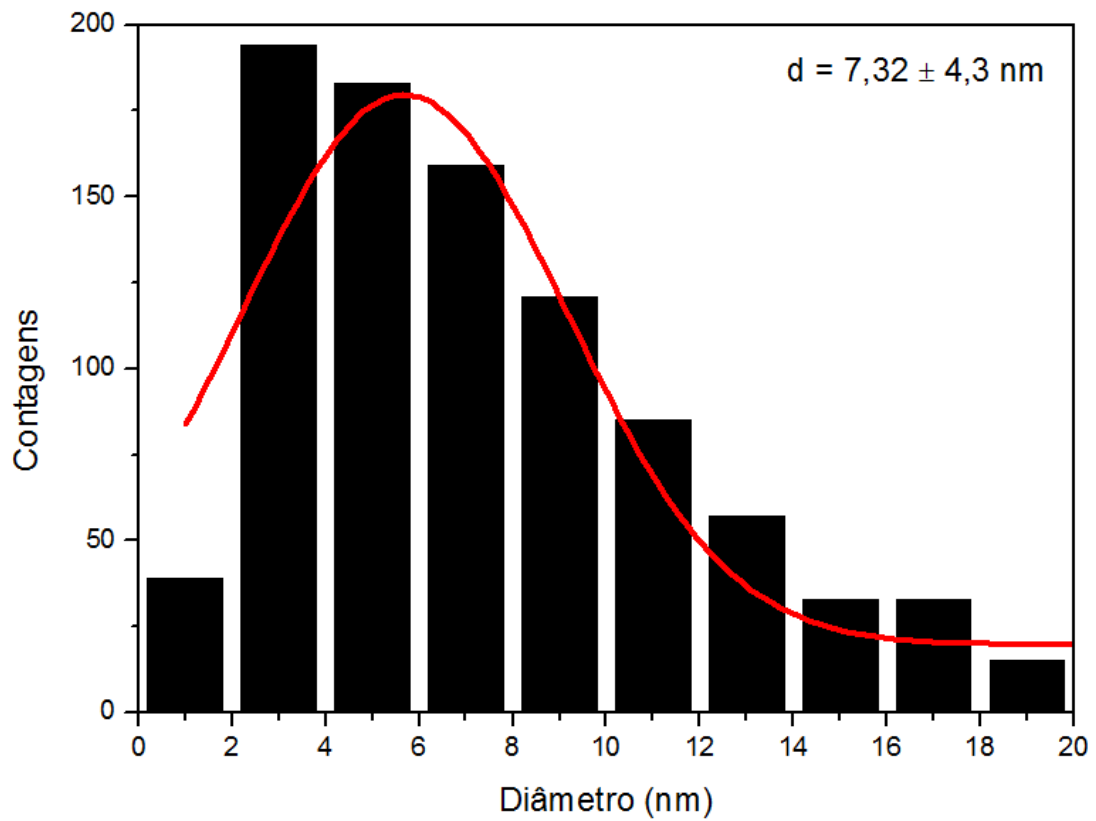


Figura 5.6 - Histograma de distribuição do tamanho das NPs Ag 18ppm obtidas a partir da imagem de MET.

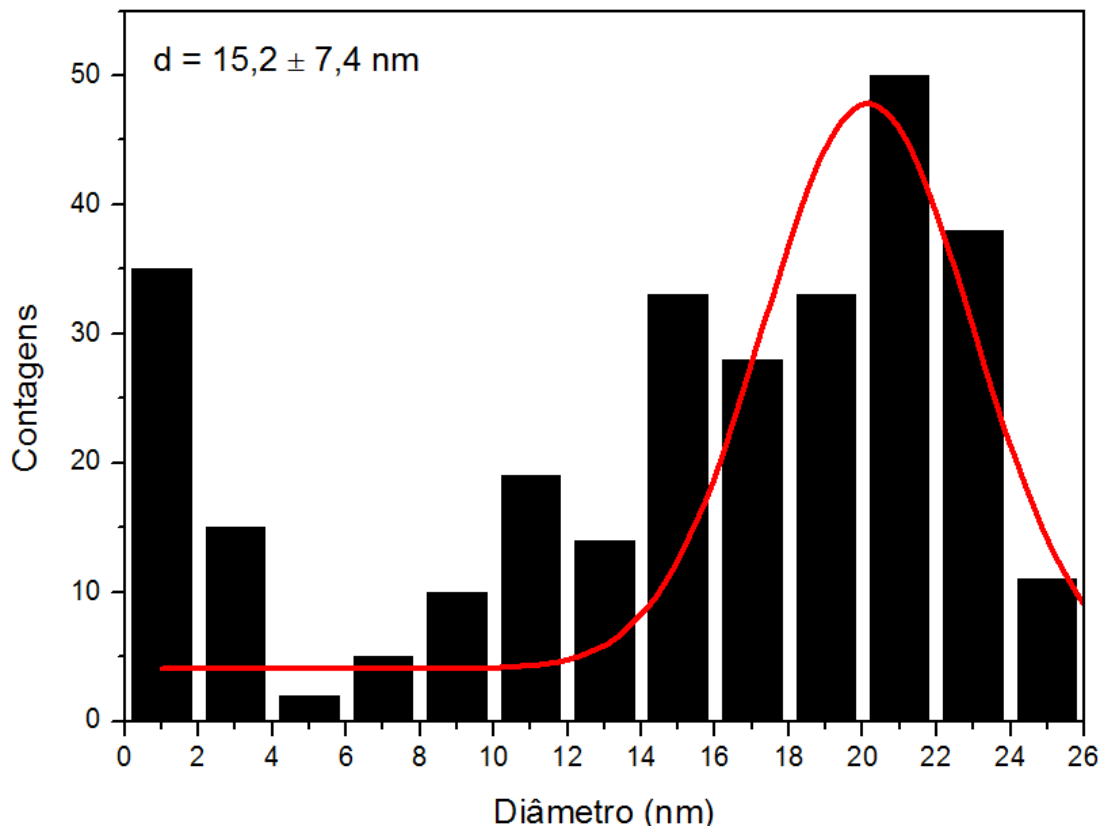


Figura 5.7 - Histograma de distribuição do tamanho das NPs Ag 1000ppm obtidas a partir da imagem de MET.

5.1.3 Avaliação da Atividade Antimicrobiana das NPs Ag

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram as fotografias da zona de inibição das NPs Ag de 18 ppm e 1000 ppm contra cepas de *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), respectivamente. Como pode ser observado, existem zonas claras em torno dos papéis filtro com as NPs Ag 18 ppm e com as NPs Ag 1000 ppm. O diâmetro da zona de inibição para as NPs Ag 18 ppm foi da ordem de 10 mm para a *Escherichia coli* e 13 mm para a *Staphylococcus aureus* e para as NPs Ag 1000 ppm foi da ordem de 15 mm para *Escherichia coli* e 25 mm para a *Staphylococcus aureus*. Esses resultados confirmam que as NPs Ag 18 ppm e as NPs Ag 1000 ppm apresentam atividade antimicrobiana contra a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* e contra a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus*.

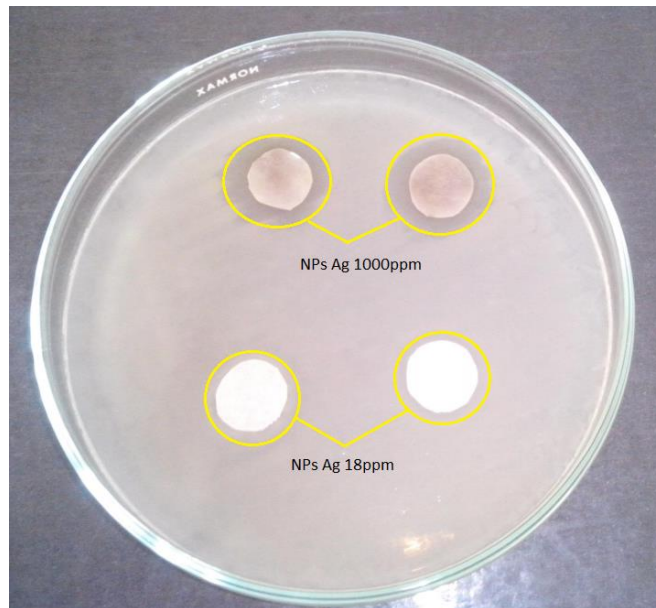


Figura 5.8 – Teste de difusão no meio Mueller- Hinton utilizando cepas de *Escherichia coli* (ATCC 25922).

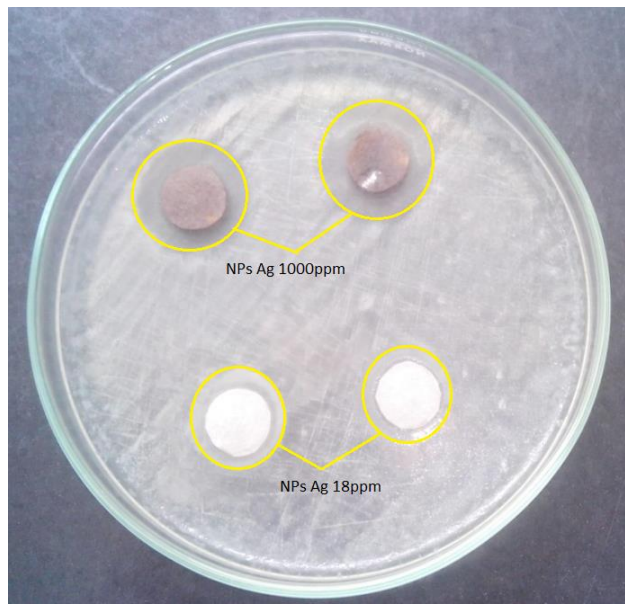


Figura 5.9 – Teste de difusão no meio Mueller- Hinton utilizando cepas *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923).

5.2 Avaliação das NPs Ag no Filme de Tinta Curado

5.2.1 Avaliação da Cor da Tinta após Adição das NPs Ag

As tintas foram aplicadas sobre painéis de alumínio para a realização dos testes, conforme Figura 5.10. Foram aplicados, em triplicata, padrão branco, tinta 3,6 ppm e tinta 30 ppm, conforme a Tabela 4.5. Foi utilizado o espectrofotômetro para avaliar a diferença de cor da tinta após a adição das NPs Ag. Os resultados são apresentados na Tabela 5.1 e pelos gráficos das Figuras 5.11 e 5.12.

Os filmes aplicados com NPs Ag mostraram-se mais avermelhados, como pode ser visto na Figura 5.11, onde os pontos estão deslocados para o eixo $+a$. Além disso, a tinta 3,6 ppm demonstrou uma leve tendência ao amarelamento e a tinta 30 ppm demonstrou uma tendência a ficar azulada como pode ser observado no eixo b . Porém, quando foi avaliado o L^* , a tinta 3,6 ppm se mostrou mais clara, e a tinta 30 ppm mais escura quando comparada com o branco, conforme Figura 5.12a.

Como já era esperado, ao avaliar a diferença de cor total o ΔE , conforme Figura 5.12b, a tinta 3,6 ppm teve uma mudança de cor menor do que a tinta 30 ppm comparada ao branco.



Figura 5.10 – Filme curado branco, tinta 3,6ppm e tinta 30ppm aplicados sobre painéis de alumínio.

Tabela 5.1 – Resultados das médias dos desvios da cor com adição das NPs Ag.

Amostra	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Tinta 3,6ppm	0,19	0,32	0,03	0,42
Tinta 30ppm	-1,05	0,31	-0,45	1,14

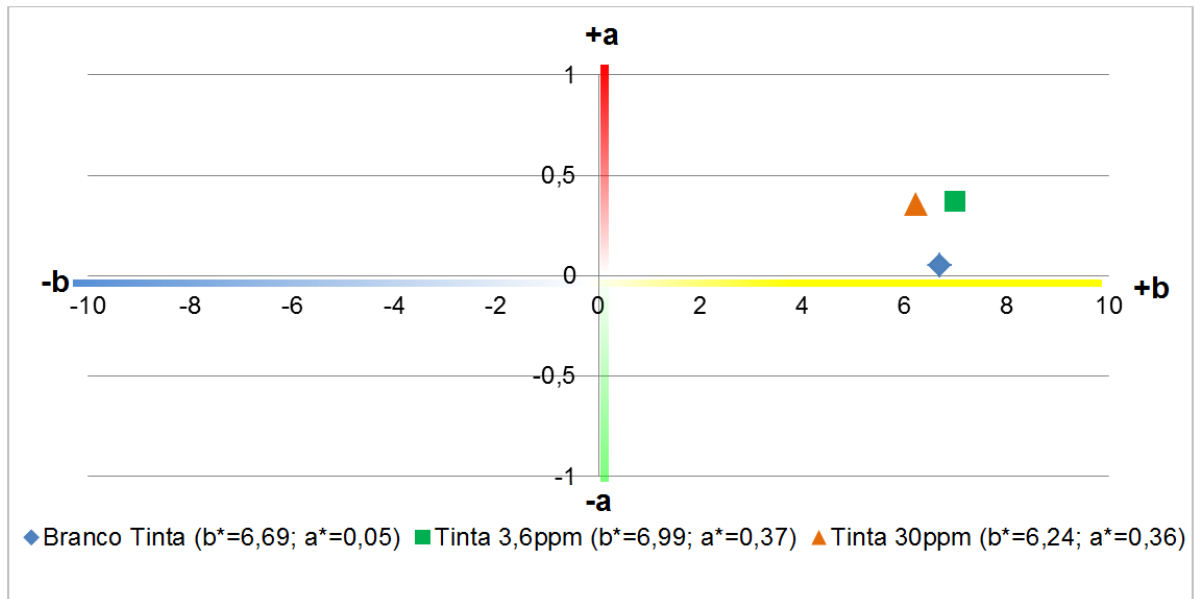


Figura 5.11 - Resultados da análise de cor após adição das NPs Ag: medida média de a^* e b^* .

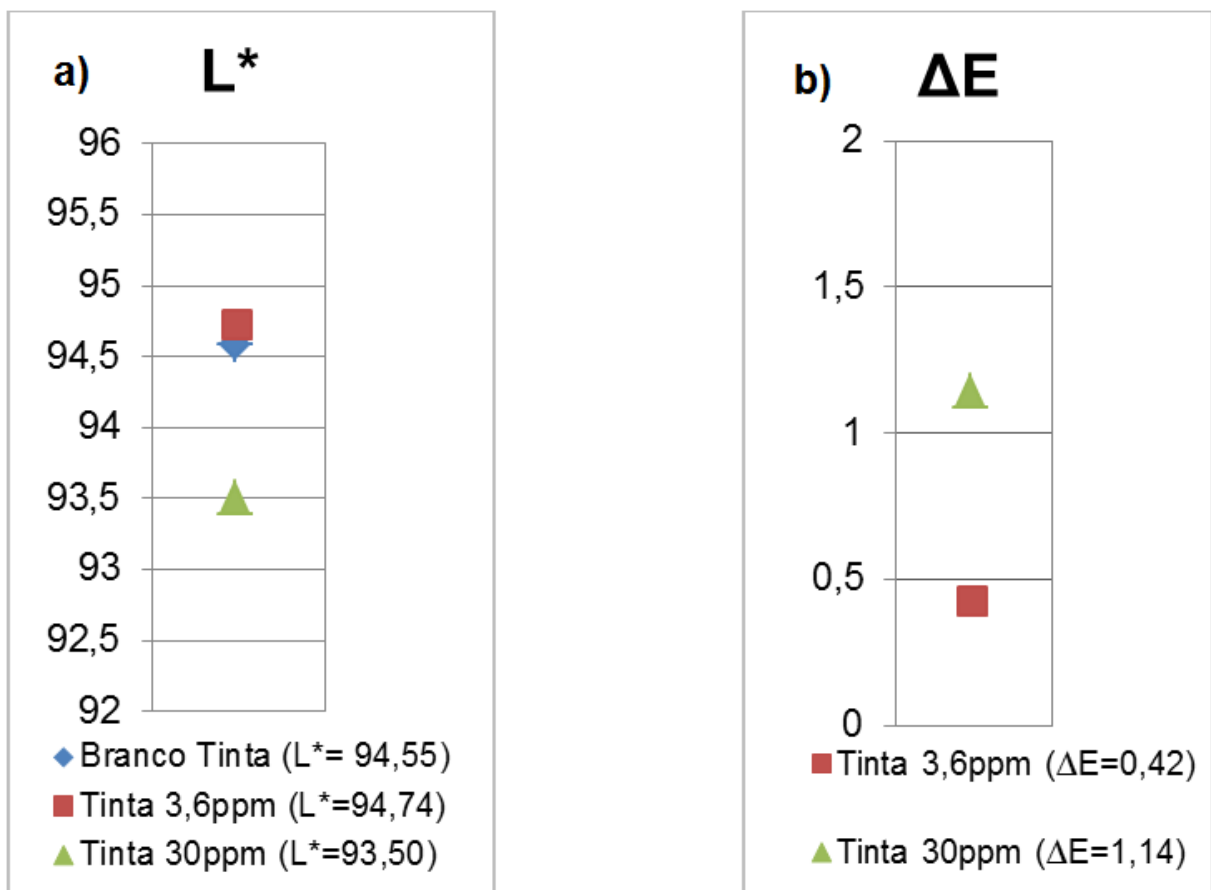


Figura 5.12 – (a) Análise de cor medida média de L^* , (b) Resultados médios da diferença de cor ΔE .

5.2.2 Determinação da Espessura do Filme

Todos os corpos-de-prova aplicados com tinta ficaram com espessuras de camada seca entre 100-120 μm para que pudessem ser feitos os ensaios comparativos.

5.2.3 Intemperismo Acelerado Sob Radiação UV

Os raios UV decompõem a água produzindo oxigênio nascente, o que proporciona desgaste de substratos pintados. Ou seja, assim como conseguem decompor a água, têm energia suficiente para decompor pigmentos e polímeros. Esse fenômeno de fotodegradação das ligações químicas impulsiona o surgimento de superfícies amareladas, perda de cor, perda de brilho, calcinação, rachaduras, endurecimento, perda de flexibilidade, entre outros. Devido ao tempo de duração do teste de UV-B não foi possível avaliar a tinta com 100 ppm de NPs Ag.

5.2.3.1 Avaliação da Variação do Brilho após Ensaio UV-B

Após 500 h de exposição à radiação UV-B, as amostras dos sistemas aplicados apresentaram perda de brilho, conforme visualizado na Figura 5.13.



Figura 5.13 - Aspectos dos painéis do (a) Branco tinta, (b) tinta 3,6ppm e (c) tinta 30ppm após o ensaio de intemperismo acelerado.

Foram registradas as medidas de brilho em Unidades de Brilho (UB) nos três ângulos para todas as amostras, como mostram as Figuras 5.14, 5.15 e 5.16.

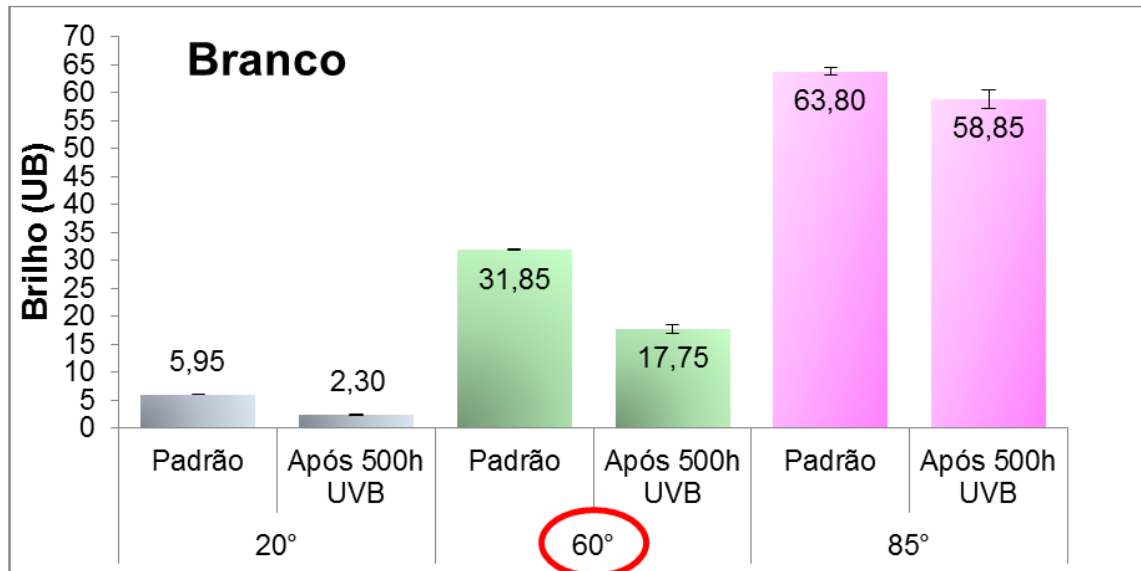


Figura 5.14 - Medidas de brilho do branco tinta após 500 h de exposição ao intemperismo acelerado.

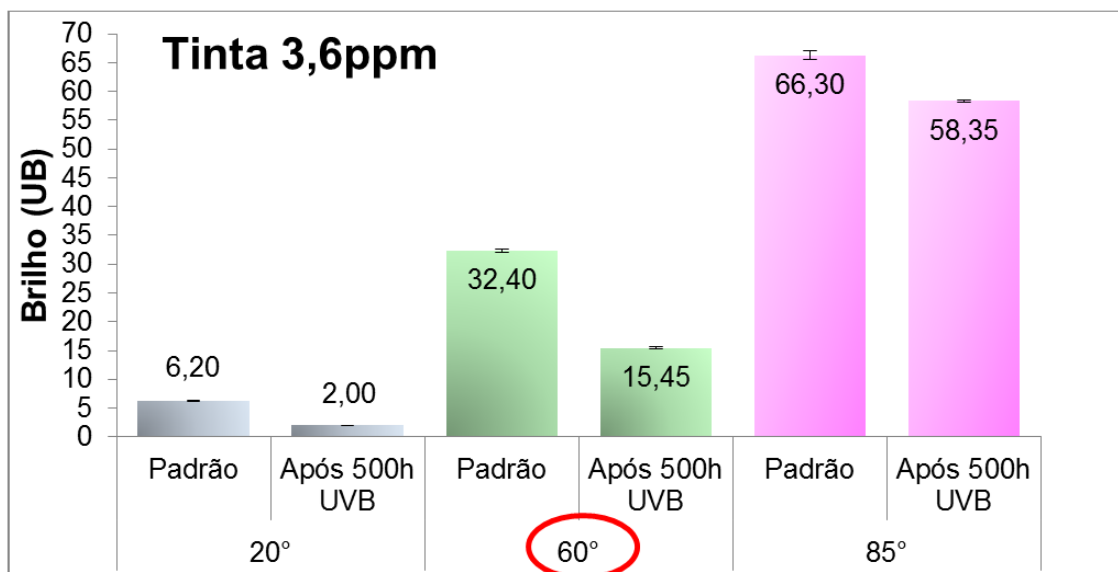


Figura 5.15 - Medidas de brilho da tinta 3,6ppm após 500 h de exposição ao intemperismo acelerado.

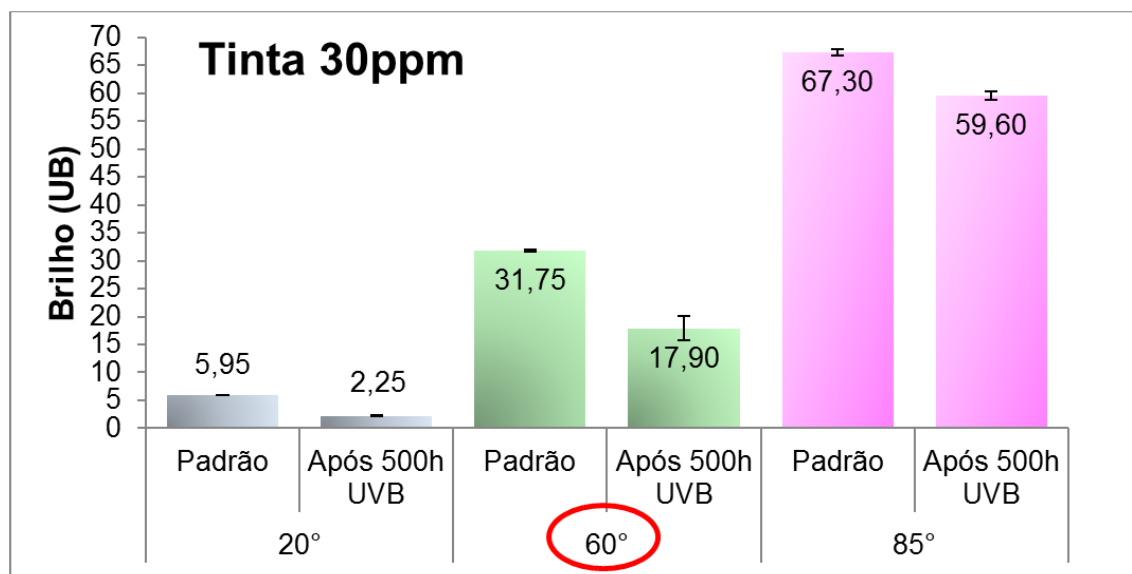


Figura 5.16 - Medidas de brilho da tinta 30ppm após 500 horas de exposição ao intemperismo acelerado.

Os resultados de brilho foram avaliados na faixa de 60°, pois a tinta é considerada como semibrilhante, obtendo valores entre 30 a 70 UB. Pode-se inferir que a tendência à queda do brilho é próxima para todas as situações, variando de 44% de perda de brilho para o branco e tinta 30 ppm, 52% de perda de brilho para tinta 3,6 ppm. Portanto, as NPs Ag não influenciam significativamente na alteração do brilho das tintas.

5.2.3.2 Avaliação da Variação da Cor após Ensaio UV-B

Além da alteração do brilho, outra característica avaliada após ensaio em câmara de radiação UV-B foi a alteração de cor. Foi utilizado o espectrofotômetro para avaliar a diferença de cor das tintas antes e após 500 h do ensaio de UV-B e os resultados são apresentados na Tabela 5.2 e pelos gráficos das Figuras 5.17 e 5.18.

Tabela 5.2 - Resultados das médias dos desvios da cor após 500 h de exposição ao UVB.

Amostra	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Branco tinta	-1,31	-0,04	1,29	1,64
Tinta 3,6ppm	-1,06	0,03	1,24	1,51
Tinta 30ppm	-0,67	-0,22	1,74	1,53

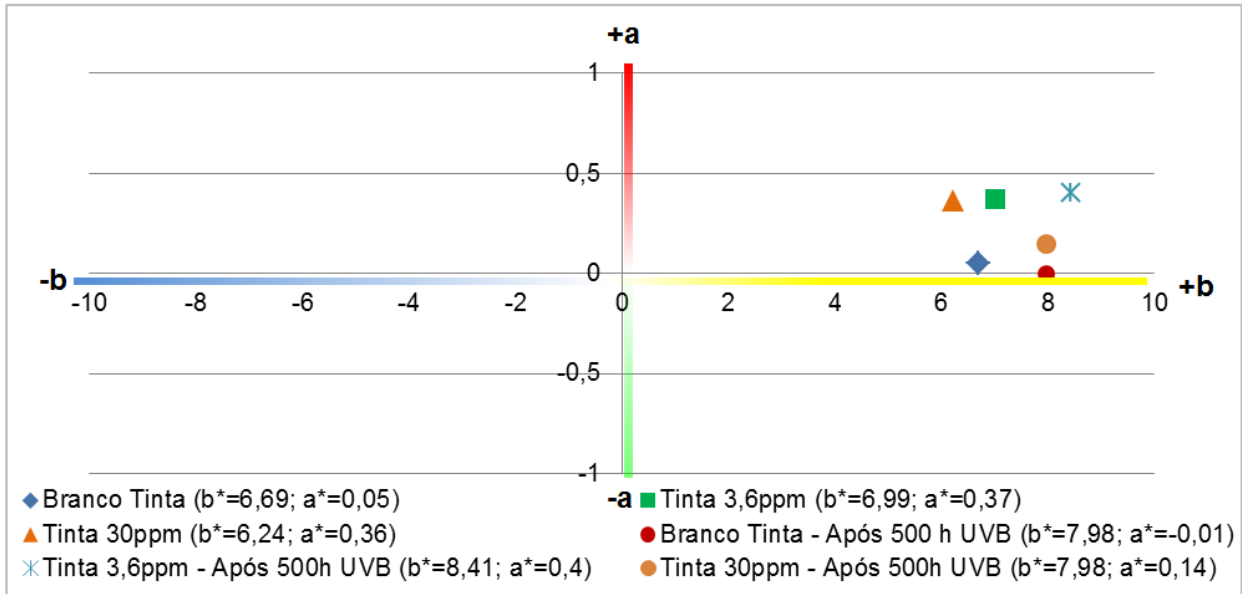


Figura 5.17 - Resultados da análise de cor antes e após 500 horas de UVB: medida média de a^* e b^* .

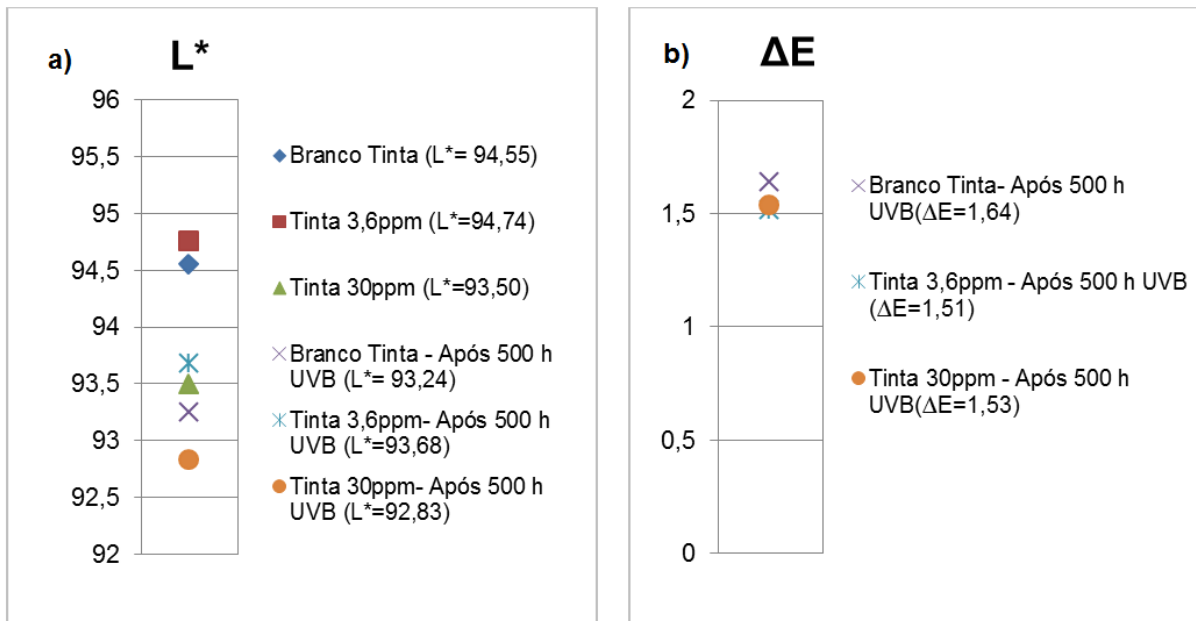


Figura 5.18– (a) Análise de cor medida média de L^* , (b) Resultados médios da diferença de cor ΔE .

Após 500 h de exposição ao UV-B, pode-se avaliar através dos resultados uma forte tendência ao amarelamento das tintas com NPs Ag e também com o branco, onde a tinta 30 ppm apresentou a maior diferença Δb . O branco e a tinta 30 ppm mostraram uma tendência a esverdear, enquanto que a tinta 3,6 ppm apresentou uma tendência a avermelhar. De acordo com o ΔL , em todas as situações testadas, a tinta tende a escurecer.

A avaliação da diferença de cor total ΔE após a exposição ao UV-B, conforme Figura 5.18b, indica que a tinta 3,6 ppm e tinta 30 ppm tiveram menor mudança de cor do que o branco. Pode-se concluir que as tintas com adição das NPs Ag sofrem menor mudança de cor quando são expostas ao ensaio de UV-B.

5.3 Avaliação da Atividade Antimicrobiana

5.3.1 Resistência a Bactérias

Pode-se avaliar através das Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5 os resultados das médias dos números de células viáveis e atividade antimicrobiana das amostras testadas contra as bactérias Gram-negativas de *Escherichia coli* e Gram-positivas de *Staphylococcus aureus*, conforme a norma JIS Z 2801:2000. Na Tabela 5.3, tem-se os resultados expressos da tinta e do verniz com 3,6ppm de NPs Ag. Na Tabela 5.4, os resultados da tinta e do verniz com 30ppm de NPs Ag e na Tabela 5.5, os resultados da tinta e do verniz com 100ppm de NPs Ag.

Para uma melhor visualização dos resultados, já que a norma prevê que a amostra testada é eficiente quando a atividade antimicrobiana é ≥ 2 , a Tabela 5.6 apresenta os resultados das atividades antimicrobianas de todas as amostras testadas. Como se pode observar, a tinta e o verniz são eficientes para concentrações de 100 ppm de NPs Ag, nos quais o resultado da atividade antimicrobiana da tinta 100 ppm, verniz 100 ppm e da tinta antibactéria Suvinil foram maiores que 3, resultando em 99,99% de redução de bactérias.

A Figura 5.19 apresenta uma imagem do teste realizado nas amostras que não tiveram o resultado satisfatório, pois ocorreu o crescimento das bactérias. Já na Figura 5.20, pode-se observar a placa de Petri sem o crescimento de bactérias, que foi o resultado encontrado para as amostra de tinta 100 ppm, verniz 100 ppm e tinta antibactéria Suvinil.

Tabela 5.3 – Atividade antimicrobiana da tinta 3,6 ppm e verniz 3,6 ppm contra crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Amostras	<i>E. coli</i> (UFC/corpo-de-prova)*	Atividade Antimicrobiana <i>E.coli</i>**	<i>S. aureus</i> (UFC/corpo-de-prova)*	Atividade Antimicrobiana <i>S. aureus</i>**
Branco tinta (logo após)	7,7 x 10 ⁴	-----	4,9 x 10 ⁴	-----
Branco tinta (após 24 h)	4,9 x 10 ⁴	-----	2,2 x 10 ⁴	-----
Tinta 3,6 ppm (após 24 h)	1,3 x 10 ⁴	0,54	1,6 x 10 ⁴	0,14
Branco verniz (logo após)	2,8 x 10 ⁴	-----	7,1 x 10 ⁴	-----
Branco verniz (após 24 h)	1,1 x 10 ⁴	-----	2,7 x 10 ⁴	-----
Verniz 3,6 ppm (após 24 h)	1,3 x 10 ⁴	-0,04	3,3 x 10 ⁴	-0,07
Tinta antibactéria (após 24 h)	< 10	3,63	< 10	3,33

* Média do número de células viáveis = (UFC/corpo-de-prova).

**Atividade antimicrobiana = log(Referencial Negativo após 24h incubação / amostra teste após 24h incubação)

Tabela 5.4 - Atividade antimicrobiana da tinta 30 ppm e verniz 30 ppm contra crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Amostras	<i>E. coli</i> (UFC/corpo-de-prova)*	Atividade Antimicrobiana <i>E.coli</i>**	<i>S. aureus</i> (UFC/corpo-de-prova)*	Atividade Antimicrobiana <i>S. aureus</i>**
Branco tinta (logo após)	8,5 x 10 ⁴	-----	9,1 x 10 ⁵	-----
Branco tinta (após 24 h)	7,6 x 10 ⁴	-----	7,6 x 10 ⁵	-----
Tinta 30 ppm (após 24 h)	8,4 x 10 ⁴	-0,03	5,1 x 10 ⁵	0,26
Branco verniz (logo após)	7,3 x 10 ⁴	-----	9,7 x 10 ⁵	-----
Branco verniz (após 24 h)	5,4 x 10 ⁴	-----	8,0 x 10 ⁵	-----
Verniz 30 ppm (após 24 h)	3,8 x 10 ⁴	0,21	1,6 x 10 ⁵	0,64
Tinta antibactéria (após 24 h)	< 10	3,63	< 10	3,33

*Média do número de células viáveis = (UFC/corpo-de-prova).

**Atividade antimicrobiana = log(Referencial Negativo após 24h incubação / amostra teste após 24h incubação)

Tabela 5.5 - Atividade antimicrobiana da tinta 100 ppm e verniz 100 ppm contra crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Amostras	<i>E. coli</i> (UFC/corpo-de-prova)*	Atividade Antimicrobiana <i>E.coli</i> **	<i>S. aureus</i> (UFC/corpo-de-prova)*	Atividade Antimicrobiana <i>S. aureus</i> **
Branco tinta (logo após)	$7,1 \times 10^4$	-----	$8,2 \times 10^4$	-----
Branco tinta (após 24 h)	$3,8 \times 10^4$	-----	$7,8 \times 10^4$	-----
Tinta 100 ppm (após 24 h)	< 10	3,47	< 10	3,82
Branco verniz (logo após)	$4,2 \times 10^4$	-----	$8,4 \times 10^4$	-----
Branco verniz (após 24 h)	$1,8 \times 10^4$	-----	$8,1 \times 10^4$	-----
Verniz 100 ppm (após 24 h)	< 10	3,20	< 10	3,88
Tinta antibactéria (após 24 h)	< 10	3,63	< 10	3,33

*Média do número de células viáveis = (UFC/corpo-de-prova)

**Atividade antimicrobiana = $\log(\text{Referencial Negativo após 24h incubação} / \text{amostra teste após 24h incubação})$

Tabela 5.6– Resultados das atividades antimicrobianas e porcentagem de redução de bactérias.

Amostras	Atividade Antimicrobiana <i>E. coli</i>	% de Redução	Atividade Antimicrobiana <i>S. aureus</i>	% de Redução
Tinta 3,6 ppm	0,54	0	0,14	0
Verniz 3,6 ppm	-0,04	0	-0,07	0
Tinta 30 ppm	-0,03	0	0,26	0
Verniz 30 ppm	0,21	0	0,64	0
Tinta 100 ppm	3,47	99,99	3,82	99,99
Verniz 100 ppm	3,20	99,99	3,88	99,99
Tinta antibactéria Suvinil	3,63	99,99	3,33	99,99

**Atividade antimicrobiana = $\log(\text{Referencial Negativo após 24h incubação} / \text{amostra teste após 24h incubação})$



Figura 5.19 – Imagem dos resultados com crescimento de bactérias.

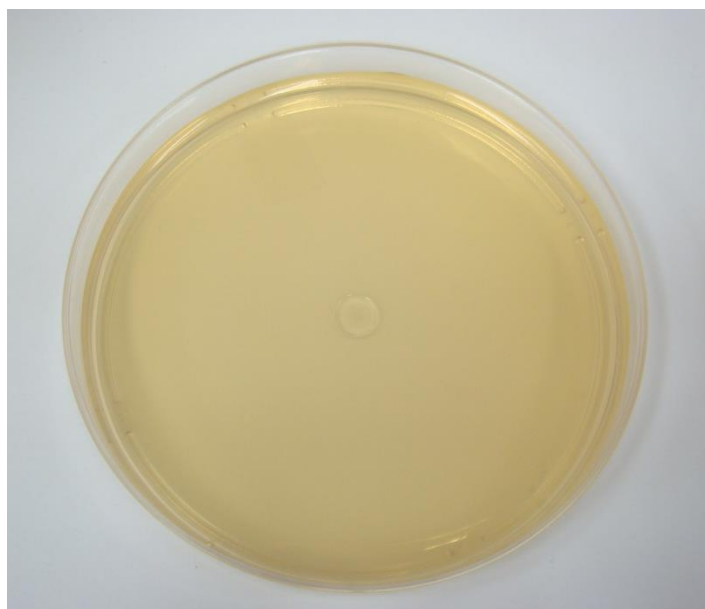


Figura 5.20 – Imagem dos resultados sem crescimento de bactérias.

5.3.2 Resistência a Fungos

Para avaliação da resistência a fungos foi utilizado apenas a concentração de 30 ppm de NPs Ag na tinta e verniz, pois como os resultados de resistência a bactérias para a concentração de 3,6 ppm de NPs Ag na foi insatisfatório e conforme a literatura as bactérias são aniquiladas pela prata, enquanto que para os fungos a prata não tem a mais eficiência foi decidido realizar o teste com 30 ppm de NPs Ag. E devido ao tempo de duração do teste não foi possível verificar a eficiência em relação a tinta e verniz com 100 ppm de NPs Ag. As Figuras 5.21 a 5.24 apresentam imagens dos

corpos-de-prova após sete dias e quatorze dias de ensaio sobre os fungos *Aspergillus niger* e *Alternaria alternata*. Tanto as amostras com 30 ppm de NPs Ag na tinta, como as amostras com 30ppm de NPs Ag no verniz mostram resultados muito similares ao branco, sugerindo que as NPs Ag nas concentrações utilizadas nos testes não mostram eficácia contra o crescimento de fungos em filme curado, pois ocorreu crescimento dos fungos *Aspergillus niger* e *Alternaria alternata* por toda a extensão dos corpos-de-prova. O resultado ideal seria o corpo-de-prova encontrar-se livre de fungos, enquanto o crescimento dos fungos ocorresse sobre todo o restante da placa de Petri.

Esse resultado já era esperado, pois com uma concentração de 30ppm de NPs Ag na tinta não se obtiveram resultados positivos contra as bactérias que têm o metabolismo mais rápido do que o metabolismo dos fungos. Devido a isso, os fungos requerem maiores concentrações de biocidas para serem inibidos. Porém, estudos realizados por PETICA *et al.* (2009) demonstraram resultados satisfatórios contra fungos, utilizando concentração de 35ppm de NPs Ag.

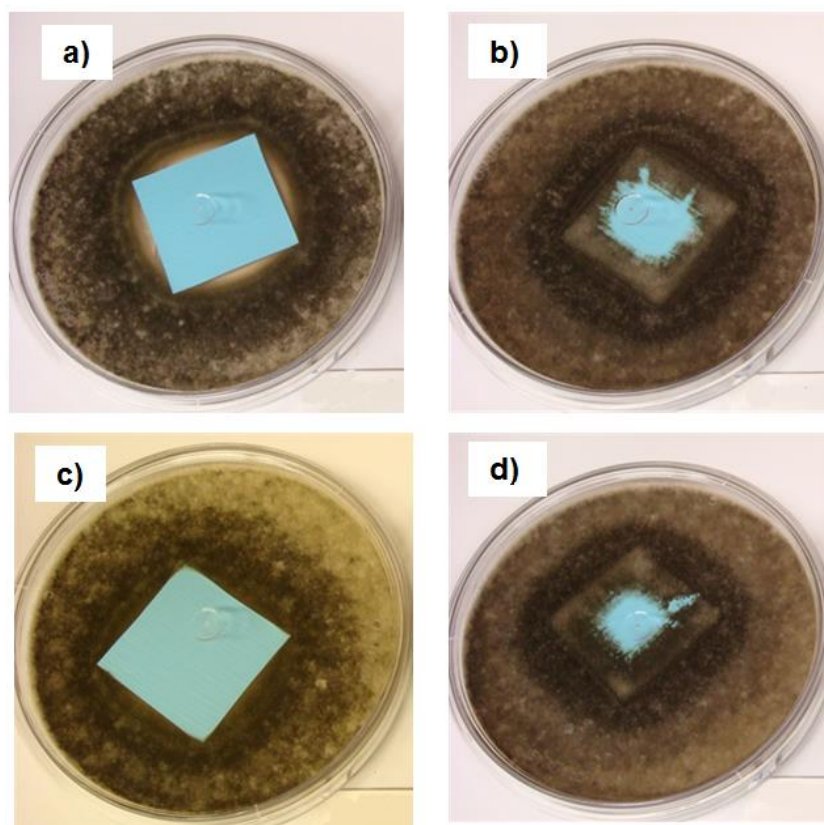


Figura 5.21 – Resultado do teste da resistência ao fungo *Alternaria alternata* da: (a) tinta com 30 ppm NPs Ag após 7 dias, (b) tinta com 30 ppm NPs Ag após 14 dias, (c) branco tinta após 7 dias e (d) branco tinta após 14 dias.

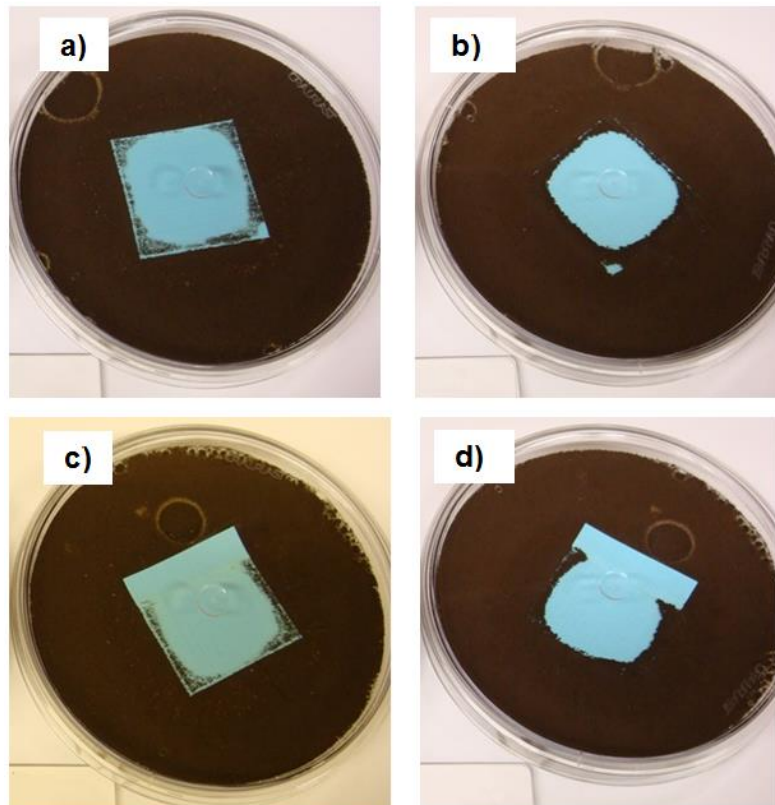


Figura 5.22 – Resultado do teste da resistência ao fungo *Aspergillus niger* da: a) tinta com 30 ppm NPs Ag após 7 dias, (b) tinta com 30 ppm NPs Ag após 14 dias, (c) branco tinta após 7 dias e (d) branco tinta após 14 dias.

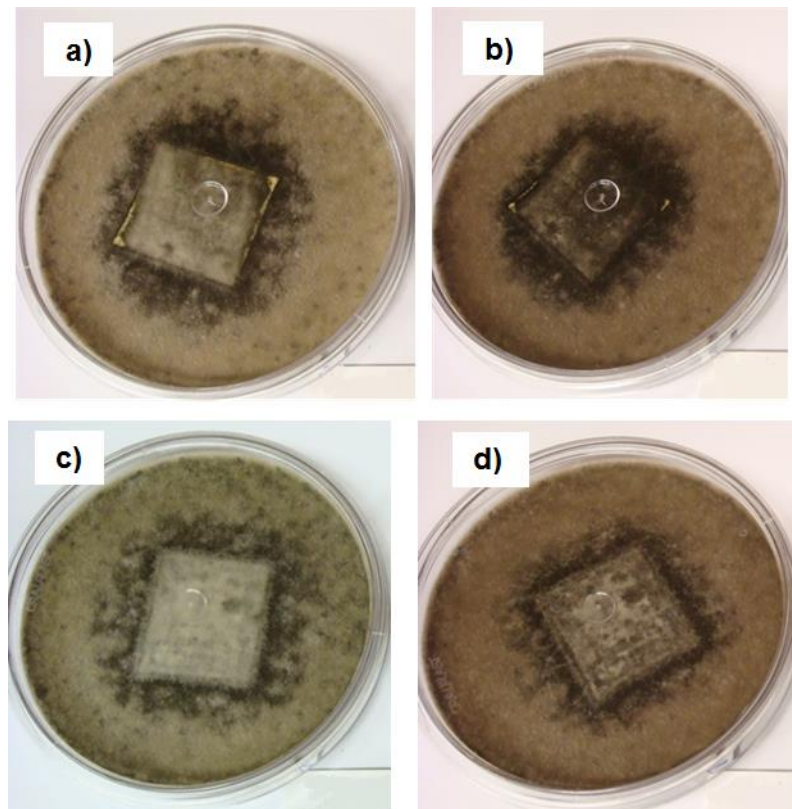


Figura 5.23 - Resultado teste da resistência ao fungo *Alternaria alternata* do: a) verniz com 30 ppm NPs Ag após 7 dias, (b) verniz com 30 ppm NPs Ag após 14 dias, (c) branco verniz após 7 dias e (d) branco verniz após 14 dias

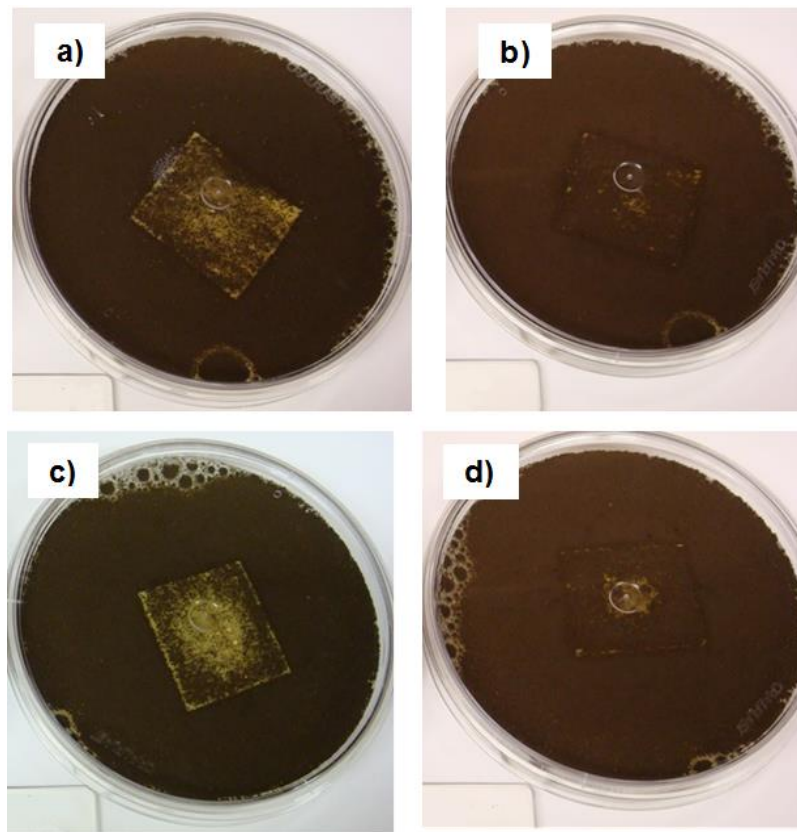


Figura 5.24 - Resultado teste da resistência ao fungo *Aspergillus niger* do: a) verniz com 30 ppm NPs Ag após 7 dias, (b) verniz com 30 ppm NPs Ag após 14 dias, (c) branco verniz após 7 dias e (d) branco verniz após 14 dias.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que as soluções coloidais de NPs Ag sintetizadas pelo método de redução química, utilizando nitrato de prata e boroidreto de sódio na presença de citrato de sódio tribásico dihidratado, podem ser adicionadas em tinta imobiliária acrílica e verniz acrílico à base d'água para ação bactericida.

As soluções obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de UV-Vis e MET, e a eficiência antimicrobiana dessas NPs foi igualmente avaliada frente a bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

Os resultados de UV-vis das soluções coloidais de NPs Ag 18 ppm e de NPs Ag 1000 ppm absorveram radiação na região de 400 nm, indicando a presença de NPs Ag com forma esférica. Esse resultado foi corroborado pelas análises de MET que mostraram NPs Ag com tamanhos médios de $7,3 \pm 4,3$ nm (solução coloidal de 18 ppm) e de $15,2 \pm 7,4$ nm (solução coloidal de 1000 ppm), respectivamente. Com o teste antibiograma, foi possível verificar que as NPs Ag 18 ppm e 1000 ppm apresentaram atividade antimicrobiana contra a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* e contra a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus*, pois tiveram formação de um halo de inibição ao redor do papel com as soluções de NPs Ag.

A diferença de cor com a adição das NPs Ag na tinta branca foi maior para a tinta com maior concentração de NPs Ag. Nos testes de resistência ao UV-B, comparando-se os painéis do branco e das tintas com NPs Ag após 500 h, observou-se que a mudança de cor é similar para os 3 sistemas. Já a perda de brilho foi maior para o branco sem a presença de NPs Ag.

Nas avaliações microbiológicas, as NPs Ag demonstraram eficiência satisfatória no ensaio de resistência às bactérias em filme curado (segundo norma JIS Z 2801), quando a concentração de NPs Ag na tinta ou verniz foi de 100 ppm. Para concentrações de 3,6 ppm e de 30 ppm, não houve resultados satisfatórios.

A tinta com concentrações de 30 ppm de NPs Ag não se mostrou eficiente no ensaio de resistência a fungos, segundo norma ABNT NBR 14941, obtendo-se resultados muito próximos aos resultados obtidos com o referencial sem a presença de NPs Ag.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Sintetizar nanopartículas de prata com maiores concentrações para utilizar na tinta até 2% de NPs Ag, pois na indústria de tinta o máximo de biocida adicionado é 2%;

- Trabalhar com algum aditivo que minimize a diferença de cor das tintas claras com a adição das NPs Ag;

- Avaliar melhor com que concentração de NPs Ag a tinta fica com propriedade antifúngica.

8 REFERÊNCIAS

ALIVISATOS, A. P. Nanocrystals: building blocks for modern materials design, **Endeavour**, v. 21(2), p. 56, 1997.

AHMADI T. S.; WANG Z. L.; GREEN T. C.; HENGLEIN A.; EL-SAYED M. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. **Science**, 272, p. 1924-1926, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. [S.l]: Asm Handbook, v. 13 A, p. 2597 , 2003.

AIKEN, J.D.; FINKE, R. G. J. Mol Catal. **A-Chem**, v 1, p 145, 1999.

Apostila desenvolvida por Tecnocor Serviços Ltda em 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10545: Tintas – Determinação da Flexibilidade por Mandril Cônico**. Rio de Janeiro, 1988.

BONIFÁCIO, L. S. **Processos de agregação e fusão de nanoparticulas de ouro: uma abordagem química**. 2006, 116 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo.

BREGGIN, L.; FALKNER, R.; JASPERS, N.; PENDERGRASS, J. and PORTER, R. Securing the Promise of Nanotechnologies. **Royal Institute of International Affairs**, 2009.

CHAU, C.; WU, S.; YEN, G. The development of regulations for food nanotechnology. **Trends In Food Science & Technology**, p. 269-280, 2007.

CHOA, K. et al. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient. **Electrochimica Acta**, n. 51, p.956-960, 2005.

DADOSH, T. Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size. **Materials Letters**, p. 2236-2238, 2009.

DAY, P. Room at the bottom, **Chemistry in Britain**, v. 32 (7), p. 29, 1996.

DAVIDSON, K.; MOYER, B.; RAMANATHAN, K.; PREUSS, A.; POMPER, B. Formulating coatings with silver-based antimicrobials: a systematic approach. **JCT Coatings Tech**, v.4, p.56-62, 2007.

Efeito Tyndall. In Infopédia, Porto: Porto Editora, 2003-2010. (Consult. 2010-07-07). Disponível: [http://www.infopedia.pt/\\$efeito-tyndall](http://www.infopedia.pt/$efeito-tyndall)

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 3. ed. rev. e ampl. São Paulo: ABRAFATI, 2005.

FAZANO, Carlos Alberto T. V. **Tintas: métodos de controle de pinturas e superfícies**. Curitiba. Hemus, p 361, 2002.

FENG, Q. L. *et al.* A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **John Wiley & Sons, Inc.**, 2000.

FONSECA, G. S. **Nanopartículas de Irídio em Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização e Aplicação em Reações de Hidrogenação Catalítica**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2005.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. **Tratamento de Superfície e Pintura**. Rio de Janeiro: IBS/SBCA, 2003.

GUZMAN, M.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, And Medicine**, p. 37-45, 2012

HAIPOUR, M. J. *et al.* Antibacterial properties of nanoparticles. **Trends in biotechnology**. v. 30 (10), p. 499-511, 2012.

HAO, E.; SCHATZ, G. C.; HUPP, J. T. Synthesis and optical properties of anisotropic metalnanoparticles, **J. Floresc.**, v. 14 (4), p. 331, 2004.

HENGLEIN, A.; GIERSIG, M. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate. **J. Phys. Chem**, 103, p.9533-9539, 1999.

HOLTZ, R. D. *et al.* Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, And Medicine**, p. 935-940, 2012.

JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. – Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. **Chemical Communications**, v. 7, p. 617-618, 2001.

JIAN, Z.; YONGCHANG, W.; YIMIN, L. Fluorescence spectra character of silver-coated gold colloidal nanoshells. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.232, p. 155-161, 2004.

KAISER, J. *et al.* Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. **Science Of The Total Environment**, p. 282-289, 2013.

KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment, **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 668, 2003.

KIM, J. S. *et al.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, And Medicine**, Korea, v. 3, p.95-101, 2007.

KLABUNDE, K. J. **Nanoscale materials in chemistry**, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

KAPOOR, S.; LAWLESS, D.; KENNEPOHL, P.; MEISEL, D.; SERPONE, N. Reduction and aggregation of silver ions in aqueous gelatin solutions. **Langmuir**, v. 10, p. 3018-3022, 1994.

LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. Paint and surface coatings: theory and practice. 2.ed. **Cambridge, Eng.: Woodhead Pub. Ltd.** p. 784, 1999.

LAMER, V. K .; DINEGAR, R. H . Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal Of The American Chemical Society**, Nova York, p. 4847-4854, 1950.

LEE, G. et al. Preparation of silver nanorods through the control of temperature and pH of reaction medium. **Materials Chemistry And Physics**, v. 84, p.197-204, 2004.

LEVIN, S.C.; HOFMANN, C.; ALI, A.T.; KELLY, T. A.; MOROSAN, E.; NORDLANDER, P.; WHITMIRE, H.K.; HALAS, J. N. - Magnetic- Plasmonic Core-Shell Nanoparticles. **Journal American Chemical Society- ACS Nano-** v.3, n 6, p. 1379-1388, 2009.

LU, Y.; CHOU, K. A simple and effective route for the synthesis of nano-silver colloidal dispersions. **Journal Of The Chinese Institute Of Chemical Engineers**, p. 673-678. 2008.

MAILLARD, M.; GIOGIO, S.; PILENI, M.-P. **J. Phys. Chem**, B 107 ,p.2466-2470, 2003.

MAHAPATRA, S. S.; KARAK, N. Silver nanoparticle in hyperbranched polyamine: Synthesis, characterization and antibacterial activity. **Materials Chemistry And Physics**, v. 112, p.1114-1119, 2008.

MARTÍNEZ-CASTANÓN, G. A. et al. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles. **J Nanopart Res**, p. 1343-1348, 2008.

MARTINEZ-GUTIERREZ, F. et al. Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, And Medicine**, Canada, v. 6, p.681-688, 2010.

MATTEUCCI, A. J. How to choose a correct biocide system for paints. **11º Congress International of Paints - ABRAFATI**, 2009.

MOCK, J. J., BARBIC, D. R., SMITH, D. R., SCHULTZ, D. A., SCHULTZ, S., Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles, **J. Chem. Phys.**, v. 116 (15), p. 6755, 2002.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; RAMIREZ, J. T.; The Bacterial Effect of Silver Nanoparticles. **Nanotechnology**, v.16, p.2346-2353, 2005.

MURRAY, C.B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annual Review Materials Science**, v.30, p,545-610, 2000.

NOGUEZ, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment, **The Journal of Physical Chemistry**, v.11, p.3806-3819. 2007.

PAIS, A. "Einstein on Planck: 1905. The Rayleigh-Einstein-Jeans Law." **§19b in Subtle is the Lord: The Science and the Life of Albert Einstein**. New York: Oxford University Press, p. 372-375, 1982.

PETICA, A.; GAVRILIU, S.; LUNGU, M.; BURUNTEA, N.; PANZARU, C.; Colloidal silver solutions with antimicrobial properties. **Materials Science and Eng**, v.152, p. 22–27, 2008.

PINTO, V.V.; FERREIRA, M.J.; SILVA, R.; SANTOS, H.A.; SILVA, F.; PERREIRA, F. Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.364, p.19–25, 2010.

RADZIUK, D. et al. Stabilization of Silver Nanoparticles by Polyelectrolytes and Poly(ethylene glycol). **Macromol. Rapid Commun**, p. 848-855, 2007.

S.L. SMITHA, S.L.; NISSAMUDEEN, K. M.; PHILIP, D.; GOPCHANDRAN, K. G. Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, p. 186–190, 2008.

SONAI, G. G. - **Preparação e caracterização de nanopartículas de Prata em meio aquoso e orgânico, com impregnação em borrachas de silicone contendo RuCl₂(vpy)₄ para fim antimicrobiano**, Trabalho de conclusão de curso – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. **Journal Of Colloid And Interface Science**, p. 177-182, 2004.

SONG, Y.J.; KIM, S.B.Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. **Bioprocess Biosyst Eng**, v. 32, p. 79-84, 2009.

STUART T. G.; STEPHEN J. F.; ROBERT K. Controlled Particle Growth of Silver Sols through the Use of Hydroquinone as a Selective Reducing Agent – **Langmuir**, v.25, p. 2613-2621, 2009.

TIAN, X.; WANG, W.; CAO, G. A facile aqueous-phase route for the synthesis of silver nanoplates. **Materials Letters**, v. 61, p.130–133, 2007.

VALÁSKOVÁ M. *et al.*, Preparation and Characterization of Antibacterial Silver/Vermiculites and Silver/Montmorillonites, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **74**, p.6287-6300, 2010.

WIDONIAK, J.; EIDEN-ASSMANN, S.; MARET, G.. Silver particles tailoring of shapes and sizes. **Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, p.340-341, 2005.

WOODS, W.B. Industrial Biocide for Use in Coatings, **Australian Coatings Journal**, 6: 6. 2000.

YIN, H.; YAMAMOTO, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. **Materials Chemistry and Physycs**, v.83, p.66-70, 2004.

YIN, Y. *et al.* Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. **J. Mater. Chem.**, p. 522-527, 2002.

XIA, Y. *et al.* Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals:: Simple Chemistry Meets Complex Physics. **Angew. Chem. Int.**, Weinheim, v. 48, p.60-103, 2009.

ZIELECKA, M. *et al.* Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates. **Progress In Organic Coatings**, p. 193-201, 2011.

ZIELINSKA, A.; SKWAREK, A.; ZALESKA, A.; GAZDA, M.; HUPKA, J. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. **Procedia Chemistry**, v.1, p.1560–1566, 2009.