

UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Fabiano da Costa Sá

SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE EUDRAGIT[®] L100/PRATA-DIÓXIDO DE TITÂNIO (EDGT/Ag-TiO₂), DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B E ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Juazeiro-BA 2017 Fabiano da Costa Sá

SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE EUDRAGIT[®] L100/PRATA-DIÓXIDO DE TITÂNIO (EDGT/Ag-TiO₂), DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B E ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Vale do São Francisco -UNIVASF, Campus Juazeiro, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

Juazeiro-BA

2017

	Sá, Fabiano da Costa.
S111s	Síntese de nanocompósitos de eudragit [®] L100/prata-dióxido de titânio (EDGT/Ag-TiO ₂), degradação fotocatalítica de rodamina B e atividade antibacteriana / Fabiano da Costa Sá Juazeiro, BA, 2017.
	91 f. : il. ; 29 cm.
	Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2017.
	Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira.
	1. Ciências dos Materiais. 2. Compósitos EDGT/Ag-TiO ₂ . 3. Eletrofiação. 4. Fotodegradação. 5. Atividade bacteriana I. Título. II. Oliveira, Helinando Pequeno de. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.
	CDD 620.11



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA Tel/Fax: (74)21027645, COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE EUDRAGIT[®] L100/PRATA-DIÓXIDO DE TITÂNIO (EDGT/Ag-TiO₂), DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B E ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

por

Fabiano da Costa Sá

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia 31 de março do ano dois mil e dezessete perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Stell and a Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

(CPGCM-UNIVASF)

Prof. Dr. Mateus Matiuzzi da Costa (Col. Zootecnia-UNIVASF)

Débera Santos Carvahodos Anjos Prof.ª Dr.ª Débora Santos Carvalho dos Anjos (Depto de Química/IF-Sertão)

Dedico à minha esposa, Maria Daiana, pelo companheirismo e por ser minha fonte de inspiração. Aos meus pais, Maria e Cipriano, e aos meus irmãos, Ariaildo e Clebiano, por todos os ensinamentos e pelo exemplo de perseverança, humildade e honestidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por todas as conquistas que tem me permitido alcançar.

A minha esposa pelo companheirismo, compreensão e incentivo.

Aos meus pais e meus irmãos pelo incentivo e apoio.

Ao meu orientador Helinando pela atenção, paciência e ensinamentos. Um profissional exemplar e de um senso crítico que me desperta admiração.

A todos do grupo LEIMO, em especial aos colegas Fernando, Juliana e Marcelo pelas conversas, conselhos, ensinamentos e apoio.

Ao professor Mateus Matiuzzi pelos ensinamentos e por ter disponibilizado seus laboratórios e reagentes para as análises microbiológicas.

À Naiana, Fernando e Valessa pelos ensinamentos e pela disponibilidade para ajudar nos testes antimicrobianos.

Ao professor César Augusto Souza de Andrade da UFPE pela caracterização por Microscopia de Força atômica (AFM).

A todos os alunos, professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À professora Débora Santos pela excelente formação acadêmica e iniciação científica que me proporcionou. Sem ela não teria dado início à essa nova conquista. Também admiro-a pela humildade e profissionalismo.

Aos meus colegas professores e alunos da Unidade Escolar Professor Francisco José Tibúrcio pela compreensão e apoio nos vários momentos que me ausentei pela dedicação a este trabalho.

Ao meu tio João Batista e minha tia Jucileide pelo cuidado e apoio que tem me dado desde o início da graduação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O tratamento de efluentes industriais e o combate às infecções bacterianas resistentes aos antibióticos tradicionais são dois grandes problemas de saúde pública e ambiental na sociedade moderna. Uma alternativa para contornar estes problemas é o desenvolvimento de materiais compósitos que apresentem atividade antibacteriana e fotocatalítica. Portanto, este trabalho tem por objetivo obter sistemas nanoestruturados à base de Eudragit[®] L100, prata e dióxido de titânio com potenciais aplicações em fotodegradação de poluentes aquáticos e no tratamento de infecções bacterianas. Neste sentido, foram obtidos nanopartículas de prata (AgNPs), compósitos prata-dióxido de titânio (Ag-TiO₂) e compósitos de Eudragit[®] L100/dióxido de titânio (EDGT/TiO₂) e Eudragit[®] L100/prata-dióxido de titânio (EDGT/Ag-TiO₂). AgNPs foram sintetizadas por redução química do precursor nitrato de prata, os compósitos Ag-TiO₂ foram obtidos pela redução da prata em dispersão do TiO₂ comercial P25 e os compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂ foram sintetizados por eletrofiação. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, espalhamento dinâmico de luz (DLS) e microscopia de força atômica (AFM). A fotoatividade dos compósitos foi analisada pelo estudo da degradação fotocatalítica da rodamina B (RhB) e a atividade antibacteriana foi avaliada frente a Staphylococcus aureus e Moraxella bovis. Comparado ao TiO₂ puro o compósito Ag-TiO₂ é mais eficiente na degradação da RhB. No sistema contendo o compósito ocorreu degradação de 72,53% do corante, enquanto no sistema contendo o TiO₂ a degradação foi de 51,53%. Comparado às AgNPs, o compósito Ag-TiO₂ também apresentou maior potencial bactericida contra S. aureus e de M. bovis, sendo a S. aureus mais susceptível tanto ao compósito quantos às nanopartículas de prata. As fibras do compósito EDGT/Ag-TiO2 também apresentaram potencial bactericida contra S. aureus. Portanto, os compósitos obtidos neste trabalho demonstram potenciais aplicações em descontaminação de águas residuais e em dispositivos para desinfecção bacteriana.

Palavras-chave: Compósitos EDGT/Ag-TiO₂, eletrofiação, fotodegradação, atividade bacteriana.

ABSTRACT

The treatment of industrial effluents and the constant development of materials to be applied against bacterial infections resistant to antibiotics are major public health and environmental problems in modern society. An alternative to overcome these problems is the development of materials (or composite) for the degradation of organic contaminants and to control bacterial infections. Therefore, the objective of this work is to obtain nanostructured systems based on Eudragit[®] L100, silver and titanium dioxide with potential applications in photodegradation of aquatic pollutants and in the treatment of bacterial infections. In this sense, silver nanoparticles (AgNPs), silver-titanium dioxide (Ag-TiO₂) composites and Eudragit[®] L100/titanium dioxide (EDGT/TiO₂) and Eudragit[®] L100/silver-titanium dioxide (EDGT/Ag-TiO₂) composites were obtained. AgNPs were synthesized by chemical reduction of the silver nitrate precursor, Ag-TiO₂ composites were obtained by the silver reduction in dispersion of the commercial TiO2 P25 and the EDGT/Ag-TiO₂ composites were synthesized by the electrospinning technique. The materials were characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, dynamic light scattering (DLS) and atomic force microscopy (AFM). The photoactivity activity of the composite was analyzed in photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) and an antimicrobial activity was evaluated against Staphylococcus aureus and Moraxella bovis. Compared to pure TiO₂, the Ag-TiO₂ composite it is more efficient results in degradation of RhB. In the system containing the composite there was degradation of 72.53% of the dye, while in the system containing TiO₂ the degradation was 51.53%. Compared to AgNPs, the Ag-TiO₂ composite also had a higher bactericidal potential against S. aureus and M. bovis, being S. aureus more susceptible to both the composite and silver nanoparticles. EDGT/Ag-TiO₂ composite fibers also showed bactericidal potential against S. aureus. Therefore, the composite obtained in this work demonstrate potential applications in decontamination of wastewater and in devices for bacterial disinfection.

Keywords: Ag-TiO₂ composites, electrospinning, photodegradation, bacterial activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Demanda hídrica no Brasil (a) e no mundo (b)
Figura 2: Ilustração esquemática da diferença entre parede celular de
bactérias gram positivas e gram negativas 17
Figura 3: Esquema ilustrativo do processo de coloração de Gram
Figura 4: Surgimento de alguns antibióticos e cepas resistentes de S. aureus
nos séculos XX e XXI
Figura 5: Imagem de olho bovino com cCratoconjuntivite Infecciosa Bovina
(CIB)
Figura 6: Esquema de bandas de valência e condução de materiais
semicondutores
Figura 7: Esquema de bandas de valência e condução de materiais
semicondutores
Figura 8: Estruturas cristalinas do TiO ₂ . rutilo (a), broquita (b) e anatase (c). 24
Figura 9: Estrutura química da Rodamina B25
Figura 10: Ilustração esquemática do processo fotocatalítico com compósitos
metal-dióxido de titânio (Me-TiO ₂)26
Figura 11: Esquema do processo de eletrofiação
Figura 12: Estrutura química do Eudragit L100
Figura 13: Ilustração dos componentes e do processo de leitura de amostras
no espectrofotômetro UV-Vis
Figura 14: Representação da potência irradiada e incidida e do caminho ótico.
Figura 15: Ilustração de uma curva de calibração, absorbância X
concentração34
Figura 16: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) 35
Figura 17: Esquema representando componentes de um equipamento para
mediadas de espalhamento dinâmico de luz
Figura 18: Esquema representativo da dupla camada elétrica
Figura 19: Representação do princípio de funcionamento do AFM 40
Figura 20: Esquema de síntese de nanopartículas de prata
Figura 21: Esquema de síntese de nanocompósitos prata-dióxido de titânio. 43

Figura 22: Esquema de obtenção dos compósitos EDGT/TiO2 e EDGT/Ag-
Figura 23: Eluxograma do processo de fotodegradação da Rodamina B 45
Figura 24: Esquema para o método do disco de difusão em Ágar 46
Figura 24. Esquema para o metodo do disco de dilusão em Agal
Figura 25. Esquema para o metodo de microdindição em caldo
rigura zo. Dispersao de Agives oblidas por redução por bororidreio de sodio.
Eigure 27: Maganiama da formação dos AcNDa por mais da redução químico
rigura 27. Mecanismo de formação das Agives por meio de fedução química.
Figura 29: Diagrama acquemática iluctrando um plasmon do cuporfício
localizado
Figure 20: Espectre LIV/Via de AgNDe preparedes per redução químico com
NoRU
$radr_4$
ArNDa reducidas per NaDU
AginPs reduzidas por NaBH ₄
Figura 31: Po de ΠO_2 e de Ag- ΠO_2 obtidos a partir de suas dispersoes 55
Figura 32: Mecanismo de formação do nanocomposito Ag-TIO ₂
Figura 33: Espectros UV-Vis para Ag ^o , TiO ₂ e Ag-TiO ₂
Figura 34: Espectro Raman de TiO ₂ e nanocompósito Ag-TiO ₂
Figura 35: Espectro EDS (a) e mapeamento elementar (b) de Ag-TiO ₂
Figura 36: Imagens AFM em 3D e seus respectivos perfis de rugosidade para
TiO_2 (a) Ag-TiO ₂ (1%) (b) e Ag-TiO ₂ (2%) (c)
Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura das fibras de Eudragit [®] L100
pura
Figura 38: Mapeamento elementar por EDS (a) e Microscopia eletrônica de
varredura (b) para EDGT/TiO ₂ 61
Figura 39: Mapeamento elementar por EDS (a) e Microscopia eletrônica de
varredura (b) para o compósito EDGT/Ag-TiO ₂ 62
Figura 40: Espectro Raman do Eudragit [®] L10063
Figura 41: Espectro Raman de Eudragit L100 contendo Ag-TiO ₂ 64
Figura 42: Espectro UV-Vis de RhB pura65
Figura 43: Curva de calibração para rodamina B66
Figura 44: Espectros de absorção em diferentes tempos de fotodegradação
para RhB/TiO ₂ (a) e RhB/Ag-TiO ₂ (b), sob luz UV67

Figura 45: Curva C/C ₀ em função do tempo de degradação da rodamina B 68
Figura 46: Percentual de degradação da rodamina B nos sistemas contendo
TiO2 e Ag-TiO2
Figura 47: Coloração da solução de RhB antes da fotodegradação e 2 horas
após fotodegradação nos sistemas contendo TiO2 e Ag-TiO2
Figura 48: In C/C0 em função do tempo de degradação da rodamina B para os
sistemas contendo TiO2 e Ag-TiO2
Figura 49: Ilustração esquemática do processo fotocatalítico com o compósito
trata-dióxido de titânio (Ag-TiO ₂)71
Figura 50: testes de CBM para S. aureus (ATCC 25923) e M. bovis (ATCC
10900)
Figura 51: Difusão em ágar para discos formados por TiO ₂ e compósitos Ag-
TiO ₂ com 0,1 e 1,0% de Ag74
Figura 52: Difusão em ágar para discos formados por compósitos EDGT/TiO ₂
e EDGT/Ag-TiO ₂

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: propriedades das diferentes fases de TiO_2 e de TiO_2 P25...... 24 **Tabela 2:** Potencial Zeta e Tamanho de partícula para Ag⁰, TiO_2 e Ag- TiO_2 ... 57 **Tabela 3:** Constante de velocidade e coeficiente de correlação da curva C/C₀ para fotodegradação de RhB em dispersões de TiO_2 e Ag- TiO_2 sob UV....... 71

CAPÍTULO 1	. 14
1. INTRODUÇÃO E REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	. 14
1.1 INTRODUÇÃO	. 14
1.2 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	. 17
1.2.1 BACTÉRIAS	. 17
1.2.1.1 Staphylococcus aureus	. 19
1.2.1.2 Moraxella bovis	. 20
1.2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	. 21
1.2.2.1 Dióxido de titânio	. 22
1.2.2.2 Rodamina B	. 25
1.2.3 COMPÓSITOS METAL-DIÓXIDO DE TITÂNIO	. 26
1.2.4 NANOPARTÍCULAS DE PRATA	. 27
1.2.5 PRODUÇÃO DE FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO	. 28
1.2.5.1 Eudragit [®] L100	. 30
CAPÍTULO 2	. 32
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	. 32
2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRA-VIOLETA-VISÍVI	EL
	. 32
	. 34
2.3 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)	. 35
2.4 DIAMETRO MEDIO DAS PARTICULAS POR ESPALHAMENTO DINAMICO DE	36
2.5 POTENCIAL ZETA	. 37
2.6 MICROSCOPIA DE FORCA ATÔMICA	. 39
CAPÍTULO 3	. 41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	. 41
3.1 MATERIAIS	. 41
3.2 MÉTODOS	. 41
3.2.1 Síntese das nanopartículas de prata (AgNPs)	. 41
3.2.2 Síntese de nanocompósitos dióxido de titânio-prata (Aq-TiO ₂)	. 42
3.2.3 Síntese dos compósitos EDGT/TiO ₂ e EDGT/Ag-TiO ₂	. 43
3.2.4 Fotodegradação de rodamina B (RhB)	. 44
3.2.5 Preparo de discos para testes de difusão em Ágar	. 45
3.2.6 Ensaios antimicrobianos	. 45

SUMÁRIO

3.2.6.1 Disco de difusão em Ágar	45
3.2.6.2 Microdiluição em caldo	46
3.2.7 Técnicas de caracterização	47
3.2.7.1 UV-Vis	47
3.2.7.2 Tamanho de partícula e Potencial zeta (ZP)	48
3.2.7.3 MEV	48
3.2.7.4 RAMAN	49
3.2.6.5 AFM	49
CAPÍTULO 4	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 NANOPARTÍCULAS DE PRATA: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ E DOS NANOCOMPÓSITOS Ag-TiO ₂	54
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS EDGT/TiO ₂ E EDGT/Ag-TiO ₂	60
4.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B	64
4.5 ENSAIOS ANTIMICROBIANOS	72
4.5.1 Microdiluição em caldo	72
4.5.2 Difusão em ágar	73
4.5.2.1 Difusão em ágar para TiO ₂ e compósitos Ag-TiO ₂	73
4.5.2.2 Difusão em ágar para os compósitos EDGT/TiO ₂ e EDGT/Ag-TiO ₂	75
CAPÍTULO 5	77
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	77
REFERÊNCIAS	79

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

1.1 INTRODUÇÃO

A poluição das fontes de recursos hídricos tem sido aceita como um problema grave em todo o mundo por causa de seus efeitos adversos sobre a saúde humana, plantas e animais, sendo considerado um fator de grande impacto na crise hídrica no mundo (AKERDI et al., 2016), uma vez que a indústria responde por boa parte da demanda hídrica global. Como mostra a Fig. 1, no Brasil, 6% de toda a água é consumida pela indústria (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2016) e no mundo esse valor chega a 19 % (FLÖRKE et al., 2013).



Figura 1: Demanda hídrica no Brasil (a) e no mundo (b).

Fonte: (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2016; FLÖRKE et al., 2013)

Apesar do importante papel da indústria têxtil no mundo, este é um setor que tem se tornado preocupante quanto à poluição ambiental, principalmente devido ao alto volume de água consumida em seus processos e aos vários tipos de contaminantes presentes em seus efluentes, tais como corantes, detergentes, biocidas e etc..(PATEL; VASHI, 2012). Estima-se que o setor têxtil seja responsável por 17-20% da água poluída gerada por indústrias (AKERDI et al., 2016). Corantes sintéticos considerados perigosos, como rodamina B, têm sido aplicados em processo industriais de pigmentação. Embora normas ambientais internacionais sejam rigorosas, aproximadamente 15% da produção mundial de corantes são desperdiçados durante o processo de tingimento e liberados como efluentes têxteis (BIPARVA; RANJBARI; HADJMOHAMMADI, 2010; MANSUR et al., 2014).

Métodos convencionais para o tratamento de efluentes, tais como adsorção e coagulação são insuficientes e exibem algumas desvantagens, como a produção de fases com alta concentração do poluente (LACHHEB et al., 2002).

Outro problema de saúde pública na sociedade moderna são as contaminações por micro-organismos. Infecções causadas por bactérias resistentes a múltiplas drogas são um desafio cada vez maior, pois resultam em aumentos significativos nas taxas de mortalidade, morbidade e custos relacionados a tratamentos prolongados (LARA et al., 2010; SCANDORIEIRO et al., 2016; SHARMA; YNGARD; LIN, 2009).

Trabalhos na literatura indicam que nanomateriais podem proporcionar soluções para os desafios relativos ao tratamento de águas e infecções causadas por microorganismos resistentes. Nanomateriais semicondutores, tais como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO), têm sido aplicados como fotocatalisadores na degradação de contaminantes orgânicos por Processos Oxidativos Avançados (POAs) (CHAKRABARTI et al., 2009; COLLADO et al., 2013; JING et al., 2002; LIU; WEI; GAO, 2015) e nanopartículas metálicas, principalmente nanopartículas de prata (AgNPs), são consideradas agentes antibacterianos eficientes (KIM et al., 2007; LARA et al., 2010; SCANDORIEIRO et al., 2016; SHARMA; YNGARD; LIN, 2009).

As propriedades das nanopartículas de prata (incluindo a atividade atimicrobiana) são dependentes do tamanho e estabilidade (GHOSH et al., 2010), o que tem motivado a busca por materiais que sirvam de suporte para produzir partículas de prata em tamanho reduzido e estáveis. O dióxido de titânio demonstra ser um excelente material para imobilizar AgNPs, pois além de carregar partículas de dimensões muito reduzidas o compósito prata-dióxido de titânio (Ag-TiO₂) pode ter sua atividade fotoativa potencializada, comparado ao TiO₂ puro (LIU et al., 2008).

A incorporação de partículas fotoativas com atividade antimicrobiana em fibras obtidas pela técnica de eletrofiação representa uma estratégia para desenvolver dispositivos para tratamento de água e de doenças infecciosas. Toniatto et al. (2017) incorporaram partículas de TiO₂ em fibras de poli(ácido láctico) (PLA) para uso em implantes médicos com propriedades antimicrobianas. Ryu, Chung e Kwak (2015) produziram tecidos autolimpantes e com atividade bacteriana a partir da incorporação de compósitos Ag-TiO₂ em fibras de nylon. No mesmo sentido, Nalbandian et al. (2015) incorporaram Ag-TiO₂ em fibras de polivinilpirrolidona (PVP) para tratamento de água contaminada com fenol e Araújo et al. (2016) adicionaram partículas TiO₂/ZnO fotoativas em fibras de Eudragit[®] L100 para tratamento de água contaminada com fenol e.

Este trabalho teve por objetivo sintetizar sistemas nanoestruturados à base de Eudragit[®] L100, prata e dióxido de titânio com potenciais aplicações em fotodegradação de poluentes aquáticos e no tratamento de infecções bacterianas. Neste sentido, serão sintetizados AgNPs, nanocompósitos Ag-TiO₂ e compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂. Os materiais serão caracterizados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, espalhamento dinâmico de luz (DLS) e microscopia de força atômica (AFM). A fotoatividade dos compósitos será avaliada pelo estudo da degradação fotocatalítica da rodamina B (RhB) e a atividade antibacteriana será avaliada frente a *S. aureus* e *M. bovis*.

1.2 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

1.2.1 BACTÉRIAS

Bactérias são seres unicelulares e por seu material genético não ser envolto por uma membrana nuclear (núcleo não definido) são denominadas de procariotos. Além da ausência da membrana nuclear, bactérias também não possuem mitocôndrias, complexo de Golgi e retículo endoplasmático (MURRAY; ROSENTHAL; PFALLER, 2011).

A partir da estrutura da parede celular as bactérias são divididas em dois grandes grupos: gram positivas e gram negativas. Como representado na Fig. 2, em bactérias gram positivas a parede celular é formada por uma camada espessa de peptideoglicano, enquanto em bactérias gram negativas a parede celular é formada por uma camada fina de peptideoglicano e uma membrana externa sobreposta rica em lipopolisacarídios (LPS) (MURRAY; ROSENTHAL; PFALLER, 2011; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Figura 2: Ilustração esquemática da diferença entre parede celular de bactérias gram positivas e gram negativas.



Esta classificação tem origem na técnica de coloração de Gram, empregada na identificação de bactérias por diferenciação no aspecto pigmentar. Nesta técnica um esfregaço bacteriano é fixado na superfície de uma lâmina e recoberto por um corante básico púrpura, geralmente o cristal violeta. Após um curto período de tempo o corante em excesso é lavado e o esfregaço é recoberto com iodo, um mordente. Em seguida a lâmina é lavada com um agente descorante (solução de álcool-acetona). Em bactérias gram positivas o corante fica retido pela camada espessa de peptidioglicano e permanece com a cor púrpura, enquanto em bactérias gram negativas a fina camada de peptidioglicano não é capaz de reter o corante e se tornam incolores, até serem contracoradas com a safranina. A Fig. 3 ilustra o processo de coloração de Gram (MURRAY; ROSENTHAL; PFALLER, 2011; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).





FONTE: (TORTORA; FUNKE; CASE, 2012)

As diferenças entre as paredes de bactérias gram positivas e gram negativas são características determinantes na resistência relativa ou susceptibilidade à entrada de um determinado antibiótico no interior da célula. A espessa camada lipopolissacarídica em bactérias gram negativas atua como barreira limitando a difusão de moléculas de antibióticos para dentro da célula, o que as tornam mais resistentes à ação de antibióticos. Por outro lado, bactérias gram positivas caracteristicamente têm substâncias lipofílicas em sua parede celular que retardam a penetração de compostos antimicrobianos hidrofílicos e catiônicos (GUIMARÃES; DA SILVA MOMESSO; PUPO, 2010; VALERIANO, 2007).

Os antimicrobianos podem atuar por mecanismos diferentes, seja interferindo em processos metabólicos ou na estrutura do microrganismo. A penicilina, por exemplo, inibi a síntese de peptideoglicano, o que torna a parede celular enfraquecida e provoca a lise celular. A polimixina B provoca danos na membrana plasmática e leva a morte bacteriana, pois a permeabilidade seletiva é rompida, provocando perda de elementos vitais às células ou entrada de substâncias nocivas ao metabolismo bacteriano. A eritromicina e a tetraciclina inibem a síntese de proteínas, enquanto quinolonas inibem a replicação e transcrição do DNA (JACOBY, 2008; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Apesar dos grandes avanços no tratamento de doenças infeciosas após a descoberta dos antibióticos, seu uso indiscriminado em humanos e animais tem resultado no aumento de populações bacterianas resistentes aos antimicrobianos disponíveis (JACOBY, 2008).

O desenvolvimento de resistência bacteriana aos antibióticos tem motivado a busca por tratamentos não convencionais utilizando materiais nanotecnológicos, tal como nanopartículas de prata (JACOBY, 2008). Acreditase que estes materiais, diferentemente dos antibióticos, agem de forma complexa oferecendo menos risco de desenvolvimento de resistência pelas bactérias (JACOBY, 2008; JÚNIOR, 2013).

1.2.1.1 Staphylococcus aureus

Staphylococcus aureus (S. aureus) é uma bactéria gram positiva, encontrada normalmente na pele e fossas nasais de crianças e adultos. Quando barreiras naturais do corpo, pele ou mucosas, são comprometidas devido a traumas ou cirurgias a *S. aureus* pode provocar infecções dos mais variados níveis, tais como abcessos, pneumonia, osteomielite, endocardite, artrite séptica e bacteremia. É uma das principais bactérias causadoras de infecções adquiridas por pacientes hospitalizados (ENRIGHT et al., 2000; MORAN et al., 2006), sendo também responsável por grandes prejuízos em pecuária. Por exemplo, é o principal agente causador da mastite bovina (inflamação da glândula mamária), doença que provoca perda de 12 a 15% da produção de leite no Brasil (FAGUNDES; OLIVEIRA, 2004).

A descoberta dos antibióticos revolucionou o tratamento de infecções causadas por *S. aureus*, no entanto, continua sendo um patógeno preocupante devido ao contínuo desenvolvimento de cepas resistentes às drogas convencionais, como mostra a Fig. 4. Portanto, ainda é um desafio para a

comunidade científica desenvolver substâncias mais eficazes contra estas bactérias (CHAMBERS; DELEO, 2009).

Figura 4: Surgimento de alguns antibióticos e cepas resistentes de S. aureus nos séculos XX e XXI



Fonte: Santos, et al., 2007

1.2.1.2 Moraxella bovis

Moraxella bovis (M. bovis) é uma bactéria gram negativa pertencente à família *Moraxellaceae.* O gênero *Moraxella* contém 14 (quatorze) espécies de bactérias. A *M. bovis* é o principal agente causador de Ceratoconjuntivite Infecciosa Bovina (CIB). É a doença ocular bovina mais comum no gado e ocorre em populações de gado em todo o mundo. Todas as raças de gado são consideradas susceptíveis, embora uma menor incidência tenha sido relatada em bovinos Brahman e bovinos com mais pigmentação periocular (ALEXANDER, 2010; ANGELOS et al., 2010; FARN et al., 2001; ZBRUN et al., 2012).

CIB é caracterizada por lacrimejamento intenso e opacidade da córnea, que pode evoluir até ulceração, ocasionando cegueira temporária ou

permanente, descematocele e ruptura da córnea. É uma doença ocular altamente contagiosa e sua propagação tem sido atribuída à mosca cara (Musca autumnalis) (ALEXANDER, 2010; ZBRUN et al., 2012). A Fig. 5 mostra um olho bovino apresentando ceratoconjutivite infecciosa.

Figura 5: Imagem de olho bovino com cCratoconjuntivite Infecciosa Bovina (CIB).



Fonte: ALEXANDER, 2010

1.2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo empregados na degradação de diversos compostos orgânicos devido à sua eficiência e baixo custo. Estes processos baseiam-se na utilização de uma fonte com potencial de oxidação para produzir radicais ativos, como radical hidroxila (HO•), para catalisar reações de oxidação capazes de converter compostos orgânicos em compostos mais facilmente biodegradáveis ou mineralizando-os em CO₂ e H₂O (LEE et al., 2013; MISHRA; GOGATE, 2010).

Entre os Processos Oxidativos Avançados, a fotocatálise heterogênea tem recebido maior atenção no campo da remediação de águas. Neste processo, um semicondutor é excitado com luz para promoção de elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC). A região entre as duas bandas é denominada *"band gap"*, representado na Fig. 6. Quando o elétron é excitado da BV para a BC são formados sítios oxidantes e redutores, denominados par elétron-buraco (e⁻ - h⁺). Figura 6: Esquema de bandas de valência e condução de materiais semicondutores



1.2.2.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos semicondutores mais empregado em fotocatálise heterogênea, principalmente devido à sua fotoatividade, estabilidade física e química, baixa toxicidade e baixo custo (DEVI; KAVITHA, 2016).

O mecanismo de fotodegradação utilizando dióxido de titânio baseia-se na formação dos sítios oxidantes e redutores, e⁻ - h⁺. Nestes sítios moléculas de água (H₂O) ou hidroxilas (HO⁻) são oxidadas formando radical hidroxila (HO•) e moléculas de oxigênio (O₂) são reduzidas formando o radical superóxidos (•O₂⁻). Este radical superóxido provoca a formação de uma maior quantidade de radicais HO•. Os radicais hidroxilas são agentes oxidantes muito fortes, portanto provocam degradação de moléculas orgânicas por reações de oxidação, convertendo-as em CO₂ e H₂O. Abaixo está representado o possível mecanismo da fotocatálise usando dióxido de titânio (CHENG; YU; XING, 2012; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016; SELVAM et al., 2007).

$$TiO_2 + \lambda v (E_G \ge 3.2 \ eV) \to TiO_2 + (e_{BC}^- + h_{BV}^+)$$
 (1)

$$TiO_2 + h_{BV}^+ + HO^- \to HO^{\bullet}$$
⁽²⁾

$$TiO_2 + e_{BC}^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$$
 (3)

$$\bullet O_2^- + H_2 O \to HO^\bullet + HO^- \tag{4}$$

$$HO^{\bullet} + contamiante \rightarrow \cdots \rightarrow CO_2 + H_2O$$
 (5)

Na Fig. 7 está ilustrado o processo de fotocatálise utilizando dióxido de titânio como fotocatalisador (ASHKARRAN et al., 2014; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).



Figura 7: Esquema de bandas de valência e condução de materiais semicondutores

Um dos principais empecilhos quanto ao uso do dióxido de titânio como fotocatalisador é a rápida recombinação do par e⁻ - h⁺. Esta rápida recombinação dos pares e⁻ - h⁺ diminui a disponibilidade de radicais ativos para reagir com moléculas orgânicas, diminuindo assim a velocidade de descontaminação do meio (CHENG; LE; YU, 2010; XIONG et al., 2011).

O TiO₂ pode ser encontrado na natureza em três formas cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica), como mostrado na Fig. 8. Rutilo é a fase mais estável termodinamicamente, enquanto as fases anatase e broquita são metaestáveis e se transformam em rutilo por tratamento térmico. As propriedades físicas e químicas das três fases são distintas (BELLARDITA et al., 2011).





Apesar da fase rutilo apresentar menor *ban gap*, a fase anatase tem maior fotoatividade devido à sua maior área de superfície e menor taxa de recombinação dos pares elétrons-buracos. O TiO₂ P25 é formado por cerca de 75% de fase anatase e 25% de fase rutilo, sendo considerado uma proporção ideal para que as duas fases em conjunto apresentem efeitos sinérgicos levando a uma melhoria da atividade fotocatalítica. O TiO₂ P25 tem sido utilizado como um material padrão para reações fotocatalíticas (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

A tabela abaixo resume as principais propriedades das fases anatase, rutilo, broquita e do TiO₂ P25 (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

Propriedades	Anatase	Rutilo	Broquita	P25
Densidade (g/cm ³)	3,90	4,27	4,13	3,8
Gap de energia (eV)	3,2	3,0	-	>3,0
Índice de refração	2,52	2,72	2,63	2,49
Comprimento de onda limite (nm)	≤380	≤413	-	<400
Dureza	5,5-6,0	6,0-6,5	5,5-6,0	-
Tamanho médio (nm)	85	25	-	21-25

Tabela 1. propriedades das diferences lases de $102 e de 102 f z$	1 : propriedades das diferentes fases de 110_2 e de 1	$10_2 PZ$	25
--	---	-----------	----

Rodamina B, de nome IUPAC cloreto de (9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xatenilideno) dietilamonio, de estrutura química representada na Fig. 9, é um corante orgânico sintético e não biodegradável da classe dos corantes de xanteno. É largamente empregado na indústria têxtil para tingir tecidos, em vidros coloridos, canetas esferográficas, tintas de almofadas de carimbo, fotos coloridas e outros processos industriais de tingimento (JAIN et al., 2007; MISHRA; GOGATE, 2010; TAZIKI; SHEMIRANI; MAJIDI, 2012; XIONG et al., 2011b).





Rodamina B é um corante considerado perigoso, pois quando ingerido por seres humanos e animais provoca irritação na pele, nos olhos e no trato respiratório. Além da toxicidade, seu potencial carcinogênico também é comprovado experimentalmente (JAIN et al., 2007; LEE et al., 2013; TAZIKI; SHEMIRANI; MAJIDI, 2012). Devido aos efeitos nocivos da rodamina B ao homem e à natureza, diversas pesquisas têm buscado soluções viáveis para o tratamento de águas residuais contendo tal contaminante. O meio descrito comumente na literatura para remoção de rodamina B é a fotocatálise heterogênea utilizando materiais semicondutores (ASHKARRAN et al., 2014; CHENG; LE; YU, 2010; JAIN et al., 2007; LEE et al., 2013; PAULINO; ARAUJO; SALGADO, 2015; XIONG et al., 2011b; YANG et al., 2008).

1.2.3 COMPÓSITOS METAL-DIÓXIDO DE TITÂNIO

Um dos principais mecanismos disponíveis na literatura para vencer os problemas relacionados à rápida recombinação do par elétron-buraco e ao grande *band gap* da partícula TiO₂ é dopando-a com um metal de transição. O mecanismo fotocatalítico de compósitos metal-dióxido de titânio (Me-TiO₂), representado na Fig. 10, é semelhante ao do TiO₂ puro. No entanto, o metal serve como uma armadilha de elétrons. Quando os elétrons são excitados da BV para a BC a partícula de metal sobre o dióxido de titânio captura os elétrons excitados, diminuindo assim o processo de recombinação do par e⁻ - h⁺. Com mais pares e⁻ - h⁺ disponíveis mais radicais ativos serão formados, por consequência, mais reações de degradação dos contaminantes orgânicos ocorrerão (CHENG; LE; YU, 2010; COLLADO et al., 2013; TUNC, 2014; XIONG et al., 2011).

Figura 10: Ilustração esquemática do processo fotocatalítico com compósitos metaldióxido de titânio (Me-TiO₂).



Li et al., 2016 observaram que dióxido de titânio P25 dopado com Ag, Pt e Pd apresentaram maior ação fotocatalítica na degradação do ácido perfluorooctanóico, comparado ao dióxido de titânio puro. No mesmo sentido, Ashkarran et al., 2014 e Cheng et al., 2010 também observaram que compósitos prata-dióxido de titânio (Ag-TiO₂) apresentaram maior atividade fotocatalítica com rodamina B. É importante destacar ainda que a quantidade de metal sobre as partículas semicondutoras interfere no potencial fotocatalítico do material. Seery et al., 2007 e XIONG et al., 2011 observaram que excesso de prata sobre dióxido de titânio diminui a absorção da luz pela partícula e a adsorção de moléculas envolvidas no processo fotocatalítico, diminuindo, por consequência, sua atividade na fotodegradação do contaminante.

Os compósitos Ag-TiO₂ além de apresentarem maior atividade fotocatalítica de contaminantes orgânicos, apresentam maior potencial bactericida, quando comparados às partículas de Ag e TiO₂, separadamente. Ashkarran et al., 2014 e Su et al., 2009 observaram que compósitos Ag-TiO₂ são mais eficientes na descontaminação de *E.coli*.

Devido às suas propriedades fotoativas e antimicrobianas, compósitos de dióxido de titânio têm sido incorporados em matrizes poliméricas para descontaminação de águas e outras superfícies contendo contaminantes têxteis ou bactérias (RYU; CHUNG; KWAK, 2015).

1.2.4 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Nanopartículas de prata (AgNPs) são sintetizadas, com maior frequência, por processos de redução química. Sais de prata são utilizados como precursor e os agentes redutores mais comuns são borohidreto e citrato (BANKURA et al., 2012; SHARMA; YNGARD; LIN, 2009; WILEY et al., 2005).

Estas nanopartículas apresentam potencial antibacteriano contra patógenos gram-positivas e gram-negativas. Pesquisas comprovaram experimentalmente a atividade bactericida de AgNPs contra diversas bactérias resistentes aos medicamentos e drogas disponíveis no mercado, tais como *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*), *Escherichia coli* (*E. coli*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*), *Streptococcus pyogenes* (*S. pyogenes*) (BANKURA et al., 2012; LARA et al., 2010; LOK et al., 2006, 2007; SCANDORIEIRO et al., 2016).

O potencial antimicrobiano de nanopartículas metálicas dependendo tamanho e estabilidade das partículas. Quanto menor e mais estáveis forem as NP, maior será sua atividade bacteriana (LOK et al., 2007). Portanto, considera-se fundamental o controle sobre tamanho e estabilidade das partículas em sistemas empregando-as como agentes antimicrobianos.

Em função de seu potencial bactericida comprovado e baixa toxicidade para humanos, AgNPs têm sido empregadas em revestimento de dispositivos médicos, curativos para feridas e queimaduras, resinas dentárias e pomadas. Em outros produtos industriais como recipientes de alimentos, roupas, meias de sapatos, revestimentos de filtros de água, geladeira e máquinas de lavar roupas também tem sido empregado nanopartículas de prata (LARA et al., 2010; LOK et al., 2007; SEO et al., 2012; SILVER; PHUNG; SILVER, 2006).

1.2.5 PRODUÇÃO DE FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação (do inglês *electrospinning)* é uma técnica simples que tem sido empregada para produzir uma vasta gama fibras finas de polímeros sintéticos e naturais, com diâmetros em escala de micro a nanômetros (AN et al., 2009). . O equipamento de electrospinning, como representado na Fig. 11, consiste em uma bomba de infusão para seringa, em uma seringa com agulha metálica, uma fonte de alta tensão e um coletor condutor (GOH; SHAKIR; HUSSAIN, 2013). Um jato de fluido carregado é criado ao aplicar uma tensão suficientemente alta para superar a tensão superficial da solução. Antes de atingir o coletor, o solvente se evapora e o polímero é coletado como uma teia de finos fios interconectados (GOH; SHAKIR; HUSSAIN, 2013; KHEZLI; ZANDI; BARZIN, 2016).

Figura 11: Esquema do processo de eletrofiação.



Fonte: adaptado de (GOH; SHAKIR; HUSSAIN, 2013)

Os parâmetros críticos que afetam o processo de eletrofiação e a morfologia das fibras podem ser divididos em quatro tipos: propriedades estruturais do polímero (peso molecular e taticidade), parâmetros da solução de polímero (concentração, condutividade elétrica, viscosidade e tensão superficial), condições de processamento (tensão, distância da agulha ao coletor, velocidade de bombeamento e geometria da agulha) e parâmetros ambientais (temperatura, pressão atmosférica e umidade relativa)(GOH; SHAKIR; HUSSAIN, 2013; HUANG et al., 2016; KHEZLI; ZANDI; BARZIN, 2016).

A eletrofiação possibilita produção de fibras com alta relação superfícieárea-volume, com propriedades físicas, química e mecânicas únicas. Além disso, permite processar misturas de polímeros ou polímeros que transportam partículas, tais como prata, ouro, dióxido de titânio e óxido de zinco (CELEBIOGLU et al., 2014; HUANG et al., 2016; QUIRÓS et al., 2015).

Devido às estruturas e propriedades especiais, fibras eletrofiadas pura ou com aditivos específicos são empregadas em diversos campos da ciência para produção de dispositivos aplicáveis em implantes médicos, curativos para feridas, biossensores, filtros de água e liberação controlada de fármacos (KOHSARI; SHARIATINIA; POURMORTAZAVI, 2016; RYU; WOO; KWAK, 2015). Por exemplo, nanopartículas de prata foram incorporadas em fibras de álcool polivinílico (PVA)(CELEBIOGLU et al., 2014) e de quitosana/poli oxido de etileno (AN et al., 2009) utilizáveis como curativos para feridas.

1.2.5.1 Eudragit[®] L100

Eudragit L100 é o nome comercial dado ao copolímero poli (ácido metacrílico-b-metil metacrílico) na razão molar 1:1, de estrutura química representada na Fig. 12. É um polímero entérico biocompatível, caracterizado pela rápida dissolução em meios básicos e pela lenta dissolução em meios ácidos e neutros (ARAÚJO, 2015; COSTA, 2015; NISTA, 2012).

Figura 12: Estrutura química do Eudragit L100.



Sendo uma matriz polimérica pH-dependente, o Eudragit L100 tem sido amplamente empregado para liberação controlada de fármacos em regiões específicas do corpo. Por exemplo, Li et al. (2014) e Zhang et al. (2012) utilizaram micro e nanopartículas de Eudragit L100 para administração oral de insulina, Cilurzo et al. (2005) empregaram micropartículas deste copolímero para liberação controlada do fármaco piroxicam na mucosa sublingual, Di colo et al. (2001) empregaram o Eudragit na formação de gel para liberação controlada do antibiótico ofloxacina na região ocular. Sokolov et al. (2013) estudaram o emprego de fibras de Eudragit eletrofiadas como curativo para feridas contendo o anestésico lidocaína.

Apesar das estruturas do tipo micro/nanofibras exibirem propriedades superiores, pesquisas neste sentido envolvendo o Eudragit são recentes e em menor quantidade, comparado às que envolvem o emprego de micro e nano cápsulas (ARAÚJO, 2015).

Outro emprego recente para micro/nanofibras de Eudragit L100 é utilizando-as como matriz de carregamento de partículas fotoativas para tratamento de água (ARAÚJO et al., 2016).

CAPÍTULO 2

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRA-VIOLETA-VISÍVEL

A espectroscopia estuda a interação da matéria com a radiação eletromagnética. A depender da frequência de radiação que incide sobre um dado material diferentes respostas podem ser observadas, tais como, transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais. Transições rotacionais exigem menor energia, enquanto transições eletrônicas exigem uma energia maior (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A espectrofotometria no ultravioleta e visível (UV-Vis) tem se tornado uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais, principalmente devido à disponibilidade de instrumentação, simplicidade dos procedimentos, rapidez, exatidão e precisão da técnica e boa relação custoeficácia. É empregada, com maior frequência, na identificação qualitativa e quantitativa de íons de metais de transição, compostos orgânicos conjugados e macromoléculas biológicas (ABADI et al., 2012; TAZIKI; SHEMIRANI; MAJIDI, 2012). A Fig. 13 ilustra os componentes de um espectrofotômeto de absorção e o como é feita a caracterização de uma amostra qualquer. Figura 13: Ilustração dos componentes e do processo de leitura de amostras no espectrofotômetro UV-Vis.



Fonte: Analytical Chemistry Lab Manual, [201?].

O processo de absorção se inicia quando a luz passa através da amostra. Como demonstrado na Fig. 14 a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente P_0 e a radiação transmitida **P.**

Figura 14: Representação da potência irradiada e incidida e do caminho ótico.



A quantidade de luz transmitida é expressa tanto em transmitância como em absorbância. A transmitância (T) é definida como:

$$T = \frac{P}{P_0} \tag{6}$$

A absorbância (A) relaciona-se com a transmitância de acordo com a equação a seguir:

$$A = -\log T = \log \frac{P}{P_0} \tag{7}$$

A Lei de Lambert-Beer estabelece que a absorbância é diretamente proporcional ao caminho (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e a absortividade (ξ). A absortividade ξ é uma característica da substância (GOMES et al., 2008; ROCHA; TEIXEIRA, 2004; SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, 2002).

$$A = \xi bc \tag{8}$$

Considerando ξ e b constantes, a Lei Lambert-Beer torna-se semelhante à equação de uma reta.

$$Y = aX + b \tag{9}$$

 $A = aC + b \rightarrow \xi b = a$ (coeficiente angular) (10)

Para determinar a concentração de uma amostra de um dado material, basta montar uma curva de calibração utilizando concentrações conhecidas em função da absorbância determinada para cada concentração. Na figura abaixo está representada uma curva de calibração hipotética.

Figura 15: Ilustração de uma curva de calibração, absorbância X concentração.



Conhecendo a equação da curva de calibração do material e a absorbância da amostra de concentração desconhecida, pode-se determinar tal concentração utilizando a equação abaixo.

$$C = \frac{A-b}{a} \tag{10.1}$$

Sendo C, concentração; A, absorbância no comprimento de onda de máxima absorção; a e b são os coeficientes angular e linear, respectivamente, da curva de calibração.

2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Espectroscopia Raman é considerada uma técnica de espectroscopia vibracional e baseia-se em processos de espalhamento inelástico de luz pela matéria. Quando radiação eletromagnética incide sobre um material podem ocorrer espalhamentos elásticos ou inelásticos. No espalhamento elástico, também conhecido por espalhamento Rayleigh, a energia do fóton incidente é

a mesma espalhada. No espalhamento inelástico a frequência da radiação espalhada pode ser menor ou maior que a frequência da radiação incidida, denominados espalhamentos Stokes e anti-Stokes, respectivamente (RODRIGUES E GALZERANI., 2012).

A diferença de energia no espalhamento inelástico está relacionada às vibrações atômicas características, sendo portanto, utilizas em um espectro raman para fornecer informações químicas e estruturais dos materiais (RODRIGUES E GALZERANI., 2012).

2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O princípio da Microscopia Eletrônico de Varredura (MEV) tem por base a irradiação da amostra por um fino feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial que varia entre 0,3 keV a 30 keV, sob alto vácuo. Como representado na Fig 16 um microscópio eletrônico de varredura possui lentes eletromagnéticas utilizadas para colimar o feixe de elétrons na direção da abertura da objetiva, que ajusta o foco do feixe antes deste atingir amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Figura 16: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV)



Fonte: (SANTOS, 2009)
Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra é gerado uma série de sinais, os quais podem ser captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos. Os sinais de maior interesse são os de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os de raios-X característicos (AZEVEDO, 2010).

Os elétrons retroespalhados e secundários são utilizados na formação da imagem. Os elétrons retroespalhados são resultados de interações elásticas e provêm de camadas mais superficiais, logo fornecem imagens com informações de baixa profundidade. Elétrons secundários são produzidos na ionização do material da própria amostra e por isso fornecem imagens com maior resolução e maior profundidade de foco (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Os raios-x são gerados quando um elétron de uma camada mais interna é arrancado gerando uma vacância. Esta vacância passa a ser ocupada por elétrons de camadas mais externas (de maior estado energético) e sua energia excedente é liberada sob a forma de raios-X, cujos comprimentos de onda são característicos para cada elemento com o qual houve a interação. Um detector acoplado ao MEV, o EDS (Espectroscopia de Raios X por dispersão de Energia), mede o valor dessa energia, permitindo a identificação dos elementos químicos constituintes da amostra (AZEVEDO, 2010).

2.4 DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ

O Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) vem sendo extensivamente utilizada para determinar distribuição de tamanho de partículas coloidais em dispersões. Nesta técnica a amostra é iluminada por um laser e a luz espalhada é detectada num ângulo θ. O correlator armazena os dados e calcula a função de correlação da intensidade de luz espalhada que são captadas e processadas pelo computador, como representado no esquema da Fig. 17 (MORAIS, 2011). Figura 17: Esquema representando componentes de um equipamento para mediadas de espalhamento dinâmico de luz.



Fonte: (MORAIS, 2011)

A intensidade da luz espalhada resultante é dependente do tamanho da partícula em função dos movimentos brownianos (aleatório). Partículas maiores se movem mais lentamente e espalham mais o laser. Partículas menores se movem mais rapidamente e espalham menos o laser (FAYAD et al., 2015; HASSAN; RANA; VERMA, 2015;).

A relação entre o tamanho da partícula e sua velocidade devido ao movimento Browniano é definida pela equação de Stokes-Einstein (FAYAD et al., 2015; KASZUBA et al., 2008):

$$D_H = \frac{kT}{6\pi nD} \tag{11}$$

Sendo D_H o diâmetro hidrodinâmico ou efetivo, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, η a viscosidade do solvente e D o coeficiente de difusão.

2.5 POTENCIAL ZETA

Potencial zeta é um parâmetro físico-químico de particular importância na caracterização da interface sólido/líquido, podendo ser determinado por métodos eletrocinéticos, tal como a eletroforese (DING et al., 2015; LI et al., 2016). Este método baseia-se na determinação da mobilidade de partículas dotadas de cargas superficiais num líquido estacionário sob a ação de um campo elétrico (MONTEIRO, 1998).

Partículas em uma dispersão coloidal carregam uma carga elétrica de superfície que podem ter muitas origens, dependendo da natureza da partícula e do meio ao redor. Uma carga forma-se geralmente devido a adsorção de espécies iônicas pela superfície ou pela ionização dos grupos que formam a estrutura superficial. A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contraíons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido, como representado na Fig. 18 (DING et al., 2015; LEROY et al., 2015; SCHAFFAZICK et al., 2003).





Fonte: (AZEVEDO, 2005)

Assim como representado na Fig. 18 a dupla camada elétrica é formada por duas regiões: Uma camada externa difusa e uma camada interna mais compacta de íons, conhecida como camada de Stern. Estas duas regiões são separadas pelo plano de cisalhamento. Em um campo elétrico aplicado cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma (os da camada de Stern) se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio que o circunda (camada difusa) é denominado potencial zeta (DING et al., 2015; LI et al., 2016).

O potencial Zeta é um bom índice da magnitude da interação entre partículas dispersas num meio líquido e é usado para avaliar a estabilidade de sistemas coloidais (USKOKOVIĆ et al., 2011). Quanto maior o potencial zeta, maior é a carga de superfície e maior será sua estabilidade eletrostática. Em geral a linha que divide as suspensões em estáveis e instáveis é marcada em 30mV em módulo. Assim, partículas com potenciais acima de 30 mV são consideradas estáveis (VALE et al., 2015).

2.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

O Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscope - AFM) foi desenvolvido por Binnig, Quate e Gerberem em 1986, após o surgimento do microscópio de tunelamento (Scanning Tunneling Microscope – STM) em 1981. O AFM e o STM fazem parte de uma classe de instrumentos pertencentes ao grupo de microscopias chamadas SPM (Scanning Probe Microscopy – SPMs) (FERREIRA; YAMANAKA, 2006; HERRMANN et al., 1997).

As técnicas SPMs proporcionaram grandes avanços em nanociência por possibilitarem geração de imagens com mapeamento topográfico em escala atômica com alta resolução e em três dimensões, além de permitir uma análise de propriedades físicas e químicas de materiais nanométricos (JALILI; LAXMINARAYANA, 2004; SEBASTIAN; GANNEPALLI; SALAPAKA, 2007; TAO; BHUSHAN, 2006;).

A grande vantagem do AFM em relação ao STM é a possibilidade de caracterizar materiais não condutores, podendo ser empregado na caracterização materiais cerâmicos, vidros e polímeros convencionais. Além disso, uma vez que o microscópio de força atômica opera em pressão atmosférica, vácuo e em meios líquidos tem se tornado uma ferramenta útil na caracterização de materiais biológicos (FERREIRA; YAMANAKA, 2006; JALILI; LAXMINARAYANA, 2004; MACHIDA et al., 2012; NAKAMURA, 2007).

Tal como representado na Fig. 19 o Microscópio de Força Atômica é formado por uma sonda (agulha ou ponta + cantiléver), sistema piezelétrico, fonte laser, fotodetector, circuitos de realimentação e um computador.





Fonte: (HERRMANN et al., 1997)

O princípio de funcionamento do AFM se baseia na varredura da superfície da amostra com uma ponta, geralmente com diâmetro menor que vinte nanômetros, posicionada na extremidade de um microcantiléver. Ο mecanismo de realimentação permite o "scanner" piezelétrico manter a ponta com uma força constante (para obter a informação da altura) ou altura constante (para obter informação da força) acima da superfície da amostra. À medida que ocorre variações da força ponta-amostra ou presença de "acidentes geográficos" a ponta promove deflexões no cantiléver. O feixe laser que atinge a extremidade livre do cantilever é refletida e incide no fotodetector, que mede as variações de posição e de intensidade da luz produzidas pelas deflexões do cantiléver. Essas diferenças capturadas no detector são processadas por um software e convertidas em imagens topográficas 2D e 3D da superfície (DA SILVA et al., 2011; FERREIRA; YAMANAKA, 2006; HERRMANN et al., 1997; JALILI; LAXMINARAYANA, 2004).

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O dióxido de titânio comercial (P25) e o corante rodamina B foram obtidos da vetec. O precursor nitrato de prata (AgNO₃) e o agente redutor borohidreto de sódio (NaBH₄) foram obtidos da sigma aldrich. Eudrit[®] L100 utilizado para eletrofiação foi obtido da Evonik. Os meios Muller-Hinton (MH), Ágar e Brain Heart Infusion (BHI) utilizados nos testes de sensibilidade antimicrobiana foram obtidos da sigma aldrich. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhum tratamento adicional e a água Milli-Q foi utilizada na preparação das soluções.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese das nanopartículas de prata (AgNPs)

Nanopartículas de prata foram preparadas pelo processo de redução química (ALOTHMAN et al., 2010; VAN HYNING; KLEMPERER; ZUKOSKI, 2001). Inicialmente preparou-se soluções do agente precursor nitrato de prata (AgNO₃) a 0,001 mol.L⁻¹ e do agente redutor borohidreto de sódio (NaBH₄) a 0,002 mol.L⁻¹. A solução do agente redutor é colocada em um banho de gelo para resfriamento. Após o sistema atingir uma temperatura na faixa de 2 a 3 °C a solução de nitrato de prata é adicionada lentamente sob a solução de borohidreto numa proporção de 1:3 (v/v), sob agitação vigorosa e constante. O sistema é mantido sob agitação e resfriamento por 1 hora. A Fig 20 resume o processo de síntese.

Figura 20: Esquema de síntese de nanopartículas de prata.



3.2.2 Síntese de nanocompósitos dióxido de titânio-prata (Ag-TiO₂)

Compósitos de dióxido de titânio-prata (Ag-TiO₂) foram preparados pelo método de redução química, tomando por base a metodologia descrita por (RYU; CHUNG; KWAK, 2015). Inicialmente nanopartículas de TiO₂ comercial, P25, foram irradiadas com luz ultravioleta (20 W e λ =254 nm) durante 1 (uma) hora para induzir a hidrofilicidade da superfície. Em seguida, 0,3 g de TiO₂ tratado com UV foram dispersos em 150 mL de agua mili-Q e o pH foi ajustado para valores entre 8,0-8,2, utilizando hidróxido de amônio aquoso, para aumentar a adsorção dos íons Ag⁺. Foi adicionado AgNO₃ numa proporção de 0,1, 1,0, e 2,0% de Ag:Ti. A dispersão foi sonicada por 1 (uma) hora para aprimorar a dispersão das partículas de TiO₂, e mantida em resfriamento, a 10 °C, por 30 (trinta) min para melhor adsorção dos íons Ag⁺. Por fim, o agente redutor, NaBH₄, foi adicionado lentamente e deixado o sistema em agitação por mais 30 (trinta) min, a temperatura ambiente. A Fig. 21 mostra o esquema de síntese de nanocompósitos prata-dióxido de titânio

Figura 21: Esquema de síntese de nanocompósitos prata-dióxido de titânio.



Após o processo de síntese, as dispersões dos nanocompósitos foram centrifugadas, obtendo-se um pó de coloração amarronzada. Em seguida o pó foi lavado com água Miliq e deixado secar a temperatura ambiente para posteriores caracterizações e aplicações.

3.2.3 Síntese dos compósitos EDGT/TiO2 e EDGT/Ag-TiO2

Os compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂ foram obtidos por eletrofiação, através da incorporação das partículas de dióxido de titânio e do compósito Ag-TiO₂ em fibras de Eudragit[®] 1100. O compósito utilizado foi o obtido com 1,0% de prata. Inicialmente foram preparadas duas dispersões, TiO₂ e Ag-TiO₂, adicionando-se 0,0012g em 6 mL de etanol anidrido, seguido de sonicação por 15 min. 1,2 g de Eudragit L100 foi adicionado em cada dispersão e deixado em agitação, em recipiente fechado, ate a completa dispersão do eudragit (ARAÚJO et al., 2016).

Como mostra a Fig. 22, cada dispersão obtida anteriormente foi transferida para uma seringa de 10 (dez) mL conectada a uma agulha metálica de 0,7 mm de diâmetro, onde foi aplicada uma ddp (diferença de potencial) de 12 kV. A seringa é conectada a uma bomba de infusão de seringa que controla a taxa de fluxo da solução polimérica. Durante o processo as fibras são depositadas sobre uma folha de alumínio em um coletor estático a 20 (vinte) cm de distância da agulha. A teia de eudragit eletrofiado é retirada e deixada em tratamento térmico a 120 °C, durante 12 horas (COSTA, 2015).



Figura 22: Esquema de obtenção dos compósitos EDGT/TiO2 e EDGT/Ag-TiO2

(3) 1,2 g de Eudragit L100 e deixar sob agitação

3.2.4 Fotodegradação de rodamina B (RhB)

O efeito fotoativo do nanocompósito foi analisado pela fotodegradação de rodamina B, com base nas metodologias descritas por (ASHKARRAN et al., 2014; XIONG et al., 2011). Os testes fotocatalíticos utilizando o corante RhB foi realizado sob luz UV, a temperatura ambiente e em agitação. Antes de submeter à irradiação UV, 50 mL da dispersão contendo RhB a 2×10^{-6} mol.L⁻¹ e o fotocatalizador sólido a 0,02 g.l⁻¹ mantido em agitação durante 20 min em escuro, para permitir o equilíbrio de adsorção. A mistura foi então irradiada com uma lâmpada UV de 20 W e comprimento de onda 254 nm durante 2 (duas) horas. A cada 15 (quinze) min alíquotas de 5 (cinco) mL foram retiradas e centrifugadas. A concentração final de RhB no eluente foi analisada utilizando um espectrofotômetro UV-vis. A Fig. 23 mostra o fluxograma do processo de fotodegradação da Rodamina B.





3.2.5 Preparo de discos para testes de difusão em Ágar

Os discos de TiO₂ e de Ag-TiO₂ foram preparados na forma de pastilhas prensadas. Foram pesados 0,20 g de cada material e prensados a 20 kN/cm² de pressão. Os discos de Eudragit L100 incorporados TiO₂ e Ag-TiO₂ foram recortados da própria teia de fibras eletrofiadas e tratadas termicamente.

3.2.6 Ensaios antimicrobianos

3.2.6.1 Disco de difusão em Ágar

O efeito inibidor das partículas de TiO₂, dos compósitos Ag-TiO₂ e dos compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂ foi testado contra *S. aureus* ATCC 25923 pelo método de difusão em ágar, seguindo as recomendações *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2013).

A bactéria foi semeada no meio Brain Heart Infusion (BHI) ágar durante 24 (vinte e quatro) horas a 37 °C. Em seguida foi suspensa em 5 mL de solução salina estéril com turvação equivalente ao tubo 0,5 da escala de Mac Farland equivalente a 1×10^8 unidades formadoras de colônia - UFC/ml. Um swab estéril foi embebido na suspensão e aplicado sobre a superfície das placas com Ágar Muller-Hinton (BONA et al., 2014; CLSI, 2013; DA SILVA et al., 2016; MABONI, 2013;). Discos de TiO₂ e Ag-TiO₂ foram colocados em uma placa e discos de Eudragit L100 incorporado TiO₂ e de Eudragit L100 incorporado Ag-TiO₂ foram colocados em outra placa. Todas as placas foram incubadas durante 24 (vinte e quatro) horas a 37 °C, para posterior análise da zona de inibição do crescimento bacteriano. A Fig. 24 mostra Esquema para o método do disco de difusão em Ágar.

Figura 24: Esquema para o método do disco de difusão em Ágar.



3.2.6.2 Microdiluição em caldo

Usando o método de microdiluição em caldo, regulamentado pelo CLSI (CLSI, 2013), determinou-se a concentração bactericida mínima (CBM) dos compósitos Ag-TiO₂ e das nanopartículas de prata para *S. aureus* ATCC 25923 e *M. bovis* ATCC 10900.

Na preparação do inóculo, colônias desenvolvidas em Ágar Muller-Hinton foram utilizadas para obtenção de uma suspensão bacteriana em solução salina com turvação equivalente ao tubo 0,5 da escala de Mac Farland equivalente a 1×10^8 UFC/ml. 0,1 mL desta suspensão bacteriana foi inoculada em tubos contendo 9,9 mL do meio Mueller-Hinton (MH), obtendo-se 1×10^6 UFC/mL (diluição de 1:100). 200 µL do caldo MH puro foi adicionado em cada poço da microplaca. Em seguida 200 µL da dispersão do compósito Ag-TiO₂ a 2 mg×mL⁻¹ foram diluídos do primeiro até o último poço numa razão 1:2, descartando-se os últimos 200 μ L. Após diluição Inoculou-se 10 μ L do caldo contendo o micro-organismo em cada poço, deixando-os numa concentração bacteriana de 5x10⁴ UFC/mL, exceto, na coluna de poços que serviram como controle negativo. As microplacas foram incubadas a 37 °C por 24 horas. Como representado na Fig. 25, com o auxílio de um replicador multicanal o conteúdo de cada poço da microplaca foi inoculado em placas contendo ágar Mueller-Hinton e incubadas por 24 horas. Como controle negativo utilizou-se apenas MH e como controle positivo o caldo e o inóculo bacteriano. A CBM foi definida como a menor concentração do compósito em estudo capaz de causar a morte do inóculo (CLSI, 2013; MABONI, 2013; SÁ et al., 2011).

Figura 25: Esquema para o método de microdiluição em caldo.



3.2.7 Técnicas de caracterização

3.2.7.1 UV-Vis

Um espectrofotômetro UV-Vis, modelo Hach DR 5000, foi utilizado para realizar medidas de absorbância de dispersões coloidais de prata, de TiO₂ e de Ag-TiO₂ e para determinar a concentração de rodamina B durante o tempo de fotodegradação. O dispersante utilizado em todas as caracterizações foi água mili-Q.

O espectro de absorbância para nanopartículas de prata foi obtido após diluição de uma alíquota do colóide em água mili-Q na proporção de 1:2. Para as dispersões de TiO₂ e Ag-TiO₂ foram preparadas dispersões a 0,002 g×L⁻¹, mantidas em ultra-som por 15 (quinze) min.

Para determinar a concentração de RhB no processo de fotodegradação foi construída uma curva de calibração (absorção X concentração) a partir da leitura de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção (553 nm) para 8 (oito) amostras de concentrações conhecidas (2,7 μ M; 2,5 μ M; 2,3 μ M; 2,0 μ M; 1,5 μ M; 1,2 μ M; 0,8 μ M; e 0,1 μ M;). As soluções de concentrações conhecidas foram preparadas por diluição a partir de uma solução mãe a 1 x 10^{-4} mol×L⁻¹.

3.2.7.2 Tamanho de partícula e Potencial zeta (ZP)

O potencial zeta e o tamanho das partículas nas dispersões de AgNPs, de TiO₂ e de compósitos Ag-TiO₂ foram determinados usando o equipamento Zeta Sizer Nano Z590 (Malvern Instruments, Malvern, UK). Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo cada constituído por 20 medições individuais.

Antes de realizar as medidas uma alíquota da dispersão de AgNPs foi diluída em água mili-Q na proporção de 1:3 e dispersões de TiO₂ e dos compósitos Ag-TiO₂ foram preparadas em uma concentração de 0,002 g×L⁻¹, mantidas em ultra-som por 15 (quinze) min.

3.2.7.3 MEV

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Hitachi TM-1000, com um detector de energia dispersiva de raios X (EDS) foi utilizado na aquisição de imagens superfície, espectros EDS e mapeamentos elementares do compósito Ag-TiO₂ e das fibras. As amostras foram metalizadas com ouro por 2 (dois) minutos antes da varredura, cuja espessura da camada metálica formada foi de 50 nm.

3.2.7.4 RAMAN

Espectros Raman das partículas e das fibras foram obtidos a partir do equipamento Raman modelo Witek 300 (LabRam Horiba Evolution) com um laser de 532 nm. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.2.6.5 AFM

Análises topográficas das superfícies das partículas de TiO_2 e do compósito Ag-TiO₂ foram realizadas por imagens AFM obtidas em um microscópio de força atômica comercial (Agilent AFM/STM microscope, Molecular Imaging Picoplus, EUA). Foram obtidas as áreas de varredura variando de 1,0 µm x 1,0 µm com uma resolução de 512 x 512 pixels.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 NANOPARTÍCULAS DE PRATA: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

A preparação das nanopartículas de Ag foi realizada pela adição do precursor nitrato de prata sobre o agente redutor borohidreto de sódio, sendo observada uma coloração amarelada na dispersão resultante (Fig. 26), o que caracteriza a formação de nanopartículas de prata (AgNPs) (BHADURI et al., 2013).

Figura 26: Dispersão de AgNPs obtidas por redução por borohidreto de sódio.



A reação dos íons prata com borohidreto de sódio está representada abaixo (PATIL et al., 2012):

 $2 \text{ AgNO}_{3(aq)} + 2 \text{ NaBH}_{4(aq)} \leftrightarrow 2 \text{ Ag}^{0} + 2 \text{ NaNO}_{3(aq)} + \text{H}_{2(g)} + \text{B}_{2}\text{H}_{6(aq)}$ (12)

O mecanismo de formação das nanopartículas de prata, representado na Fig 27, baseia-se na redução dos íons prata (Ag⁺) à prata metálica (Ag⁰) pelo agente redutor. Depois disso, a prata metálica é submetida à nucleação e à aglomeração em grupos oligoméricos, resultando na formação de partículas de prata coloidal (PATIL et al., 2012).



Figura 27: Mecanismo de formação das AgNPs por meio de redução química.

Fonte: (GARCÍA-BARRASA; LÓPEZ-DE-LUZURIAGA; MONGE, 2011)

As dispersões de prata foram caracterizadas por espectroscopia no UV-Vis e espalhamento dinâmico de luz (DLS). Por UV-Vis determinou-se a banda de absorção característica, a qual fornece informações acerca do tamanho, forma e dispersão das partículas. Por DLS foram determinados diâmetro médio das partículas e o potencial zeta, que se relaciona ao grau de estabilidade eletrostática.

O espectro UV-Vis para dispersões de nanopartículas de prata é caracterizado por uma intensa absorção. Esta absorção se deve à oscilação coletiva dos elétrons de condução quando a radiação eletromagnética interage com a partícula, fenômeno denominado de Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (RPSL), representado na Fig. 28 (CAÑAMARES et al., 2005). Este fenômeno ocorre em partículas de metais nobres, como a prata, em dimensões manométricas, devido à separação em suas bandas de energia. O espaçamento de suas bandas de energia diminui à medida que o tamanho da partícula cresce, até se tornar contínuo em partículas grandes (MORTON; SILVERSTEIN; JENSEN, 2011).

Figura 28: Diagrama esquemático ilustrando um plasmon de superfície localizado.



Fonte: (WILLETS; DUYNE, 2007)

O perfil da banda de absorção UV-Vis das nanopartículas de prata tem relação direta com o tamanho, forma e o grau de dispersão das partículas. A banda mais estreita é característica de colóides de partículas monodispersos enquanto que banda de absorção deslocada para maiores comprimentos de onda é resultado de nanopartículas maiores. Quanto a forma, em partículas não esféricas, dependendo de sua simetria, devem aparecer duas ou mais bandas de absorção (DE OLIVEIRA; CARDOSO, 2014; DOUGLAS et al., 2008; PATIL et al., 2012; RAFIQUEE et al., 2015; YEE et al., 2014).

O aparecimento de uma única banda no espectro de absorção UV-Vis do colóide de prata (Fig. 29) sugere que as partículas são esféricas e o pico de absorção máxima localizado em 392 nm indica que as partículas dispersas possuem diâmetros em torno de 10 a 14 nm (DE OLIVEIRA; CARDOSO, 2014; SANTANA, 2012).

Figura 29: Espectro UV-Vis de AgNPs preparadas por redução química com NaBH4



O tamanho médio das partículas, determinado por DLS, foi de 10,98 \pm 0,02 nm de diâmetro e o potencial zeta obtido foi de -26,40 \pm 1,14 mV. Este tamanho está em concordância com o valor estimado com base no UV-Vis. O potencial negativo se deve a adsorção de íons BH₄⁻ na superfície das partículas, como mostra a Fig. 30. As cargas superficiais levam a uma estabilização eletrostática das partículas, no entanto, como o potencial zeta é considerado baixo (ZP < 30 mV) esta dispersão é pouco estável (DE OLIVEIRA; CARDOSO, 2014; MELO et al., 2012).



Figura 30: Esquema mostrando forças repulsivas capazes de estabilizar AgNPs reduzidas por NaBH₄.

Fonte: Melo et al., 2012

Uma vez que as propriedades das AgNPs (incluindo a atividade antimicrobiana) são dependentes do tamanho e estabilidade (GHOSH et al., 2010) a estratégia utilizada neste trabalho foi a síntese de nanopartículas de prata sobre partículas de TiO₂, visando obter compósitos Ag-TiO₂ com potencial fotoativo e antimicrobiano.

Nas seções seguintes serão detalhados os resultados referentes à obtenção do nanocompósito Ag-TiO₂, o potencial fotocatalítico e antimicrobiano. Além da síntese dos compósitos EDGT/TiO₂ EDGT/Ag-TiO₂.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E DOS NANOCOMPÓSITOS Ag-TiO₂

Após o processo de síntese a dispersão do nanocompósito Ag-TiO₂ foi centrifugada, obtendo um pó de coloração marrom (Fig. 31). A diferença de coloração do pó é uma evidência de que o compósito foi formado (RYU; CHUNG; KWAK, 2015).

Figura 31: Pó de TiO₂ e de Ag-TiO₂ obtidos a partir de suas dispersões .



Os pós foram caracterizados por Microscopia de Força Atômica (AFM), espectroscopia Raman e por energia dispersiva (EDS). Dispersões aquosas do pó de TiO₂ e Ag-TiO₂ foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis e por espalhamento dinâmico de luz (DSL).

O mecanismo de formação dos nanocompósitos Ag-TiO₂ está representado na Fig. 32. Após adição do hidróxido de amônio (NH₄OH), os íons idróxidos (HO⁻) são adsorvidos sobre as nanopartículas de TiO₂. Ao adicionar o precursor AgNO₃, os íons Ag⁺ são atraídos para a superfície do TiO₂, que em seguida são reduzidos pelo redutor, NaBH₄, formando o nanocompósito Ag-TiO₂.

Figura 32: Mecanismo de formação do nanocompósito Ag-TiO₂.



Na Fig. 33 estão representados os espectros UV-Vis para colóides de Ag⁰, TiO₂ e do nanocompósito Ag-TiO₂. A dispersão de dióxido de titânio puro apresenta absorção na região ultravioleta, correspondente aos fótons de energia necessário para superar o *ban gap* e promover às excitações eletrônicas da banda de valência para a banda de condução (DEVI; REDDY, 2010). Como demonstrado na seção anterior, nanopartículas de prata

apresentam absorção característica na região visível, em torno de 400 nm, devido à excitação de plasmons de superfície. Observa-se que a dispersão Ag-TiO₂ exibe um ombro de absorção na região visível correspondente a RPSL de nanopartículas de prata, sendo, portanto, uma evidência de que há partículas de prata sobre o dióxido de titânio formando o nanocompósito Ag-TiO₂ (LEONG et al., 2014; TUNC, 2014b).

Figura 33: Espectros UV-Vis para Ag⁰, TiO₂ e Ag-TiO₂.



nanopartículas Nos espectros Raman das de TiO₂ е dos nanocompósitos Ag-TiO₂ (mostrado na Fig. 34) são observados picos característicos da fase anatase. Os picos em 138 cm⁻¹ (E_a) e 387 cm⁻¹ (B_{1a}) são referentes ás vibrações do tipo flexão das ligações O-Ti-O, enquanto os picos em 504 cm⁻¹ (A_{1a}/B_{1a}) e 628 cm⁻¹ (E_a) são correspondentes às vibrações do tipo alongamento da ligação Ti-O (AHMED et al., 2011; ARAÚJO et al., 2015). No entanto, no espectro para o nanocompósito são observados picos adicionais característicos de Aq⁰ e Aq-OH.

Figura 34: Espectro Raman de TiO₂ e nanocompósito Ag-TiO₂.



Os diâmetros das partículas (tamanho) e o potencial zeta (ZP), determinados por DLS, estão representados na Tabela 2. A partir dos dados é possível observar que a dispersão dos compósitos Ag-TiO₂ apresentam maior tamanho de partícula, comparado aos colóides de Ag^0 e TiO₂ puros. Este aumento do tamanho de partícula é uma consequência da presença de aglomerados de Ag^0 sobre o TiO₂ e também da agregação dos grãos de TiO₂ (LI et al., 2016a). As dispersões dos compósitos apresentaram maior potencial zeta (mais negativo) que dos colóides puros, sendo, portanto, mais estáveis, uma vez que valores de potencial zeta > ± 30 mV fornecem forças repulsivas suficientes para manter as partículas dispersas (NUR; LEAD; BAALOUSHA, 2015).

Tabela 2: Potencial Zeta e Tamanho de partículas para Ag⁰, TiO₂ e Ag-TiO₂

Amostra	ZP(mV)	Tamanho (nm)
Ag ⁰	-26,40 ± 1,14	10,98 ± 0,02
TiO ₂	-30,60 ± 0,33	$62,46 \pm 0,40$
Ag- TiO ₂ (0,1%)	-45,80 ± 0,49	106,97 ± 0,67
Ag- TiO ₂ (1,0%)	-43,70 ± 0,98	112,40 ± 0,56
Ag- TiO ₂ (2,0%)	-43,50 ± 0,37	112,80 ± 1,03

A partir do EDS e pelo mapeamento por identificação dos componentes também é possível confirmar a presença de Ag^0 sobre o TiO₂, formando o nanocompósito Ag-TiO₂. No espectro EDS (Fig. 35 a) observa-se picos referentes ao titânio, oxigênio e prata. No mapeamento (Fig. 35 b) são observados pontos verdes, em maior quantidade, referente ao Ti nas partículas de TiO₂ e pontos vermelhos referente à prata metálica (CHOWDHURY; GHOSH; KANTI, 2016; GEETHA; KAVITHA; RAMESH, 2015; LEONG et al., 2014).



Figura 35: Espectro EDS (a) e mapeamento elementar (b) de Ag-TiO₂

A análise topográfica da superfície foi realizada por AFM. A Fig. 36 mostra imagens 3D e seus respectivos perfis de rugosidade para TiO₂ e Ag-TiO₂. É observado um aumento da camada de 8,9 nm em TiO₂ para 10,5 nm e 33 nm em Ag-TiO₂ (1,0%) e Ag-TiO₂ (2,0%), respectivamente, que se deve à formação de aglomerados de Ag⁰ sobre o TiO₂. Os nanocompósitos também apresentam um perfil de rugosidade diferente do dióxido de titânio puro. A formação de picos e vales mais intensos e mais largos para os compósitos se deve ao aumento no tamanho de grãos, devido aos aglomerados de prata

formados sobre a partícula de dióxido de titânio (BURNAT et al., 2015; CARNEIRO et al., 2007).

Figura 36: Imagens AFM em 3D e seus respectivos perfis de rugosidade para TiO₂ (a) Ag-TiO₂ (1%) (b) e Ag-TiO₂ (2%) (c).



4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS EDGT/TiO₂ E EDGT/Ag-TiO₂

A morfologia dos compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂ obtidos por eletrofiação foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e a composição foram determinadas por Raman e EDS.

Na Fig. 37 está apresentada a microscopia eletrônica de varredura para fibras de Eudragit[®] L100 puro obtidas por eletrofiação. As fibras apresentam morfologia plana e superfície lisa. O principal fator determinante na morfologia e diâmetro das fibras é a concentração de Eudragit[®] L100 em álcool, sendo 200 mg×mL⁻¹ (utilizada neste trabalho) a concentração ideal para produção de fibras finas e livres de defeitos (COSTA et al., 2015). Em concentração menores, devido a baixa viscosidade, as fibras são formadas com defeitos do tipo pérola. Em concentrações maiores as fibras são livres de defeitos, no entanto possuem diâmetro elevado (COSTA et al., 2015).

Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura das fibras de Eudragit[®] L100 pura.



As Figs. 38 a e b mostram, respectivamente, o mapeamento elementar por EDS e imagem de microscopia eletrônica de varredura para o compósito EDGT/TiO₂. A presença de pontos vermelhos referente ao titânio no mapeamento elementar evidencia que as partículas de TiO₂ foram incorporada às fibras com sucesso, formando o compósito. A micrografia da Fig. 38 b mostra que as fibras do compósito EDGT/TiO₂ apresentaram morfologia semelhante à do Eudragit[®] L100 puro.

Figura 38: Mapeamento elementar por EDS (a) e Microscopia eletrônica de varredura (b) para EDGT/TiO₂.



A presença de pontos rosa referente ao titânio e de pontos azuis referente à prata no mapeamento elementar por EDS da Fig. 39 a evidencia que o compósito EDGT/Ag-TiO₂ formados com sucesso. Na micrografia da Fig. 39 b também é possível observar as fibras do compósito EDGT/Ag-TiO₂ apresentaram morfologia semelhante à do Eudragit[®] L100 puro.

Figura 39: Mapeamento elementar por EDS (a) e Microscopia eletrônica de varredura (b) para o compósito EDGT/Ag-TiO₂.



A Fig 40 mostra o espectro Raman para fibras de Eudrait L100. Pode-se observar picos em 1452 cm⁻¹ e 1730 cm⁻¹, atribuídos as vibrações angulares da ligação –CH₂- e ao estiramento da ligação C=O, respectivamente. É observado ainda picos em 1205 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹, 958 cm⁻¹ e 810 cm⁻¹ referentes às vibrações angulares de C-H e C-C (RIZI et al., 2011).

Figura 40: Espectro Raman do Eudragit[®] L100.



Como mostra o espectro Raman dos compósitos EDGT/Ag-TiO₂ (Fig. 41) além dos picos das vibrações características das ligações químicas presentes no Eudragit[®] L100, são observados também vibrações características das ligações de TiO₂.

Figura 41: Espectro Raman de Eudragit L100 contendo Ag-TiO₂.



4.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B

O potencial fotocatalítico do compósito foi avaliado através da descoloração de Rodamina B (RhB). Inicialmente obteve-se o espectro UV-Vis da rodamina B (Fig. 42) para determinar seu comprimento de onda de máxima absorção.

Figura 42: Espectro UV-Vis de RhB pura.



A intensidade de absorção a 553 nm (máximo de absorção) foi registrada para diferentes amostras de concentrações conhecidas de RhB. Com os valores de concentração e absorção obteve-se uma curva de calibração padrão (Fig. 43) que, após ajustá-la utilizando o software Origin Pro 8.0, fornece os valores referentes aos coeficientes angulares (b) e linear (a), e o coeficiente de correlação linear (R²). O R² igual a 0,9914 é desejável, pois quanto mais próximo de 1, maior a correlação entre os dados.

Figura 43: Curva de calibração para rodamina B



Uma vez que a absortividade e o caminho óptico são constantes em todas as medidas, a Lei Lambert-Beer estabelece que a absorbância varia em função da concentração de acordo com a equação da curva de calibração. Assim sendo, os valores dos coeficientes angular e linear são utilizados na equação abaixo para determinar as concentrações (C) do corante RhB a partir das medidas de absorbância (A) em diferentes tempos de fotocatálise.

$$\mathbf{C} = \frac{\mathbf{A} - \mathbf{0}, \mathbf{01182}}{\mathbf{0}, \mathbf{15492}} \tag{13}$$

O processo de fotodegradação da rodamina B foi acompanhado por medição da absorbância na região do UV-Vis da solução residual ao longo de 2 horas (Fig. 44).

Figura 44: Espectros de absorção em diferentes tempos de fotodegradação para RhB/TiO₂ (a) e RhB/Ag-TiO₂ (b), sob luz UV.



Para estes experimentos foi observado uma diminuição mais intensa no espectro de absorção da RhB em presença de nanocompósito Ag-TiO₂ do que para o TiO₂ puro. Esta diminuição gradual no espectro de absorção sem deslocamento do pico principal de absorção sugere uma clivagem completa dos cromóforos de RhB (GUAN et al., 2013; OUYANG et al., 2009; XIONG et al., 2011).

Para analisar os efeitos relativos à degradação do corante por meio da radiação (fotólise) e a adsorção foram testadas uma solução de RhB pura em luz UV e RhB na presença do compósito em escuro. Como mostrado na Fig. 45 estes efeitos são mínimos e não influenciam na diminuição da concentração de RhB no meio reacional ao longo do processo de fotocatálise.

Figura 45: Curva C/C_0 em função do tempo de degradação da rodamina B.



Como ilustrado na Fig. 46, a percentagem de degradação da rodamina B ao longo de 2 horas de reação para o sistema contendo TiO_2 foi de 53,5%, enquanto para o sistema contendo o compósito Ag-TiO₂ foi de 72,9%. Este percentual de degradação foram determinados através da equação 14.

$$\% Degradação = \frac{c_0 - c_f}{c_0} X \, 100 \tag{14}$$

Sendo C₀ e C_f a concentração inicial e final, repectivamente.

Figura 46: Percentual de degradação da rodamina B nos sistemas contendo TiO2 e Ag-TiO2.



Na Fig. 47 é comparada a coloração das soluções de rodamina B antes do processo de fotodegradação e 2 horas após fotodegradação no sistema contendo TiO₂ e no sistema contendo Ag-TiO₂. No sistema contendo o nanocompósito Ag-TiO₂ é observado uma maior descoloração, resultada da maior percentagem de degradação fotocatalítica do corante RhB neste sistema.

Figura 47: Coloração da solução de RhB antes da fotodegradação e 2 horas após fotodegradação nos sistemas contendo TiO2 e Ag-TiO2.



O comportamento da curva In C/C₀ para a degradação fotocatalítica nos sistemas contendo TiO₂ e Ag-TiO₂, representada na Fig 48, sugere que a cinética da reação de fotodegradação de rodamina B é de primeira ordem, representada pela equação abaixo.

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \tag{15}$$

Onde t é o tempo de reação e K a constante de velocidade de reação.

Figura 48: In C/C0 em função do tempo de degradação da rodamina B para os sistemas contendo TiO2 e Ag-TiO2.



Após ajuste (utilizando o software Origin Pro 8.0) da curva ln C/C₀ para fotodegradação de RhB em dispersões de TiO₂ e Ag-TiO₂ são obtidas suas constantes de velocidade e seus respectivos coeficientes de correlação, representados na Tabela 3. A constante de velocidade é equivalente ao coeficiente angular da curva, como mostrado a equação 15. Os valores do coeficiente de correlação (R^2) próximos de 1 sugerem que o modelo de cinética de primeira ordem se adequa aos dados experimentais (ALMEIDA, 2013).

Fotocatalisador	k (min⁻¹)	R ²
TiO ₂	6,12 x 10 ⁻³	0,97771
Ag-TiO ₂	9,24 x 10 ⁻³	0,91638

Tabela 3: Constante de velocidade e coeficiente de correlação da curva ln C/C_0 para fotodegradação de RhB em dispersões de TiO₂ e Ag-TiO₂ sob UV.

O melhor efeito fotocatalítico do nanocompósito Ag-TiO₂ comparado ao TiO₂ puro está relacionado à menor taxa de recombinação dos pares elétronsburacos. Como mostra a Fig. 49, AgNPs sobre o TiO₂ servem com armadilha de elétrons, diminuindo assim o processo de recombinação dos elétrons da banda de condução para a banda de valência. Desta forma, mais pares elétrons buracos (e⁻ - h⁺) ficam disponíveis e, por consequências, mais radicais ativos para catalisar reações de fotodegradação serão formados na superfície da partícula (GUAN et al., 2013; XIONG et al., 2011).

Figura 49: Ilustração esquemática do processo fotocatalítico com o compósito tratadióxido de titânio (Ag-TiO₂).



Fonte: Adaptado de LI et al. (2016)
4.5 ENSAIOS ANTIMICROBIANOS

4.5.1 Microdiluição em caldo

O potencial bactericida do material foi determinado por CBM (concentração bactericida mínima). Nas Fig. 50 a e 50 b estão representados os testes de CBM para *S. aureus* (ATCC 25923) e *M. bovis* (ATCC 10900), respectivamente. As abreviações CP e CN utilizadas nas imagens se referem aos controles negativos e positivos. Ag⁰ e Ag-TiO₂ se referem as colunas onde foram testados o colóide de prata e o compósito prata-dióxido de titânio .

Figura 50: testes de CBM para S. aureus (ATCC 25923) e M. bovis (ATCC 10900).



Na CBM para *S. aureus* (Fig. 50 a) é possível observar que o compósito Ag-TiO₂ apresentou maior atividade comparado ao coloide de Ag⁰ puro, sendo ativos até a terceira e segunda microdiluição, respectivamente. Ambas as dispersões foram preparadas com a mesma quantidade relativa de Ag⁺. Na CBM para *M. bovis* (Fig. 50 b) é observado que o colóide de prata não foi ativo, enquanto o compósito apresentou atividade até a primeira microdiluição. A concentração inicial de compósito adicionado foi de 2 mg×mL⁻¹, resultando em

CBM igual a 0,25 mg×mL⁻¹ e 1 mg×mL⁻¹ para S. aureus e M. bovis, respectivamente.

O fato dos nanocompósitos se mostrarem mais eficientes é um resultado muito relatado na literatura. Nanocompósitos Ag-TiO₂ produzidos por diferentes vias de síntese se mostram mais eficazes contra bactérias gram positiva e gram negativas, comparados às partículas Ag e TiO₂ em separados. Isso ocorre devido ao efeito sinérgico da prata e do dióxido de titânio e também devido a maior estabilidade das partículas, uma vez que o nanocompósito é mais estável (GUPTA; SINGH; PANDEY, 2013; MONTAZER et al., 2011; ZIELINSKA et al., 2010).

A maior atividade bacteriana do compósito sobre *S. aureus* (gram positivo) comparado à *M. bovis* (gram negativo) se deve as diferenças em suas paredes celulares. Apesar da camada de peptidioglicano em gram negativos ser mais fina, sua parede celular é mais complexa por possuir uma membrana externa formada por lipopolissacarídeos (LPS) que serve como barreira adicional para proteção contra várias condições de estresse e antibióticos (CHEN et al., 2000; MOREIRA, 2010). Portanto, as nanopartículas de prata tem maior dificuldade de atravessar a parede celular de *M. bovis* comparado a parede de *S. aureus*, resultando numa menor atividade para *M. bovis*.

4.5.2 Difusão em ágar

4.5.2.1 Difusão em ágar para TiO₂ e compósitos Ag-TiO₂

Os compósitos obtidos foram avaliados quanto ao seu potencial inibidor contra *S. aureus*, tendo em vista que este patógeno é um dos principais agentes causadores de infecções em humanos e animais e historicamente tem desenvolvido resistência à antibióticos convencionais (FAGUNDES; OLIVEIRA, 2004; MORAN et al., 2006). Outro fator preocupante é a capacidade destas bactérias se alojarem em biomateriais utilizados como dispositivos médicos (ANDRÉ et al., 2015).

A Fig. 51 mostra o teste de difusão em ágar de partículas de dióxido de titânio e compósitos Ag-TiO₂ com 0,1 % e 1,0 % de Ag, em escuro, para

S. aureus (ATCC 25923). São observadas zonas de inibição para os discos formados pelos compósitos Ag-TiO₂, no entanto, este mesmo potencial inibitório não foi observado para discos de TiO₂ puro.

Figura 51: Difusão em ágar para discos formados por TiO_2 e compósitos Ag- TiO_2 com 0,1 e 1,0% de Ag.



A atividade bactericida de TiO₂ P25 em pó e escuro é limitada devido sua menor área de superfície e dificuldade de formar radicais ativos. No entanto, a eficiência antimicrobiana de compósitos Ag-TiO₂ mesmo em escuro se deve à difusão de AgNPs e íons Ag⁺ para o meio (AKHAVAN; GHADERI, 2010; LIU et al., 2008). Portanto, partículas de TiO₂ demonstram ser excelente material de suporte de AgNPs para aplicações antimicrobiana.

A inibição do crescimento e a morte bacteriana provocada por nanopartículas de prata pode ocorrer através de diferentes mecanismos. Estudos relatam que a atividade antimicrobiana de AgNPs está ligada à formação de radicais livres na superfície da nanopartícula e subsequentes danos na membrana bacteriana, interrompendo a permeabilidade e as vias metabólicas da célula (GUPTA; SINGH; PANDEY, 2013; KIM et al., 2007). As AgNPs também podem ligar-se ao DNA no interior das células bacterianas impedindo a sua replicação (KONG; JANG; JUNE, 2008). Acredita-se também que outro possível mecanismo esteja relacionado a geração de complexos de Ag com biomoléculas que contenha o grupo –SH, resultando em inativação de enzimas respiratórias e levando à produção de espécies reativas de oxigênio (ZIELINSKA et al., 2010).

4.5.2.2 Difusão em ágar para os compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂

A Fig. 52 mostra o teste de difusão em ágar para os compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂. É observado uma maior zona de inibição para o disco de fibras compósito EDGT/Ag-TiO₂, comparado ao disco de fibras do compósito EDGT/TiO₂. A zona de inibição para o disco do compósito EDGT/Ag-TiO₂ se deve à difusão de íons Ag⁺ ou de AgNPs, ou ainda do contato direto da bactéria com a superfície da fibra contendo Ag-TiO₂ (NALBANDIAN et al., 2015; RYU; CHUNG; KWAK, 2015). Uma menor zona de inibição observado para o disco do compósito EDGT/TiO₂, mesmo em escuro, se deve ao contato da bactéria com pequenas partículas de TiO₂ dispersas nas fibras por uma mecanismo não relacionado à geração de radiais ativos que ainda é desconhecido (LI et al., 2008).

Figura 52: Difusão em ágar para discos formados por compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂.



Este resultado sugere que fibras do compósito EDGT/Ag-TiO₂ apresentam potenciais aplicações em dispositivos para controle de infecções bacterianas. A exemplo disso, Son et. al. (2015) utilizaram fibras de Eudragit L100 para liberação controlada de antibiótico em resposta a alteração do pH, uma vez que a forma destas fibras são resistentes a pH muito ácido, mas se dissolvem em pH próximo de 6. Sokolov et al., (2013) estudaram o emprego de fibras de Eudragit como curativo para feridas contendo o anestésico lidocaína.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram estudados compósitos à base de Eudragit[®] L100, prata e dióxido de titânio com potencial fotocatalítico e antimicrobiano para tratamento de efluentes contaminados por poluentes orgânicos e para desinfecção bacteriana.

As caracterizações disponíveis são suficientes para confirmar a formação de nanopartículas de prata (AgNPs), do compósito prata–dióxido de titânio (Ag-TiO₂) e dos compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂.

Por medidas espectroscopia UV-Vis e através da curva de calibração foram determinadas as concentrações de rodamina (RhB) durante a reação de fotodegradação na presença de TiO₂ e Ag-TiO₂. A porcentagem de descoloração de RhB para o sistema contendo TiO₂ ao longo de 2 horas de fotodegradação foi de 53,5%, enquanto no sistema contendo Ag-TiO₂ este valor atinge 72,9%. A cinética de degradação do corante foi bem descrita usando o modelo de primeira ordem. O efeito fotoativo potencializado para o nanocompósito Ag-TiO₂ se deve a capacidade das partículas de prata formadas sobre o TiO₂ funcionarem como "armadilha" para o elétrons fotoexcitados. Isto faz com que ocorra uma menor taxa de recombinação do par elétron-buraco (e⁻ - h⁺) e mais radicais ativos na reação de degradação sejam formados.

A atividade antimicrobiana do nancompósito Ag-TiO₂ foi avaliada pelas técnicas de disco de difusão em ágar e microdiluição em caldo. Por microdiluição em caldo foi determinado a concentração bactericida mínima (CBM) para dispersões de AgNPs pura e para dispersões dos nanocompósitos Ag-TiO₂ contra *S. aureus* (ATCC 25923) e *M. bovis* (ATCC 10900). Comparado às AgNPs pura, o compósito Ag-TiO₂ apresentou maior atividade antimicrobiana contra *S. aureus* e *M. bovis*, com CBM igual a 0,25 mg×mL⁻¹ e 1,0 mg×mL⁻¹, respectivamente. A maior atividade do compósito se deve ao efeito sinérgico da prata e do dióxido de titânio e a maior estabilidade das

partículas. No teste de difusão em ágar foi observado atividade antimicrobiana contra *S. aureus* (ATCC 25923) para o disco formado pelo compósito Ag-TiO₂, enquanto o disco formado por TiO₂ puro não foi ativo.

As espectroscopia Raman e o mapeamento elementar por EDS confirmaram a formação dos compósitos EDGT/TiO₂ e EDGT/Ag-TiO₂ por eletrofiação. As micrografias das fibras pura e contendo TiO₂ e Ag-TiO₂ mostram que a incorporação das partículas não provocaram mudanças na morfologia das fibras. Em testes de difusão em ágar o compósito EDGT/Ag-TiO₂ apresentou maior zona de inibição contra *S. aureus* (ATCC 25923), comparado ao compósito EDGT/TiO₂.

Estes resultados sugerem que a síntese do nanocompósito Ag-TiO₂ é uma ótima estratégia para obter uma material com efeito fotoativo e antimicrobiano potencializado, utilizáveis no tratamento de água contaminada por poluentes orgânicos e no combate de infecções causadas por *S. aureus* e *M. bobis*. A obtenção de compósitos EDGT/Ag-TiO₂ representa outra importante estratégia para facilitar e ampliar as aplicações dos nanocompósitos Ag-TiO₂.

Como perspectivas deste trabalho destaca-se a aplicação do compósito EDGT/Ag-TiO₂ em dispositivos médicos para tratamento de infecções bacterianas, como por exemplo, em curativos para feridas infectadas por *M. bovis* e *S. aureus*. Assim como em dispositivos para tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos, tal como a rodamina B.

REFERÊNCIAS

ABADI, M. D. M. et al. An overview of liquid phase microextraction approaches combined with UV-Vis spectrophotometry. **Talanta**, v. 99, p. 1–12, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura dos recursos hídricos:** Informe 2016, 2016.

AHMED, M. H. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of human serum albumin on TiO2 and Ag-TiO2 films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 222, n. 1, p. 123–131, 2011.

AKERDI, A. G. et al. Photocatalytic discoloration of Acid Red 14 aqueous solution using titania nanoparticles immobilized on graphene oxide fabricated plate. **Chemosphere**, v. 159, p. 293–299, 2016.

AKHAVAN, O.; GHADERI, E. Self-accumulated Ag nanoparticles on mesoporous TiO2 thin film with high bactericidal activities. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 21–22, p. 3676–3683, 2010.

ALEXANDER, D. Infectious Bovine Keratoconjunctivitis: A Review of Cases in Clinical Practice. **Veterinary Clinics of North America-Food Animal Practice**, v. 26, n. 3, p. 487–+, 2010.

ALMEIDA, D. S. D. E. Avaliação da associação de processos oxidativos avançados e adsorção em carvão ativado na remoção de corante reativo em meio aquoso. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS, 2013.

ALOTHMAN, Z. A. et al. Spectrofluorimetric determination of fexofenadine hydrochloride in pharmaceutical preparation using silver nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 251–255, 2010.

AN, J. et al. Preparation and antibacterial activity of electrospun chitosan/poly(ethylene oxide) membranes containing silver nanoparticles. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, p. 1425–1434, 2009.

ANDRÉ, R. S. et al. Antimicrobial activity of TiO2:Ag nanocrystalline heterostructures: Experimental and theoretical insights. **Chemical Physics**, v. 459, p. 87–95, 2015.

ANGELOS, J. A. et al. Recombinant Moraxella bovoculi cytotoxin-ISCOM matrix adjuvanted vaccine to prevent naturally occurring infectious bovine keratoconjunctivitis. **Veterinary Research Communications**, v. 34, n. 3, p. 229–239, 2010.

ARAÚJO, E. S. OTIMIZAÇÃO DE MICRO/NANOFIBRAS DE POLÍMEROS BIOCOMPATÍVEIS SINTETIZADAS PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO PARA APLICAÇÕES FARMACOLÓGICAS. [s.l.] Universidade Federal da Bahia, 2015.

ARAÚJO, E. S. et al. Hybrid ZnO/TiOLoaded in Electrospun Polymeric Fibers as Photocatalyst. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

ARAÚJO, E. S. et al. TiO2/ZnO hierarchical heteronanostructures: Synthesis,

characterization and application as photocatalysts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2820–2829, 2016.

ASHKARRAN, A. A. et al. **Double-doped TiO2 nanoparticles as an efficient** visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light. Applied Surface Science. Anais...2014a

ASHKARRAN, A. A. et al. Double-doped TiO2 nanoparticles as an efficient visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 338–345, 2014b.

AZEVEDO, L. M. D. S. **SÍNTESE DO NIOBATO DE SÓDIO A PARTIR DO ÓXIDO DE NIÓBIO E DO NIÓBIO METÁLICO**. [s.l.] INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA, 2010.

AZEVEDO, M. Sistemas poliméricos de libertação controlada utilizando micro e nanopartículas encapsulando violaceína: caracterização, atividade biológica, consequências e perspectivas. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2005.

BANKURA, K. P. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of dextran stabilized silver nanoparticles in aqueous medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 4, p. 1159–1165, 2012.

BELLARDITA, M. et al. Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 104, n. 3–4, p. 291–299, 2011.

BHADURI, G. A. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 258, p. 1–9, 2013.

BIPARVA, P.; RANJBARI, E.; HADJMOHAMMADI, M. R. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and spectrophotometric detection to the rapid determination of rhodamine 6G in industrial effluents. **Analytica Chimica Acta**, v. 674, n. 2, p. 206–210, 2010.

BONA, E. A. M. DE et al. Comparação de métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração inibitória mínima (cim) de extratos vegetais aquosos e etanólicos. **Pharmacology**, v. 81, n. 3, p. 218–225, 2014.

BURNAT, B. et al. Surface characterization, corrosion properties and bioactivity of Ca-doped TiO2 coatings for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 280, p. 291–300, 2015.

CAÑAMARES, M. V. et al. Comparative study of the morphology, aggregation, adherence to glass, and surface-enhanced Raman scattering activity of silver nanoparticles prepared by chemical. **Langmuir**, v. 21, n. 7, p. 8546–8553, 2005.

CARNEIRO, J. O. et al. Iron-doped photocatalytic TiO2 sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 138, n. 2, p. 144–150,

2007.

CELEBIOGLU, A. et al. One-step synthesis of size-tunable Ag nanoparticles incorporated in electrospun PVA/cyclodextrin nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 808–816, 2014.

CHAKRABARTI, S. et al. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1–3, p. 86–93, 2009.

CHAMBERS, H. F.; DELEO, F. R. Waves of resistance: Staphylococcus aureus in the antibiotic era. **Nature Reviews Microbiology**, v. 7, n. 9, p. 629–641, 2009.

CHEN, C. Z. et al. Quaternary Ammonium Functionalized Poly(propyleneimine) Dendrimers as Effective Antimicrobials: Structure-Activity Studies. **Biomacromolecules**, v. 1, n. 3, p. 473–480, 2000.

CHENG, B.; LE, Y.; YU, J. Preparation and enhanced photocatalytic activity of Ag@TiO2 core-shell nanocomposite nanowires. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 971–977, 2010.

CHENG, X. W.; YU, X. J.; XING, Z. P. Characterization and mechanism analysis of N doped TiO2 with visible light response and its enhanced visible activity. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7, p. 3244–3248, 2012.

CHOWDHURY, I. H.; GHOSH, S.; KANTI, M. Aqueous-based synthesis of mesoporous TiO 2 and Ag – TiO 2 nanopowders for ef fi cient photodegradation of methylene blue. v. 42, p. 2488–2496, 2016.

CILURZO, F. et al. Fast-dissolving mucoadhesive microparticulate delivery system containing piroxicam. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 24, n. 4, p. 355–361, 2005.

COLLADO, L. et al. Enhancement of hydrocarbon production via artificial photosynthesis due to synergetic effect of Ag supported on TiO2 and ZnO semiconductors. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 128–135, 2013.

COSTA, F. F. P. et al. Electrospun Fibers of Enteric Polymer for Controlled Drug Delivery. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, p. 1–8, 2015.

COSTA, F. F. P. DA. EFEITO RETARDANTE DE BLOCOS DE COPOLÍMERO NA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS POR POLÍMERO ENTÉRICO ELETROFIADO. [s.l.] Universidade federal do vale do são francisco, 2015.

DA SILVA, D. R. O. et al. Ocorr??ncia de agrot??xicos em ??guas subterr??neas de ??reas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Quimica Nova**, v. 34, n. 5, p. 748–752, 2011.

DA SILVA, F. A. G. et al. Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation. **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 317–322, 2016.

DE OLIVEIRA, J. F. A.; CARDOSO, M. B. Partial Aggregation of Silver Nanoparticles Induced by Capping and Reducing Agents Competition. **Langmuir**, v. 30, n. 17, p. 4879–4886, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. [s.l: s.n.].

DEVI, L. G.; KAVITHA, R. A review on plasmonic metal-TiO2 composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 601–622, 2016.

DEVI, L. G.; REDDY, K. M. Applied Surface Science Enhanced photocatalytic activity of silver metallized TiO 2 particles in the degradation of an azo dye methyl orange : Characterization and activity at different pH values. v. 256, p. 3116–3121, 2010.

DI COLO, G. et al. Gel-forming erodible inserts for ocular controlled delivery of ofloxacin. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 215, n. 1–2, p. 101–111, 2001.

DING, W. et al. An approach to estimate the position of the shear plane for colloidal particles in an electrophoresis experiment. **Surface Science**, v. 632, p. 50–59, 2015.

DOUGLAS, F. et al. Silver, gold and the corresponding core shell nanoparticles: synthesis and characterization. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, p. 97–106, 2008.

ENRIGHT, M. C. et al. Multilocus sequence typing for characterization of methicillin-resistant and methicillin-susceptible clones of Staphylococcus aureus. **Journal of Clinical Microbiology**, v. 38, n. 3, p. 1008–1015, 2000.

FAGUNDES, H.; OLIVEIRA, C. A. F. Infecções intramamárias causadas por Staphylococcus aureus.pdf. **Ciência Rural**, v. 34, n. 0103–8478, p. 1315–1320, 2004.

FARN, J. L. et al. Molecular characterization of a secreted enzyme with phospholipase B activity from Moraxella bovis. **Journal of Bacteriology**, v. 183, n. 22, p. 6717–6720, 2001.

FAYAD, S. J. et al. NANOPARTICLES FROM SOYBEAN PROTEIN ISOLATE BY COACERVATION IN WATER: EFFECT OF IONIC STRENGTH AND CONCENTRATION OF PROTEIN AND SURFACTANT. **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 91–96, 2015.

FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Microscopia de for??a at??mica aplicada em imunoensaios. **Quimica Nova**, v. 29, n. 1, p. 137–142, 2006.

FLÖRKE, M. et al. Domestic and industrial water uses of the past 60 years as a mirror of socio-economic development: A global simulation study. **Global Environmental Change**, v. 23, n. 1, p. 144–156, 2013.

GARCÍA-BARRASA, J.; LÓPEZ-DE-LUZURIAGA, J. M.; MONGE, M. Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. **Central European Journal of Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 7–19, 2011.

GEETHA, D.; KAVITHA, S.; RAMESH, P. S. A novel bio-degradable polymer stabilized Ag/TiO2 nanocomposites and their catalytic activity on reduction of methylene blue under natural sun light. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 126–134, 2015.

GHOSH, S. et al. Antimicrobial activity of highly stable silver nanoparticles embedded in agar-agar matrix as a thin film. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 15, p. 2220–2227, 2010.

GOH, Y.-F.; SHAKIR, I.; HUSSAIN, R. Electrospun fibers for tissue engineering, drug delivery, and wound dressing. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 8, p. 3027–3054, 2013.

GOMES, M. S. et al. Molecular absorption spectrophotometry using a scanner: Proposal of a didactic experiment for ascorbic acid determination. **Quimica Nova**, v. 31, n. 6, p. 1577–1581, 2008.

GUAN, H. Y. et al. Controlled synthesis of Ag-coated TiO2 nanofibers and their enhanced effect in photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 720–725, 2013.

GUIMARÃES, D. O.; DA SILVA MOMESSO, L.; PUPO, M. T. Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Quimica Nova**, v. 33, n. 3, p. 667–679, 2010.

GUPTA, K.; SINGH, R. P.; PANDEY, A. Photocatalytic antibacterial performance of TiO2 and Ag-doped TiO2 against S. aureus. P. aeruginosa and E. coli. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 4, p. 345–351, 2013.

HASSAN, M.; ZHAO, Y. P.; XIE, B. Employing TiO2 photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264–275, 2016.

HASSAN, P. A; RANA, S.; VERMA, G. Making sense of brownian motion: colloid characterization by dynamic light scattering. **Langmuir : the ACS** journal of surfaces and colloids, v. 31, n. 1, p. 3–12, 2015.

HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51–61, 1997.

HUANG, S. et al. Preparation and Properties of Electrospun Poly (Vinyl Pyrrolidone)/Cellulose Nanocrystal/Silver Nanoparticle Composite Fibers. **Materials**, v. 9, n. 7, p. 523, 2016.

JACOBY, T. S. ASSOCIAÇÃO ENTRE CONSUMO DE ANTIMICROBIANOS E MULTIRRESISTÊNCIA BACTERIANA EM CENTRO DE TERAPIA INTENSIVA DE HOSPITAL UNIVERSITÁRIO BRASILEIRO, 2004-2006. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. JAIN, R. et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 956–964, 2007.

JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems : application to molecular metrology and biological sciences. v. 14, p. 907–945, 2004.

JING, L. Q. et al. Preparation and characterization of Pd/ZnO and Ag/ZnO composite nanoparticles and their photocatalytic activity. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 23, n. 4, p. 336–340, 2002.

JÚNIOR, E. B. D. S. ATIVIDADE in vitro DAS FRAÇÕES DO EXTRATO VEGETAL DA Hymenaea martiana Hayne E DO ANTIMICROBIANO DOXICICLINA CONTRA BACTÉRIAS DA MICROBIOTA CÉRVICO-VAGINAL DE OVINOS. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO, 2013.

KASZUBA, M. et al. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. 5, p. 823–829, 2008.

KHEZLI, S.; ZANDI, M.; BARZIN, J. Fabrication of electrospun nanocomposite polyethersulfone membrane for microfiltration. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 8, p. 2265–2286, 2016.

KIM, J. S. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine**, v. 3, n. 1, p. 95–101, 2007.

KOHSARI, I.; SHARIATINIA, Z.; POURMORTAZAVI, S. M. Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 778–788, 2016.

KONG, H.; JANG, J.; JUNE, R. V. Antibacterial Properties of Novel Poly (methyl methacrylate) Nanofiber Containing Silver Nanoparticles. n. 22, p. 2051–2056, 2008.

LACHHEB, H. et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 39, n. 1, p. 75–90, 2002.

LARA, H. H. et al. Bactericidal effect of silver nanoparticles against multidrugresistant bacteria. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 26, n. 4, p. 615–621, 2010.

LEE, H. et al. Rapid destruction of the rhodamine B using TiO2 photocatalyst in the liquid phase plasma. **Chemistry Central Journal**, v. 7, 2013.

LEONG, K. H. et al. Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO2 photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compound. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 128–135, 2014.

LEROY, P. et al. The electrophoretic mobility of montmorillonite. Zeta potential

and surface conductivity effects. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 451, p. 21–39, 2015.

LI, M. et al. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by noble metallic nanoparticles modified TiO 2. v. 286, p. 232–238, 2016a.

LI, M. J. et al. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by noble metallic nanoparticles modified TiO2. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 232–238, 2016b.

LI, P. et al. Self-nanoemulsifying drug delivery systems for oral insulin delivery: In vitro and in vivo evaluations of enteric coating and drug loading. International Journal of Pharmaceutics, v. 477, n. 1–2, p. 390–398, 2014.

LI, Q. et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. **Water Research**, v. 42, n. 18, p. 4591–4602, 2008.

LI, S. et al. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, n. 2, p. 262–275, 2016c.

LI, S. et al. Influence of surface conductivity on the appaLI, S. et al. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite. Journal of Colloid and Interface Science, v. 468, p. 262–275, 2016. rent zeta potential of calcite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p. 262–275, 2016.

LIU, Y. et al. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO2 and Ag/TiO2 composite films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 431–439, 2008.

LIU, Y.; WEI, S.; GAO, W. Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: Effect of reducing medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 59–68, 2015.

LOK, C. et al. Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver research articles. **Journal of proteome research**, v. 5, p. 916–924, 2006.

LOK, C.-N. et al. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. Journal of biological inorganic chemistry: JBIC: a publication of the Society of Biological Inorganic Chemistry, v. 12, n. 4, p. 527–34, 2007.

MABONI, G. Perfil de suscetibilidade de Moraxella bovis , Moraxella bovoculi e Moraxella ovis aos antimicrobianos. [s.l: s.n.].

MACHIDA, S. et al. Fabricated cantilever for AFM measurements and manipulations : Pre-stress analysis of stress fibers. v. 43, p. 1380–1389, 2012.

MANSUR, A. A. P. et al. "Green" colloidal ZnS quantum dots/chitosan nanophotocatalysts for advanced oxidation processes: Study of the photodegradation of organic dye pollutants. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 158, p. 269–279, 2014.

MELO, M. A. et al. PREPARATION OF SILVER AND GOLD

NANOPARTICLES: A SIMPLE METHOD TO INTRODUCE NANOTECHNOLOGY INTO TEACHING LABORATORIES. **Quimica Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872-U189, 2012.

MISHRA, K. P.; GOGATE, P. R. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. **Separation and Purification Technology**, v. 75, n. 3, p. 385–391, 2010.

MONTAZER, M. et al. Photo induced silver on nano titanium dioxide as an enhanced antimicrobial agent for wool. **Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology**, v. 103, n. 3, p. 207–214, 2011.

MONTEIRO, V. A. DE R. **Nanopartículas de Polifosfato de Alumínio**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 1998.

MORAIS, W. A. DE (UFRN). Caracterização do Processo de gelificação de soluções de quitosana utilizando reometria e espalhamento dinâmico de luz. [s.l: s.n.].

MORAN, G. J. et al. Methicillin-resistant S-aureus infections among patients in the emergency department. **New England Journal of Medicine**, v. 355, n. 7, p. 666–674, 2006.

MOREIRA, G. I. P. E. Caracterização de bactérias gram positivas psicotróficas aderidas em tanques de refrigeração de leite cru quanto a espécies, expressão de enzimas e perfis de resistência a antimicrobianos. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2010.

MORTON, S. M.; SILVERSTEIN, D. W.; JENSEN, L. Theoretical studies of plasmonics using electronic structure methods. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3962–3994, 2011.

MURRAY; ROSENTHAL; PFALLER. Microbiologia Médica. 6° Edição: [s.n.].

NAKAMURA, M. Investigação Estrutural de Filmes Moleculares por Microscopia de Varredura por Força. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007.

NALBANDIAN, M. J. et al. Synthesis and optimization of Ag-TiO2 composite nanofibers for photocatalytic treatment of impaired water sources. **Journal of hazardous materials**, v. 299, p. 141–148, 2015.

NISTA, S. V. G. Desenvolvimento e Caracterização de Nanofibras de Acetato de Celulose para Liberação Controlada de Fármacos. p. 152, 2012.

NUR, Y.; LEAD, J. R.; BAALOUSHA, M. Evaluation of charge and agglomeration behavior of TiO<inf>2</inf> nanoparticles in ecotoxicological media. **Science of the Total Environment**, v. 535, p. 45–53, 2015.

OUYANG, S. X. et al. Effective decolorizations and mineralizations of organic dyes over a silver germanium oxide photocatalyst under indoor-illumination irradiation. **Applied Catalysis a-General**, v. 366, n. 2, p. 309–314, 2009.

PATEL, H.; VASHI, R. T. Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 2, p.

131–136, 2012.

PATIL, G. A. et al. Continuous synthesis of functional silver nanoparticles using microreactor: Effect of surfactant and process parameters. **Chemical Engineering and Processing**, v. 62, p. 69–77, 2012.

PAULINO, T. R. S.; ARAUJO, R. D.; SALGADO, B. C. B. Study of advanced oxidation of basic dyes by Fenton reaction (Fe2+/H2O2). **Engenharia Sanitaria E Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347–352, 2015.

QUIRÓS, J. et al. Antimicrobial electrospun silver-, copper- and zinc-doped polyvinylpyrrolidone nanofibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 298–305, 2015.

RAFIQUEE, M. Z. A. et al. Synthesis, characterization and kinetics of formation of silver nanoparticles by reduction with adrenaline in the micellar media. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, n. 4, p. 711–719, 2015.

RIZI, K. et al. Mechanisms of burst release from pH-responsive polymeric microparticles. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 63, n. 9, p. 1141–1155, 2011.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Strategies to increase sensitivity in UV-VIS spectrophotometry. **Quimica Nova**, v. 27, n. 5, p. 807–812, 2004.

RYU, S.-Y.; CHUNG, J. W.; KWAK, S.-Y. Dependence of photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun polymeric nanofiber composites on the positioning of Ag-TiO2 nanoparticles. **Composites Science and Technology**, v. 117, p. 9–17, 2015.

RYU, S.; WOO, J.; KWAK, S. Dependence of photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun polymeric nano fi ber composites on the positioning of Ag e TiO 2 nanoparticles. v. 117, p. 9–17, 2015.

SÁ, M. DA C. A. DE et al. Antimicrobial activity of caatinga biome ethanolic plant extracts against gram negative and positive bacteria. **Revista Brasileira de Ciências Veterinárias**, v. 18, n. 2/3, p. 62–66, 2011.

SANTANA, S. V. DE. NANOPARTÍCULAS DE PRATA E Ag/ZnO NANOESTRUTURADO COMO AGENTES ANTIMICROBIANOS OBTIDOS POR PROCESSO HIDROTERMAL DE MICRO-ONDAS. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2012.

SANTOS, K. A. DE O. **Obtenção de organovermiculitas utilizando tensoativos e microemulsões e suas aplicações na separação de isômeros do xileno**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

SCANDORIEIRO, S. et al. Synergistic and Additive Effect of Oregano Essential Oil and Biological Silver Nanoparticles against Multidrug-Resistant Bacterial Strains. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, 2016.

SCHAFFAZICK, S. R. et al. Physicochemical characterization and stability of the polymeric nanoparticle systems for drug administration. **Quimica Nova**, v. 26, n. 5, p. 726–737, 2003.

SEBASTIAN, A.; GANNEPALLI, A.; SALAPAKA, M. V. A review of the systems approach to the analysis of dynamic-mode atomic force microscopy. **IEEE Transactions on Control Systems Technology**, v. 15, n. 5 SPEC. ISS., p. 952–959, 2007.

SEERY, M. K. et al. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 189, n. 2–3, p. 258–263, 2007.

SELVAM, K. et al. The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, n. 1, p. 51–57, 2007.

SEO, S. Y. et al. Alginate-based composite sponge containing silver nanoparticles synthesized in situ. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 109–115, 2012.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1–2, p. 83–96, 2009.

SILVER, S.; PHUNG, L. T.; SILVER, G. Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 33, n. 7, p. 627–634, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. [s.l: s.n.].

SOKOLOV, V. V. et al. Development of a locally anesthetizing wound dressing based on eudragit RS ultrathin fibers. **Fibre Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 74–78, 2013.

SU, W. et al. Preparation of TiO2/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 716–720, 2009.

TAO, Z.; BHUSHAN, B. Surface modification of AFM silicon probes for adhesion and wear reduction. **Tribology Letters**, v. 21, n. 1, p. 1–16, 2006.

TAZIKI, M.; SHEMIRANI, F.; MAJIDI, B. Robust ionic liquid against high concentration of salt for preconcentration and determination of rhodamine B. **Separation and Purification Technology**, v. 97, p. 216–220, 2012.

TONIATTO, T. V. et al. Nanostructured poly (lactic acid) electrospun fiber with high loadings of TiO2 nanoparticles: Insights into bactericidal activity and cell viability. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 381–385, 2017.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. Microbiologia. [s.l: s.n.].

TUNC, I. The effect of the presence of Ag nanoparticles on the photocatalytic degradation of oxalic acid adsorbed on TiO 2 nanoparticles monitored by ATR-FTIR. v. 144, p. 444–450, 2014a.

TUNC, I. The effect of the presence of Ag nanoparticles on the photocatalytic

degradation of oxalic acid adsorbed on TiO2 nanoparticles monitored by ATR-FTIR. **Materials Chemistry and Physics**, v. 144, n. 3, p. 444–450, 2014b.

USKOKOVIĆ, V. et al. Dynamic light scattering and zeta potential of colloidal mixtures of amelogenin and hydroxyapatite in calcium and phosphate rich ionic milieus. **Archives of Oral Biology**, v. 56, n. 6, p. 521–532, 2011.

VALE, B. R. C. et al. Efeito da estrutura molecular de ligantes de superf??cie em pontos qu??nticos de CdTe dispersos em ??gua. **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 22–29, 2015.

VALERIANO, C. Identificação E Caracterização De Bactérias Psicrotróficas Gram- Refrigeração Por Expansão. 2007.

VAN HYNING, D. L.; KLEMPERER, W. G.; ZUKOSKI, C. F. Silver nanoparticle formation: Predictions and verification of the aggregative growth model. **Langmuir**, v. 17, n. 11, p. 3128–3135, 2001.

WILEY, B. et al. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver. **Chemistry-a European Journal**, v. 11, n. 2, p. 454–463, 2005.

WILLETS, K. A.; DUYNE, R. P. VAN. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **The annual review of physical chemistry**, v. 58, p. 267–297, 2007.

XIONG, Z. et al. Silver-modified mesoporous TiO 2 photocatalyst for water purification. v. 5, 2011a.

XIONG, Z. et al. Silver-modified mesoporous TiO2 photocatalyst for water purification. **Water Research**, v. 45, n. 5, p. 2095–2103, 2011b.

YANG, X. et al. One-step preparation of silver and indium oxide co-doped TiO2 photocatalyst for the degradation of rhodamine B. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1224–1229, 2008.

YEE, M. S. L. et al. Potent antifouling silver-polymer nanocomposite microspheres using ion-exchange resin as templating matrix. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 382–391, 2014.

ZBRUN, M. V et al. Evaluation of anti-Moraxella bovis pili immunoglobulin-A in tears following intranasal vaccination of cattle. **Research in Veterinary Science**, v. 93, n. 1, p. 183–189, 2012.

ZHANG, Y. et al. Thiolated Eudragit nanoparticles for oral insulin delivery: Preparation, characterization and in vivo evaluation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 436, n. 1–2, p. 341–350, 2012.

ZHAO, J. G. Caracteriza ç ão de Amostras Rugosas por Microscopia de For ç a Atômica. [s.l: s.n.].

ZIELINSKA, A. et al. Silver-doped TiO2 prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 309–318, 2010.