

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Impregnação de nanopartículas de prata em filmes de polissulfona
funcionalizados por radiação ultravioleta**

Matheus Medeiros Titton

Porto Alegre Agosto de 2018

Dissertação de Mestrado
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Impregnação de nanopartículas de prata em filmes de polissulfona
funcionalizados por radiação ultravioleta**

Matheus Medeiros Titton

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Agosto de 2018

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a toda minha família, por todo apoio, incentivo e carinho que recebi durante toda minha trajetória de graduação e pela confiabilidade em todas as decisões tomadas ao longo do curso de química e na vida.

Ao Prof. Daniel Eduardo Weibel, muitíssimo obrigado pela oportunidade de trabalhar como membro de sua equipe e por toda a confiança e paciência, dadas ao longo do desenvolvimento deste projeto. Eu não teria conseguido sem sua ajuda.

À Prof.^a Roberta Bussamara Rodrigues, pela importantíssima colaboração durante todo o desenvolvimento da dissertação. Muito obrigado pelas dicas valiosas, e por todo o apoio e disponibilidade.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e aos Professores, pela colaboração e disponibilidade das condições para a elaboração deste projeto.

Ao Centro de Biotecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que disponibilizou os equipamentos, para a elaboração deste projeto.

E aos amigos e colegas dos laboratórios K-102 e E-116.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Trabalhos Apresentados em Congressos:

- **Titton, M. M.**; Bussamara, R.; Weibel, D. D., XVI Brazilian MRS meeting UV-induced grafting of silver nanoparticles on polysulfone films for self-antibacterial applications 2017. Gramado –RS. Apresentação em forma de pôster.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	III
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	III
1. Trabalhos Apresentados em Congressos:.....	III
SUMÁRIO.....	IV
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Química assistida por micro-ondas	3
2.2 Micro-ondas	3
2.3 Propriedades Dielétricas	4
2.4 Aquecimento dielétrico de micro-ondas.....	7
2.5 Micro-ondas versus Aquecimento Térmico Convencional	9
2.6 Nanopartículas de prata	10
2.7 Propriedades antibacterianas.....	13
2.8 Funcionalização por radiação UV	15
2.9 Impregnação de Nanopartículas em Superfícies.....	17
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	19
3.1 Síntese de AgNPs Estabilizada com Polivinilpirrolidona (AgNPs/PVP).....	19

3.2	Preparação dos filmes de polissulfona (PSU).....	20
3.3	Modificação superficial de filmes poliméricos.....	21
3.4	Deposição de AgNPs em filme polimérico de polissulfona (PSU).....	21
4.	CARACTERIZAÇÃO.....	22
4.1	Ângulo de Contato em Água (WCA – Water Contact Angle)	22
4.2	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada	22
4.3	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	23
4.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	23
4.5	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS).....	23
4.6	Testes antibacterianos.....	24
4.7	Determinação das Propriedades Antibacterianas dos Materiais Nanoestruturados	24
4.7.1	Análise Qualitativa por Difusão em Ágar.....	24
4.7.2	Análise Quantitativa por inibição de crescimento bacteriano em meio líquido (diluição em caldo).....	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1	NANOPARTÍCULAS DE PRATA	26
5.1.1	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	26
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	26
5.1.3	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada	28
5.2.	FILMES DE PSU IMPREGNADOS COM SOLUÇÃO CONTENDO AGNPS/PVP.....	29
5.2.1	Ângulo de contato com água.....	29
5.2.2	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada	30
5.2.3	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).....	33

5.3 TESTES BACTERIANOS	39
6. CONCLUSÕES	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da polisulfona.	2
Figura 2. Espectro eletromagnético.	4
Figura 3. Interação de micro-ondas com diferentes materiais. (a) Condutores elétricos, (b) materiais absorventes ($\tan \delta$ 0.05-1), (c) isolantes ($\tan \delta < 0,01$).	6
Figura 4. Representação dos campos magnéticos e elétricos em uma radiação eletromagnética como em uma microonda.	7
Figura 5. Mecanismo de polarização dipolar, onde as moléculas dipolares tentam se alinhar com um campo elétrico oscilante. ^{14, 15}	8
Figura 6. Mecanismo de condução iônica. Os íons em solução mover-se-ão no campo elétrico. ^{14, 15}	9
Figura 7. Comparação do aquecimento convencional (a) e micro-ondas (b). ¹¹	10
Figura 8. Excitação da ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR). ²⁷	11
Figura 9. Possíveis interações entre AgNPs e células de bactérias. ⁴⁴	14
Figura 10. Mecanismo de formação de radicais livres com compostos Foto iniciadores e foto sensibilizadores. ⁷¹	17
Figura 11. Esquema da impregnação de AgNPs na superfície de PET através de modificação superficial. ⁸¹	18
Figura 12. Fórmula estrutural da Polivinilpirrolidona (PVP).	20
Figura 13. Reator de Teflon utilizado para a síntese de AgNPs.	20
Figura 14. Lâmpada de meia pressão utilizada na fotólise das amostras de PSU.	21
Figura 15. Espectro UV-Vis da síntese de AgNPs estabilizadas com PVP pelo método poliol em diferentes concentrações de AgNO ₃ (mmol/L).	26
Figura 16. Imagens MET de AgNPs/PVP sintetizada via micro-ondas por 30s.	27
Figura 17. Distribuição de diâmetros das AgNPs obtidos pela figura 14.	28

Figura 18. Comparativo entre os espectros FTIR do PVP puro e das AgNPs estabilizadas com PVP. Em destaque a região correspondente ao grupo funcional C=O.	29
Figura 19. Variação do WCA em função do tempo de tratamento fotoquímico das amostras de PSU.	30
Figura 20. Espectros FTIR do polímero PSU sem e com tratamento UV em diferentes tempos (min).	31
Figura 21. Espectros FTIR-ATR do polímero PSU sem e com tratamento UV em diferentes tempos (min) com a impregnação de AgNPs via imersão sem lavagem.	32
Figura 22. Espectros FTIR-ATR do polímero PSU sem e com tratamento UV em diferentes tempos (min) com a deposição de AgNPs via imersão e lavadas posteriormente.	32
Figura 23. Espectros <i>survey</i> de XPS da amostra a) não tratada e b) tratada durante 5 minutos.	34
Figura 24. Espectros XPS de alta resolução dos sinais correspondentes ao carbono C 1s (a) e oxigênio O 1s (b) da amostra não tratada e ao carbono C 1s (c) e oxigênio O 1s (d) da amostra tratada durante 5 minutos.	35
Figura 25. Espectro <i>survey</i> de XPS da amostra tratada durante 5 minutos impregnada com AgNPs/PVP sem lavagem.	35
Figura 26. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente ao carbono (C 1s) da amostra impregnada com AgNPs/PVP sem lavagem.	36
Figura 27. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente ao oxigênio (O 1s) da amostra impregnada com AgNPs/PVP sem lavagem.	36
Figura 28. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente à prata (Ag 3d) da amostra impregnada com AgNPs/PVP sem lavagem.	37
Figura 29. Formação da retrodoação π de Ag - C=O.	37
Figura 30. Espectro <i>survey</i> de XPS da amostra tratada durante 5 minutos com AgNPs/PVP lavada posteriormente.	38
Figura 31. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente ao carbono (C 1s) da amostra impregnada com AgNPs/PVP com lavagem.	38
Figura 32. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente ao carbono (C 1s) da amostra impregnada com AgNPs/PVP com lavagem.	39

Figura 33. Fotografias das Placas de petri(a) com a presença do polímero e (b) retirando-se o polímero onde foram realizados os testes antibacterianos das amostras sem prata em diferentes tempos de tratamento UV (1 – 0 min, 2- 5 min, 3-10 min). ...	40
Figura 34. Fotografias das Placas de petri (a) com a presença do polímero e (b) retirando-se o polímero onde foram realizados os testes antibacterianos das amostras com prata em diferentes tempos de tratamento UV. (4 – 0 min, 5- 5 min, 6-10 min)...	40
Figura 35. Fotografias das Placas de petri (a) com a presença do polímero e (b) retirando-se o polímero onde foram realizados os testes antibacterianos das amostras com prata em diferentes tempos de tratamento UV lavadas posteriormente (7 – 0 min, 8- 5 min, 9-10 min).	41
Figura 36. Crescimento bacteriano da bactéria <i>E. coli</i> em meio LB após contato com as amostras de PSU tratadas e não tratadas com UV com e sem prata. Tendo-se como comparação o controle positivo (Somente a bactéria no meio de cultura) e as AgNPs cultivadas diretamente com a bactéria, sem impregnação no PSU.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de radiação, frequências e energias características. ⁹	4
Tabela 2. Tipos de ligações e suas energias de ligações. ¹⁰	4
Tabela 3. Tangente de perda ($\tan \delta$) de diversos solventes (2.45 GHz, 20°C). ¹²	5
Tabela 4. Tangentes de perda ($\tan \delta$) de materiais de baixa absorção (2,45 GHz, 25° C). ¹³	6
Tabela 5. Profundidade de penetração de alguns materiais comuns à 25°C. ¹³	6

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese de nanopartículas de prata (AgNPs) estabilizadas com polivinilpirrolidona (AgNPs/PVP), por química assistida via micro-ondas impregnadas em filmes de polissulfona (PSU) produzidos via *casting* (evaporação). Os filmes de PSU foram previamente tratados com radiação UV em presença de ar atmosférico. As estruturas formadas foram caracterizadas por ângulo de contato com água (WCA – *Water contact angle*), espectroscopia difusa no ultravioleta visível (DRS UV-Vis - *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy*), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR-ATR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS – *X-Ray Photo electron Spectroscopy*). Foram sintetizadas AgNPs com formato esférico e diâmetro médio de $18,5 \pm 0,1$ nm. Após os tratamentos com irradiação UV, foi observado um aumento na hidrofobicidade dos filmes evidenciado pela diminuição do WCA e a incorporação de grupamentos oxigenados na superfície do material. Análises de XPS evidenciaram a presença de prata na superfície dos filmes após imersão em solução contendo AgNPs. Testes de atividade antibacteriana foram realizados com os materiais sintetizados, avaliando a inibição de crescimento de colônias da bactéria *Escherichia coli*. De acordo com os testes antibacterianos em meio líquido a amostra de PSU irradiada durante 5 minutos impregnada com AgNPs/PVP apresentou uma inibição bacteriana de aproximadamente 21%. A metodologia demonstra que o pre-tratamento fotoquímico junto à funcionalização superficial pode aumentar a adesão de AgNPs à superfície do filme tendo um potencial para produção de materiais que apresentem propriedades antibacterianas utilizando menores quantidades de prata.

ABSTRACT

The present work describes the study of the antibacterial properties of silver nanoparticles (AgNPs) stabilized in polyvinylpyrrolidone (AgNPs/ PVP). The AgNPs were synthesized by assisted microwave chemistry and impregnated on polysulfone films (PSU). The films were produced by casting and then were treated with UV radiation in the presence of atmospheric air. The structures formed were characterized by water contact angle (WCA), UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Transmission electron microscopy (TEM), Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Spherical AgNPs with a mean diameter of 18.5 ± 0.1 nm were synthesized. After the treatments with UV irradiation, an increase in the hydrophilicity of the films was evidenced by the decrease of the WCA and the incorporation of oxygenated groups on the surface of the material. XPS analysis evidenced the presence of silver on the surface of the films after immersion in solution containing AgNPs. Bacteriological activity tests were performed with the AgNPs synthesized, evaluating the inhibitory effect on *Escherichia coli* colonies. According to the antibacterial tests in liquid medium, the sample of irradiated PSU for 5 minutes impregnated with AgNPs/PVP showed a bacterial inhibition of approximately 21%. The methodology demonstrates that photochemical pretreatment and surface functionalization can enhance the AgNPs adhesion to the polymer surface. The treated PSU films have the potential to produce materials that exhibit antibacterial properties using low amounts of silver.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais que possuem certas propriedades somente quando se apresentam em escala nanométrica de tamanho são considerados nanomateriais, podendo apresentar diferentes configurações tais como: fios, tubos, esferas ou folhas. No momento atual, há um grande interesse para a pesquisa, desenvolvimento e aprimoramento desses materiais em questão. Tal esforço é justificado, devido às distintas propriedades físicas dos materiais nanométricos quando comparado aos seus homólogos em massa. Uma das explicações mais aceitas para tais propriedades seria o aumento da razão superfície/volume que provoca um aumento significativo de sítios ativos, e a predominância dos fenômenos quânticos que esses materiais apresentam. Por estas razões, o controle das dimensões e do formato destes novos materiais se torna indispensável¹. Durante os últimos anos, observou-se a tendência de combinar as propriedades dos novos nanomateriais na área de polímeros para a produção de nanocompósitos. Determinadas áreas como as de embalagens, engenharia de tecidos e biomedicina, seriam englobadas na aplicação de compósitos em escala nanométrica, tendo como elementos chaves a compatibilidade superficial e as propriedades antibacterianas de materiais poliméricos.

Em sua grande maioria, os métodos para a produção de nanomateriais sintéticos são baseados convenientemente no aquecimento, Devido à necessidade de temperaturas elevadas que irão desencadear a etapa de nucleação seguida pela adição controlada de reagentes. Nestes casos, é estabelecido um gradiente de temperatura que irá comandar a reação. Contudo, os recipientes no qual as reações estão ocorrendo, agem como uma espécie de intermediário durante as trocas de calor entre as moléculas de reagentes, a fonte de calor e o solvente. Por consequência destes fatores, as condições reacionais não possuem uniformidade e tornam-se potencialmente ineficientes. Um método, rápido, ambientalmente correto e que permite a produção de grande quantidade de catalisador é a química assistida por micro-ondas (*Micro Wave Assisted Chemistry*, MWAC)^{2, 3}. Esta determinada técnica vem apresentando resultados positivos quanto à obtenção de variadas nanopartículas (NPs) de diversos metais⁴. O emprego da radiação de micro-ondas apresenta-se como um método alternativo para transferir energia para um sistema reacional com grande eficiência e menor custo energético⁵. Existe a hipótese de que o

processo de transferência energética ocorra via relaxação ou ressonância. Em ambos os casos, é constatado que ocorram um aquecimento elevado do sistema de reação em um curto intervalo de tempo, condições reacionais homogêneas e um consumo energético menor, se comparado às técnicas de transferência de calor comumente utilizadas. Tais características, em conjunto a rendimentos maiores e uma alta seletividade química mostram que a técnica MWAC é uma alternativa interessante para a ativação de reagentes químicos. No recente trabalho de mestrado de Francine Ramos Scheffer foi demonstrada a simplicidade da técnica MWAC na síntese de AgNPs de poucos nm de diâmetro¹. Uma abordagem interessante para o emprego dessas NPs seria uma possível incorporação ou imobilização sobre uma superfície, podendo então causar a eliminação, inibição ou a deterioração de microrganismos e seus efeitos patogênicos. A abordagem tradicional é a incorporação dos agentes antimicrobianos no material onde a difusão destes compostos para a superfície influenciaria em sua ação⁶. Nesse sentido seria mais vantajoso colocar os agentes antibacterianos diretamente na superfície, evitando problemas de difusão que dependem fortemente de agentes externos como temperatura, concentração superficial de compostos químicos, gradiente de concentração do agente, etc. Uma das técnicas utilizadas atualmente para modificar superfícies é a funcionalização por radiação UV cujos mecanismos de modificação superficial, ocorrem diretamente na interface superfície/reagente. Desta maneira, alguns problemas como a plastificação e a contaminação de superfície são minimizados.

A Polissulfona (PSU) cuja estrutura molecular é mostrada na figura 1. É um polímero transparente, amorfo, com alta resistência mecânica e ao calor, com sua temperatura de transição vítrea variando de 180 a 250° C⁷. Além disso, a PSU pode ser moldada por injeção ou usinada em peças de precisão, o que a torna um material viável para as mais diversas aplicações como membranas finas, materiais hospitalares, eletrônicos, etc⁸.

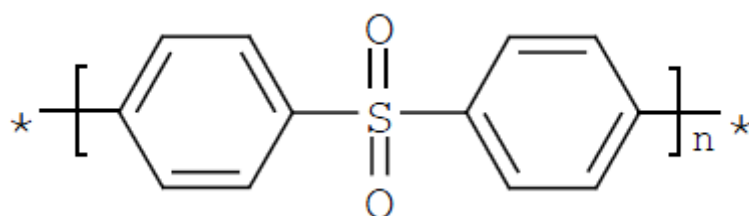


Figura 1. Estrutura molecular da polissulfona.

Diante das características apresentadas, o polímero sintético PSU foi escolhido para esse estudo que tem como objetivo principal, sintetizar e impregnar AgNPs na superfície do polímero via radiação ultravioleta para conferir a esses filmes propriedades antibacterianas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Química assistida por micro-ondas

Com o intuito de estabelecer uma nova metodologia para síntese de diversos materiais tanto na área acadêmica, quanto em escala industrial, a Química assistida por micro-ondas vêm sendo estudada e amplamente aprimorada durante os últimos anos. Dentre os inúmeros desafios a serem conquistados, está a implementação da técnica em grande escala, já que o seu maior emprego restringe-se ainda em escala laboratorial. Para que este objetivo seja alcançado, é essencial que os conhecimentos básicos sobre as interações micro-ondas-matéria e da natureza dos efeitos de micro-ondas determinantes na aplicação prática desta técnica sejam pesquisados, embora estes princípios não sejam amplamente familiares aos químicos.

2.2 Micro-ondas

A irradiação por micro-ondas se caracteriza por ser uma irradiação eletromagnética que se encontra na faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz, o que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. portanto, a região das micro-ondas no espectro eletromagnético ilustrado na Figura 2 encontra-se entre a irradiação infravermelha e as ondas rádio. Atualmente, a transmissão de informações (telecomunicação), a transmissão de energia e o sistema de radar estão dentre as principais utilizações das micro-ondas. Todos os fornos domésticos e reatores de micro-ondas especialmente fabricados para reações químicas que são comercializados atualmente operam a uma frequência de 2,45GHz (correspondente a um comprimento de onda de 12,25 cm). Tal frequência foi escolhida para evitar interferências com redes sem fio e frequências de telefonia celular.

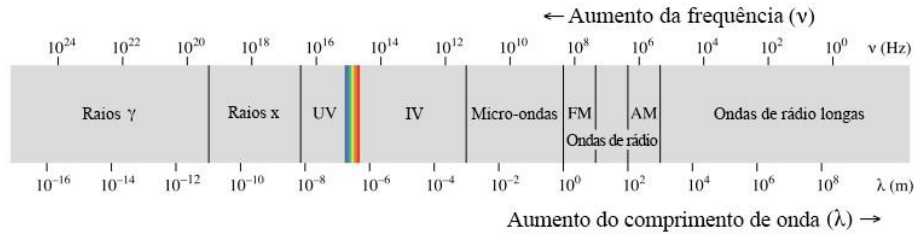


Figura 2. Espectro eletromagnético.

A partir da comparação dos dados apresentados nas Tabelas 1 e 2, fica evidente que a energia do fóton de micro-ondas a uma frequência de 2,45 GHz (0,0016 eV) é muito baixa para quebrar ligações moleculares e também é menor do que o movimento browniano.

Tabela 1. Tipos de radiação, frequências e energias características.⁹

Tipo de radiação	Energia quantizada (eV)	Frequência (MHz)
Raios Gama	1.24X10 ⁶	3.0X10 ¹⁴
Raios-X	1.24X10 ⁵	3.0X10 ¹³
Ultravioleta	4.1	1.0X10 ⁹
Luz visível	2.5	6.0X10 ⁸
Infravermelho	0.012	3.0X10 ⁶
Micro-ondas	0.0016	2450
Ondas de rádio	4.0x10 ⁻⁹	1

Tabela 2. Tipos de ligações e suas energias de ligações.¹⁰

Tipo de ligação	Energia de ligação (eV)
C-C	3.61
C=C	6.35
C-O	3.74
C=O	7.71
C-H	4.28
O-H	4.80
Ligação de hidrogênio	0.04-0.4

2.3 Propriedades Dielétricas

As características de aquecimento de um material particular sob condições de irradiação de micro-ondas dependem das propriedades dielétricas do material. A capacidade de uma substância específica para converter a energia eletromagnética em calor em uma determinada frequência e temperatura é determinada pela chamada tangente de perda ($\tan \delta$). O fator de perda é expresso como o quociente, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, onde ϵ'' é a perda dielétrica que é a razão entre energia armazenada e energia dissipada em cada ciclo e indica a eficiência com a qual a radiação eletromagnética é convertida em calor e ϵ' é a constante dielétrica que descreve a polarização de moléculas no campo elétrico. É necessário um meio de reação com um alto $\tan \delta$ para ocorrer uma absorção eficiente e, conseqüentemente, um aquecimento rápido. Materiais com alta constante dielétrica, como a água (ϵ' a 25 ° C = 80,4), pode não necessariamente ter também um alto valor de $\tan \delta$ ¹¹.

De fato, o etanol tem uma constante dielétrica significativamente menor (ϵ' a 25 ° C = 24.3), mas aquece muito mais rapidamente do que a água em um campo de micro-ondas devido à sua maior perda tangente ($\tan \delta$: etanol = 0.941, água = 0.123). As tangentes de perda para alguns solventes orgânicos comuns estão resumidas na Tabela 3. Em geral, os solventes podem ser classificados como altos ($\tan \delta > 0,5$), médio ($\tan \delta$ 0,1-0,5) e baixa absorção de micro-ondas ($\tan \delta < 0,1$).

Tabela 3. Tangente de perda ($\tan \delta$) de diversos solventes (2.45 GHz, 20°C).¹²

Solvente	Tan δ	Solvente	Tan δ
Etilenoglicol	1.350	N,N-Dimetilformamida	0.161
Etanol	0.941	1,2-Dicloroetano	0.127
Dimetilsulfóxido	0.825	Água	0.123
2-propanol	0.799	Clorobenzeno	0.101
Ácido fórmico	0.722	Clorofórmio	0.091
Metanol	0.659	Acetonitrila	0.062
Nitrobenzeno	0.589	Acetato etílico	0.059

De acordo com a figura 3, a interação da irradiação de micro-ondas com a matéria é caracterizada por três processos distintos: absorção, transmissão e reflexão. Materiais altamente dielétricos, como solventes orgânicos polares, levam a uma forte absorção de micro-ondas e conseqüentemente a um aquecimento rápido do meio ($\tan \delta$ 0,05-1: Tabela 3).

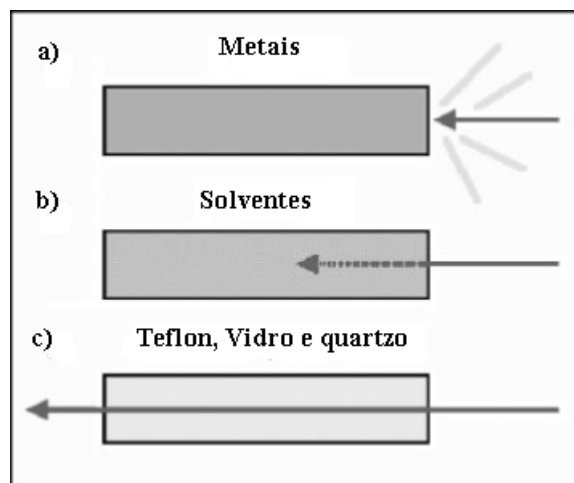


Figura 3. Interação de micro-ondas com diferentes materiais. (a) Condutores eléctricos, (b) materiais absorventes ($\tan \delta$ 0.05-1), (c) isolantes ($\tan \delta < 0,01$).

Os materiais não polares transparentes às micro-ondas exibem apenas interações pequenas diante micro-ondas penetrantes ($\tan \delta < 0,01$, Tabela 4) e podem assim ser utilizados como materiais no desenvolvimento (isolantes) de reatores devido aos seus altos valores de profundidade de penetração (Tabela 5). Se a radiação de micro-ondas for refletida pela superfície do material, há apenas um pequeno (praticamente nulo) acoplamento de energia no sistema. A temperatura do material aumenta apenas marginalmente. Isto é válido especialmente para metais com alta condutividade, embora em alguns casos o aquecimento por resistência para esses materiais possa ocorrer¹¹.

Tabela 4. Tangentes de perda ($\tan \delta$) de materiais de baixa absorção (2,45 GHz, 25°C),¹³

Material	Tan δ X 10 ⁻⁴	Material	Tan δ X 10 ⁻⁴
Quartzo	0.6	Plexiglass	57
Cerâmica	5.5	Poliéster	28
Porcelana	11	Poliétileno	31
Vidro Fosfato	46	Poliestireno	3.3
Vidro Borosilicato	10	Teflon	1.5

Tabela 5. Profundidade de penetração de alguns materiais comuns à 25°C.¹³

Material	Profundidade de
----------	-----------------

	penetração (cm)
Água	1.4
Vidro	35
Teflon	9200
Vidro de Quartzo	16000

2.4 Aquecimento dielétrico de micro-ondas

A química de micro-ondas baseia-se no aquecimento eficiente de materiais por efeitos de aquecimento dielétrico por micro-ondas^{14, 15}. O aquecimento dielétrico por micro-ondas depende da capacidade de um material específico (por exemplo, um solvente ou reagente) para absorver energia de micro-ondas e convertê-la em calor. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que consistem em um componente de campo elétrico e magnético (Figura 4). Para a maioria dos propósitos práticos relacionados à síntese de micro-ondas, é o componente elétrico do campo eletromagnético que é importante para interações onda-material, embora em alguns casos interações de campo magnético (por exemplo, com óxidos de metais de transição) também possam ser relevantes¹⁶.

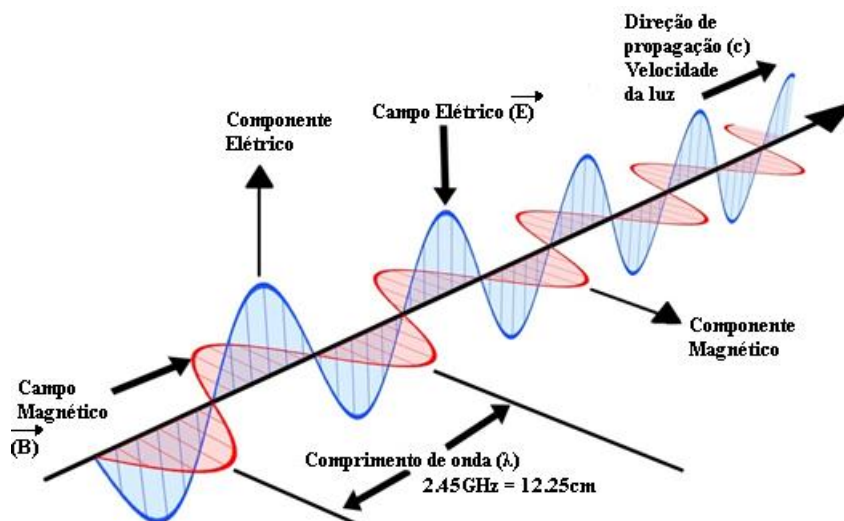


Figura 4. Representação dos campos magnéticos e elétricos em uma radiação eletromagnética como em uma microonda.

O componente elétrico de um campo eletromagnético causa aquecimento por dois mecanismos principais: polarização dipolar e condução iônica. A interação do componente de campo elétrico com a matriz é chamada de mecanismo de polarização

dipolar como demonstrado na figura 5. Para que uma substância seja capaz de gerar calor quando irradiada com microondas deve possuir um momento dipolo. Quando expostos a frequências de microondas, os dipolos da amostra se alinham no campo elétrico aplicado. Como o campo oscila, o campo de dipolo tenta se realinhar com o campo elétrico alternado e, no processo, a energia na forma de calor é gerada através de atrito molecular e perda dielétrica.

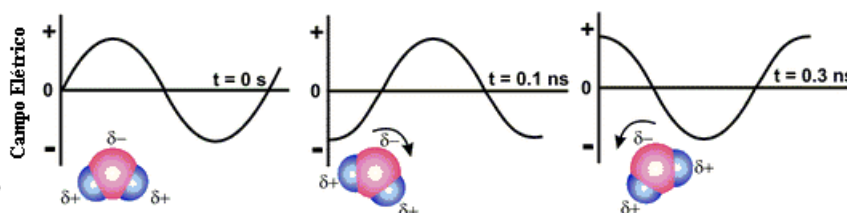


Figura 5. Mecanismo de polarização dipolar, onde as moléculas dipolares tentam se alinhar com um campo elétrico oscilante.^{14, 15}

Quando exposto a frequências de micro-ondas, os dipolos da amostra se alinham no campo elétrico aplicado. À medida que o campo oscila, o campo de dipolo tenta realinhar-se com o campo elétrico alternado e, no processo, a energia na forma de calor é perdida por fricção molecular e perda dielétrica. A quantidade de calor gerada por este processo está diretamente relacionada à habilidade da matriz para se alinhar com a frequência do campo aplicado. Se o dipolo não tiver tempo suficiente para realinhar (irradiação de alta frequência) ou reorienta muito rapidamente (irradiação de baixa frequência) com o campo aplicado, não ocorre aquecimento. A frequência atribuída de 2,45 GHz, utilizada em todos os sistemas comerciais, reside entre esses dois extremos e dá tempo ao dipolo molecular para alinhar no campo, mas não para seguir o campo alternativo com precisão.

Portanto, como os reorientamentos do dipolo para alinhar-se com o campo elétrico, o campo já está mudando e gera uma diferença de fase entre a orientação do campo e a do dipolo. Esta diferença de fase faz com que a energia seja perdida do dipolo por atrito molecular e colisões, dando origem ao aquecimento dielétrico. Em resumo, a energia de campo é transferida para o meio e a energia elétrica é convertida em energia cinética ou térmica, e finalmente, no calor.

O segundo mecanismo de aquecimento principal é o mecanismo de condução iônica ilustrado na Figura 6^{14, 15}. Durante a condução iônica, à medida que as partículas

carregadas dissolvidas em uma amostra (geralmente íons) oscilam para frente e para trás sob a influência do campo de micro-ondas, eles colidem com as moléculas ou átomos vizinhos. Essas colisões causam agitação ou movimento, criando calor. Assim, se duas amostras contendo quantidades iguais de água destilada e água da torneira, respectivamente, são aquecidas por irradiação de micro-ondas com uma potência de radiação fixa, um aquecimento mais rápido ocorrerá para a amostra de água da torneira devido ao seu conteúdo iônico. Tais efeitos de condução iônica são particularmente importantes quando se considera o comportamento de aquecimento de líquidos iônicos em um campo de micro-ondas. O princípio da condutividade é um efeito muito mais forte do que o mecanismo de rotação dipolar em relação à capacidade de geração de calor.

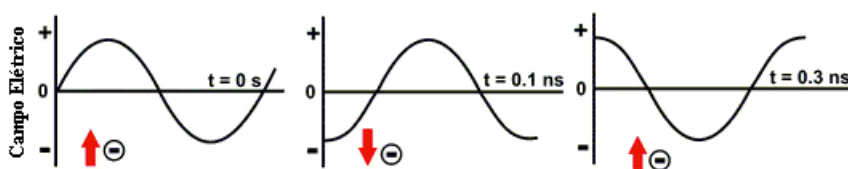


Figura 6. Mecanismo de condução iônica. Os íons em solução mover-se-ão no campo elétrico.^{14, 15}

2.5 Micro-ondas versus Aquecimento Térmico Convencional

Tradicionalmente, a síntese orgânica é realizada por aquecimento condutor com uma fonte de calor externa (por exemplo, um banho de óleo ou manta de aquecimento). Este é um método comparativamente lento e ineficiente para a transferência de energia para o sistema, uma vez que depende das correntes de convecção e da condutividade térmica dos vários materiais que devem ser penetrados e geralmente resulta na temperatura do recipiente de reação maior que a da mistura de reação (Figura 3). Isto é particularmente verdadeiro se as reações forem realizadas sob condições de refluxo, pelo que a temperatura do fluido de banho é tipicamente mantida a 10-30 ° C acima do ponto de ebulição da mistura reacional de modo a assegurar um refluxo eficiente. Além disso, um gradiente de temperatura pode se desenvolver dentro da amostra e o superaquecimento local pode levar à decomposição do produto, substrato ou reagente. Em contraste, a irradiação por micro-ondas produz um aquecimento interno eficiente (no aquecimento do núcleo volumétrico) por acoplamento direto de energia de micro-

ondas com as moléculas (solventes, reagentes, catalisadores) que estão presentes na mistura de reação. A irradiação por micro-ondas, portanto, aumenta a temperatura do volume inteiro simultaneamente (aquecimento a granel), enquanto que no recipiente convencionalmente aquecido, a mistura reacional em contato com a parede do vaso é aquecida primeiro (Figura 7). Uma vez que os recipientes de reação empregados em reatores de micro-ondas modernos são normalmente fabricados com materiais transparentes (quase) à micro-ondas, como vidro de borossilicato, quartzo ou Teflon (Tabela 4), a radiação passa pelas paredes do vaso comum gradiente de temperatura invertido em comparação com resultados convencionais de aquecimento térmico¹¹.

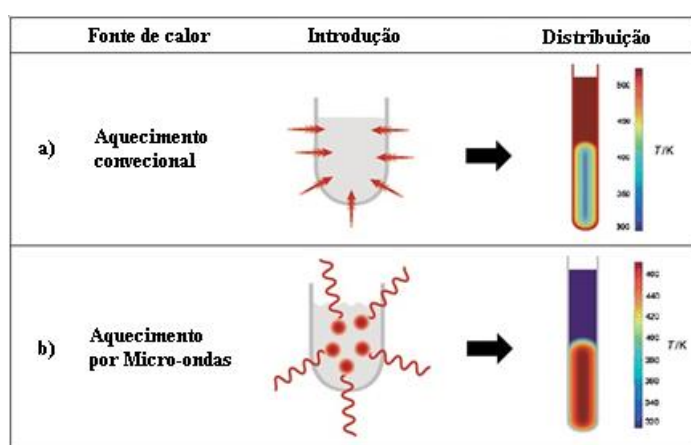


Figura 7. Comparação do aquecimento convencional (a) e micro-ondas (b).¹¹

2.6 Nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata (AgNPs) estão cada vez mais chamando atenção na área de nanotecnologia devido às suas distintas propriedades físicas e químicas tais como alta condutividade elétrica e térmica, alta estabilidade, baixa temperatura de sinterização e propriedades antibacterianas¹⁷⁻²¹. Devido a estas características, as AgNPs vêm sendo empregadas em diferentes áreas do conhecimento, incluindo medicina, tecnologia de alimentos, e engenharia elétrica, e suas aplicações variam desde produção de células fotovoltaicas²², embalagens de alimentos com propriedades antimicrobianas²³ até o auxílio no tratamento de câncer²⁴ e mais recentemente, em tratamentos em animais²⁵. Certas propriedades como a ação antibacteriana, dependem peculiarmente do seu tamanho e sua forma²⁶. Portanto, o controle destas variáveis durante a síntese de

AgNPs é de extrema importância para garantir tais propriedades. Em especial, há um grande interesse no estudo das propriedades ópticas das AgNPs, devido a sua capacidade de absorver e dispersar a luz, o que faz com que o formato e do tamanho da NP influenciem em sua cor. Esta interação intensa ocorre devido à formação do *plasmon de superfície* que é descrito como sendo oscilações mecânicas dos elétrons de condução na superfície de um metal resultantes de um campo elétrico externo em comprimentos de onda específico. Quando ocorre a excitação de um *plasmon de superfície* na superfície de uma AgNP com tamanho similar ao do comprimento de onda da luz, os elétrons livres são confinados e tomam partes nas oscilações coletivas. Esse tipo de fenômeno demonstrado na Figura 8 é denominado como ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR)²⁷.

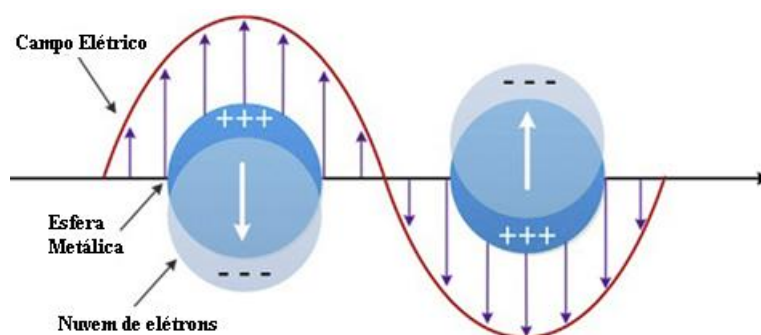


Figura 8. Excitação da ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR).²⁷

O principal meio químico de síntese consiste na redução de íons metálicos em solução em condições que favorecem a formação subsequente de pequenos grupos ou agregados de metais utilizando um agente redutor como citrato de sódio²⁸. As principais desvantagens das sínteses químicas em fase líquida são a sua estabilidade relativamente baixa e a sua tendência em se aglomerar formando agregados de NPs²⁹, o que compromete a estrutura e os estudos das propriedades de todo o sistema. Esta tendência deve ser evitada, pois ela interfere nas propriedades das NPs formadas, o que pode não ser atraente do ponto de vista químico.

Portanto, o uso de agentes estabilizantes orgânicos como um surfactante ou um determinado polímero é necessário para aprimorar a estabilidade das NPs. Através da combinação da formação de uma monocamada polimérica superficial e uma baixa concentração de coloides metálicos, o processo de difusão entre o meio e as partículas em processo de crescimento é controlado permitindo a síntese de NPs de tamanho e

forma mais uniformes²⁸.

Numerosas formas diferentes de preparação de NPs foram desenvolvidas. Ao usar uma abordagem bioquímica combinando química e síntese verde,³⁰ sintetizou AgNPs utilizando membrana de casca do ovo como agente redutor e nitrato de prata como precursor de Prata. Em outro estudo³¹ utilizou epicatequina como agente de revestimento para sintetizar AgNPs com diâmetro médio de 74.38 nm.

Materiais naturais como o extrato natural de cacau agindo como agente redutor e estabilizante foram utilizados por³² para obter partículas de 35 e 42.5 nm, devido à presença de ácido oxálico. Um novo exemplo na abordagem da química verde envolveu a síntese de NPs utilizando alginato de sódio e ácido ascórbico como agentes estabilizadores e redutores, respectivamente por³³e³⁴.

A utilização da radiação de micro-ondas como fonte de calor é comumente utilizada na síntese de NPs.³⁵ projetou AgNPs com um tamanho de partícula médio de 15 ± 6 nm usando extrato de chá verde e um tempo de exposição de 30s. Já³⁶ relatou uma síntese simples de AgNPs usando celulose extraída de *Eichhornia crassipes* (jacinto de água) como agente de redução e tampamento, variando o tempo de irradiação bem como a adição e a exclusão do agente redutor para fixar o tamanho das NPs produzidas entre 2.17 ± 0.40 nm. Já³⁷ em seu artigo relata uma investigação sobre a síntese assistida por micro-ondas de AgNPs usando extrato de feijão fedido (*Parkiaspeciosa Hassk*).

Para explorar as atividades de dispersão Raman de AgNPs com diferentes tempos de reação usando rodamina 6G (R6G) como uma molécula de sonda.³⁸ utilizou um método assistido por micro-ondas para a síntese de AgNPs.

O método poliol de redução, amplamente empregado em sínteses envolvendo química baseada em radiação de micro-ondas é baseado em um solvente orgânico contendo múltiplos grupos hidroxila devido à presença de altos momentos de dipolares. O processo clássico envolve a redução de nitrato de prata por etilenoglicol na presença de polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante. Uma grande variedade de NPs já foi sintetizada a partir desta metodologia.³⁹ modificou o método poliol para produzir nanoprismas de prata, demonstrando a influência das condições operacionais com a forma e a dimensão das NPs. Outro método modificado foi aplicado por⁴⁰ usando polietilenoglicol (PEG) como agente de redutor e meio. O tipo de polímero e a relação de concentração de peso AgNO_3 / polímero foram modificados.

⁴¹comparou dois métodos de aquecimento diferentes: aquecimento convencional

(1 min) e aquecimento por irradiação por micro-ondas (10h), obtendo grupos de espécies de irídio com tamanho médio de $\sim 3,0 \pm 0,04$ nm com ambos os métodos. Uma dispersão altamente estável de AgNPs foi sintetizada por ⁴²usando ácido nitrolotriácético biodegradável (NTA) como agente estabilizador e redutor em meio aquoso sem usar produtos químicos perigosos, com boa atividade catalítica na redução catalítica de 4-nitrofenol (4-NP) às aminas correspondentes na presença de NaBH_4 , quando comparado com AgNPs com PVP.

2.7 Propriedades antibacterianas

O emprego de AgNPs como agente antibacteriano vem sendo amplamente estudado ao longo dos últimos anos. É necessário recordar que as propriedades das AgNPs sofrem grandes alterações quando seu tamanho e sua forma são alterados, e para que se observe um aumento no efeito bactericida das NPs, suas dimensões devem ser reduzidas, visando a obtenção de uma maior área superficial por unidade de massa²⁶.

Alguns pesquisadores sugerem hipóteses para explicar a ação antibacteriana das AgNPs. Por exemplo, ⁴³sugere que as AgNPs principalmente na faixa de 1 a 10 nm se aderem à superfície da membrana celular e atrapalham funções importantes como a permeabilidade. Bem como, elas são capazes de penetrar no interior das bactérias e causar mais danos a partir da interação com o DNA, afetando com isso, processos como respiração e divisão celular, causando a morte da célula.

Possíveis mecanismos de ação bacteriana estão ilustrados na figura 9.

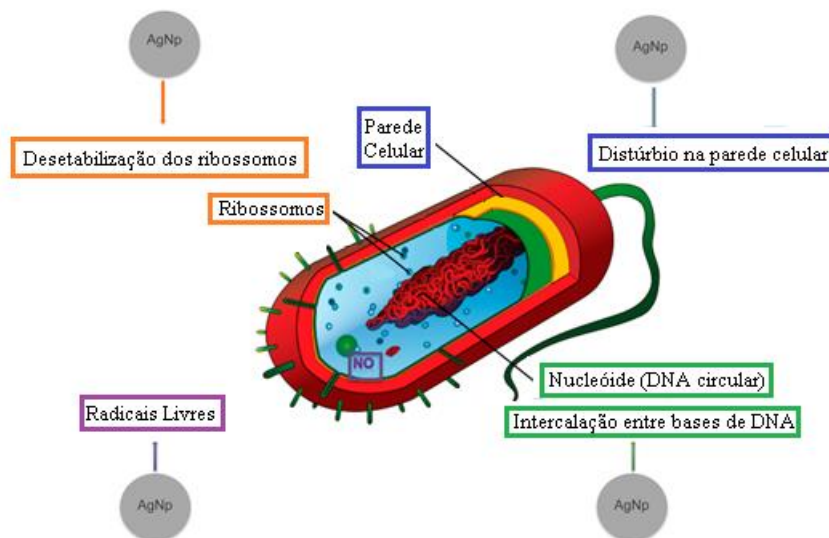


Figura 9. Possíveis interações entre AgNPs e células de bactérias.⁴⁴

Em outro estudo,⁴⁵ atribui o efeito antibacteriano de AgNPs ao aumento da concentração de espécies reativas de oxigênio (ROS), que causaria a morte de bactérias via oxidação intracelular, variação de potencial de membrana e liberação de conteúdo celular⁴⁵, pela absorção de energia a níveis superiores à energia da banda; como resultado, os elétrons são excitados para a banda de condução, deixando uma lacuna (h^+) na banda de valência. O elétron na banda de condução pode reagir com oxigênio molecular para produzir superóxido (O_2^-), enquanto o h^+ pode obter elétrons de moléculas de água para produzir radicais hidroxila (OH^\bullet)⁴⁶. Tais grupamentos atuam como precursores geradores de ROS, causando danos às proteínas e ao DNA^{47,48}.

Já⁴⁹ propõe que a atividade antimicrobiana da prata é dependente de forte ligação dos íons Ag^+ , aos grupos doadores de elétrons em moléculas biológicas contendo enxofre, oxigênio ou nitrogênio. Isso poderia suportar a hipótese de que o cátion Ag^+ pode se ligar à grupamentos do DNA bacteriano propiciando, com isso, a perda da sua capacidade de replicação bem como, a interação do Ag^+ a grupamentos contendo enxofre, oxigênio ou nitrogênio de proteínas celulares pode levar à desnaturação das mesmas. Além disso, alguns pesquisadores sugerem que os íons Ag^+ podem atacar os grupos funcionais em proteínas, causando desnaturação^{50,51}.

Uma pesquisa utilizando *Escherichia coli*⁵² constata que a interação de AgNPs na membrana da bactéria provoca lacunas na integridade da biocamada, o que proporciona um aumento da permeabilidade e, finalmente, à morte da célula bacteriana⁵³. Vários

estudos reforçam a hipótese de que a atividade das AgNPs depende fortemente de seu tamanho e sua forma^{54, 55}. Segundo ⁵⁶ a atividade bactericida de AgNPs com dimensões menores que 30 nm foi considerada ótima contra *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumoniae*.

A classe bacteriana é um fator determinante na correspondência entre as concentrações de AgNPs e o seu efeito bactericida⁵⁷. Por exemplo, *Pseudomonas aeruginosa* e *Vibrio cholerae* mostram-se mais resistentes do que *E. coli* e *Salmonella typhi*. Porém, não foi observado crescimento bacteriano em concentrações acima de 75 µg/mL⁵⁸.

Seguindo esta linha de pensamento, ⁵⁹ pesquisaram sobre a atividade bactericida de AgNPs sobre *E. coli* e *S. aureus*, e foi constatado que a espécie *E. coli* foi efetivamente inibida mesmo em baixas concentrações de prata, em contra partida, o efeito de inibição do crescimento de *S. aureus* se mostrou inferior ao observado na bactéria *E. coli*⁵⁴. De acordo com ⁶⁰, AgNPs demonstraram-se potencialmente eficientes quanto ao seu poder antimicrobiano nas bactérias *E. coli*, *S. typhi*, *Staphylococcus epidermidise S. aureus*.

De acordo com as evidências científicas que foram relatadas anteriormente, fica cada vez mais claro que a atividade antimicrobiana das AgNPs depende fortemente de sua concentração e tamanho^{61, 62}, mas sua forma também é um fator importante a ser observado⁶³.

Quanto a essa observação, *E. coli* respondeu melhor às NPs de formato triangular, sendo inibida em baixas concentrações de prata⁵⁴. Segundo ⁶⁴ foi confirmado o efeito de NPs com formato esférico, semelhantes a bastonetes e também formas triangulares contra *E. coli*. sendo que as NPs triangulares foram classificadas como sendo mais eficazes de maneira qualitativa.

É muito provável que a forma triangular conceda uma carga positiva maior às NPs, que em conjunto com as facetas ativas em uma NP com formato triangular possa ser responsável por conferir uma atividade maior.

2.8 Funcionalização por radiação UV

Ao longo dos últimos anos, diversos métodos foram desenvolvidos quanto à modificação de diversos tipos de superfícies buscando explorar o potencial máximo das mesmas. Dentre algumas que vêm alcançando resultados satisfatórios podemos citar os

tratamentos com descarga em arco⁶⁵, tratamento com plasma⁶⁶ e enxertia por meio químico⁶⁷.

Uma das alternativas para funcionalizar uma superfície de um material é o tratamento com radiação UV⁶⁸. Esta técnica é baseada em um mecanismo de ação na qual a excitação eletrônica das moléculas induz o rompimento de ligações químicas, causando a geração de radicais livres, que podem formar ligações covalentes quando um monômero ou determinada substância estiverem presentes, provocando desta maneira, a enxertia de novos grupos funcionais na superfície do material⁶⁹.

Em geral, os mecanismos de modificação superficial, ocorrem na interface superfície/reagente. Em casos como a modificação por radiação UV, o reagente pode ser gasoso. Desta maneira, alguns problemas como a plastificação e a contaminação de superfície são minimizados. Para que a funcionalização possa ocorrer, é de vital importância a escolha correta dos polímeros e monômeros⁷⁰.

Primeiramente, O polímero necessita conter em sua estrutura molecular no mínimo um grupo foto-reativo, ou seja, um grupamento na molécula que é ativado ao absorver um fóton de radiação, promovendo assim, um estado metaestável, podendo ser um radical ou íon, que posteriormente em contato com o monômero a ser enxertado, formará uma ligação química. Se o polímero não contiver um grupamento foto-reativo, o monômero que será enxertado na superfície deve contê-lo necessariamente. Quando nenhum dos dois componentes (monômero e superfície polimérica) possua grupamentos foto-reativos, compostos fotos sensibilizadores ou foto iniciadores podem ser empregados⁷⁰.

De acordo com ⁷¹ um composto foto iniciador decompõe-se em moléculas radiculares quando é promovido a um estado energético superior, ou pode até mesmo promover a abstração de hidrogênio em uma cadeia na superfície polimérica, produzindo um radical livre pronto para ser enxertado quando entra em contato com a radiação ultravioleta. Já as moléculas conhecidas como fotos sensibilizadoras, absorvem a radiação ultravioleta sendo promovidas a um estado energético superior e que após o relaxamento, podem transferir energia tanto para o monômero quanto para a cadeia polimérica, originando novos sítios ativos na superfície polimérica. A Figura 10 ilustra estes dois processos.

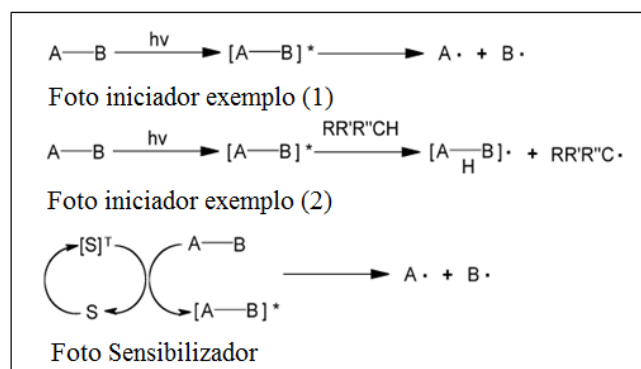


Figura 10. Mecanismo de formação de radicais livres com compostos Foto iniciadores e foto sensibilizadores.⁷¹

Dentre as principais vantagens da técnica, pode-se destacar a grande eficiência de reação que leva a um produto com elevado grau de pureza e homogeneidade. Os procedimentos experimentais ocorrem à temperatura ambiente e a utilização de catalisadores ou solventes tóxicos e irritantes é praticamente nula. A simplicidade experimental, com considerável economia de energia e recursos podem também ser considerados como fatores atrativos. A manipulação do fluxo energético das irradiações e a grande variedade de fontes de radiação fazem com que parâmetros reacionais importantes como a velocidade de iniciação e propagação e a extensão das modificações possam ser controlados⁷². Porém os tempos de irradiação, que em comparação a técnicas como o tratamento com plasma⁶⁶ são relativamente grandes, podendo variar na ordem de minutos a horas dependendo da potência da fonte⁷³⁻⁷⁵.

2.9 Impregnação de Nanopartículas em Superfícies

Primeiramente, AgNPs podem ser adicionadas a uma superfície polimérica misturando-as com o precursor do polímero. Infelizmente, esse método consome uma quantidade elevada de AgNPs, e somente uma pequena parcela dessas NPs estão localizadas na superfície, devido a fraca interação entre as AgNPs e a matriz polimérica resultando na perda de algumas NPs na superfície, reduzindo a eficácia antibacteriana^{76, 77}.

Atualmente, a interação entre AgNPs e superfícies poliméricas não reativas pode ser melhorada através do uso de diversas técnicas como o tratamento com plasma^{78, 79},

ou raios gama para enxerto de Políacido acrílico na superfície de PTFE para aderir as AgNPs⁸⁰.

A figura 11 descreve um processo de duas etapas para melhorar a adesão de AgNPs à superfície de PET, usando o tratamento com plasma atmosférico, seguido de uma funcionalização da superfície com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), antes da exposição a um Colóide contendo AgNPs.

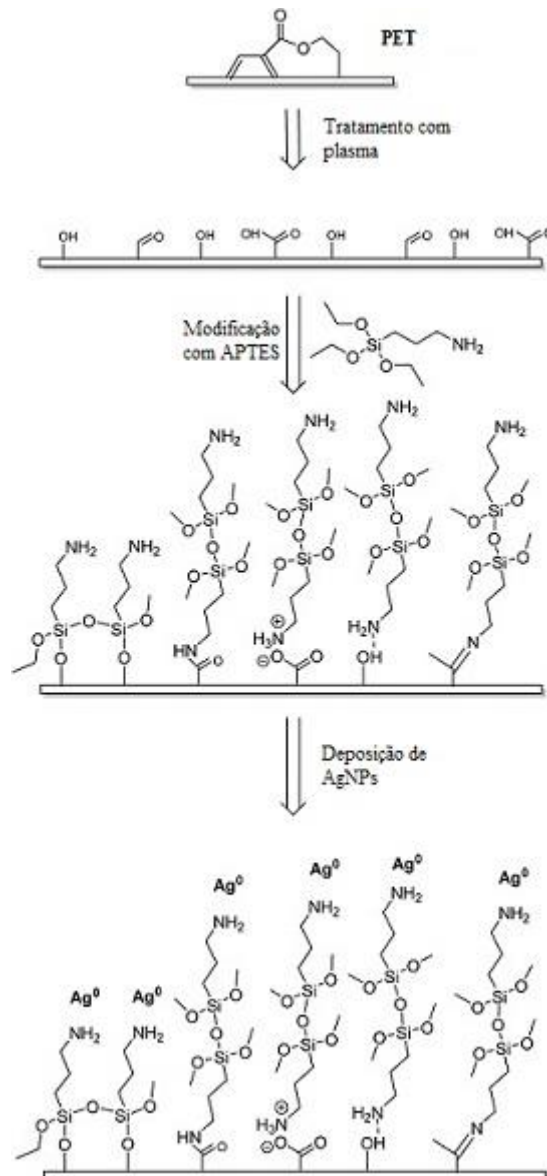


Figura 11. Esquema da impregnação de AgNPs na superfície de PET através de modificação superficial.⁸¹

Como outros exemplos,⁷⁹ impregnaram AgNPs em nylon, mergulhando o polímero tratado com plasma em um gel contendo AgNPs.⁸² prepararam um filme polimérico também tratado com plasma que foi conjugado com AgNPs encapsuladas em fosfolipídios para conferir propriedades antibacterianas;⁸³ prepararam filmes de PET contendo Ag, utilizando fibras híbridas através de um método biomimético de funcionalização da superfície, modificando PET com polidopamina e, em seguida, galvanizando Ag a partir da solução.

Recentemente, pesquisas indicaram que a morte por contato é o mecanismo bactericida predominante e que nanopartículas imobilizadas na superfície apresentam maior eficácia do que as AgNPs coloidais⁸⁴. As funcionalizações de silano e tiol têm sido usadas para imobilizar Ag e outras NPs inorgânicas^{78, 85, 86}, embora o tratamento com plasma de PET também tenha sido usado para aumentar a carga de Ag^{78, 81, 87}. Estes métodos demonstram que os tratamentos superficiais, podem melhorar a adesão de AgNPs à superfície do polímero. Porém, nem a estabilidade das NPs na superfície do polímero tratado, nem a interação aumentada entre as NPs com a superfície do polímero funcionalizado foi o suficiente para uso em aplicações práticas.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Síntese de AgNPs Estabilizada com Polivinilpirrolidona (AgNPs/PVP)

Primeiramente, A síntese de AgNPs foi efetuada pela metodologia poliol adaptada do trabalho de Komarneni⁸⁸, na qual o solvente escolhido foi o etilenoglicol (ETG) sem a adição de água. Nesta fase, adicionou-se em um Becker 1,95 g de PVP (MW = 68400 g/mol) cuja fórmula estrutural está ilustrada na figura 12, 0,250 g de nitrato de prata (0,012 mol/L) e 25 mL de ETG. Logo após a adição de reagentes, o Becker foi agitado sob ultrassom até total dissolução da PVP.

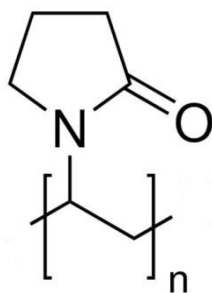


Figura 12. Fórmula estrutural da Polivinilpirrolidona (PVP).

Esta solução foi então adicionada ao reator de teflon construído no LAFOS demonstrado na figura 13 que foi irradiado durante um tempo de 30s em potência "média alta". O micro-ondas utilizado foi um modelo comercial da marca Panasonic com potencia máxima de 1600 W.

Posteriormente, foram adicionados 170 mL de acetona à solução contendo AgNPs/PVP e novamente agitado. A nova mistura foi Centrifugada a 3000 RPM por 10 min em uma centrífuga SORVAL. O sobrenadante foi descartado e novamente 170 mL de acetona foram adicionados. Após uma nova centrifugação, o precipitado foi ressuspendido e estabilizado em água deionizada.



Figura 13. Reator de Teflon utilizado para a síntese de AgNPs.

3.2 Preparação dos filmes de polissulfona (PSU)

Filmes de PSU com aproximadamente 60 micrômetros de espessura foram preparados por evaporação simples (*casting*) em placa de petri, diluindo-se 0,830g de

PSU em 25 mL de clorofórmio. Após o preparo, os filmes foram cortados em pedaços retangulares de aproximadamente 1 cm de comprimento para a etapa de modificação superficial.

3.3 Modificação superficial de filmes poliméricos

As modificações com irradiação UV das amostras de PSU foram realizadas em um reator de bancada composto por um suporte retangular, que conta com entrada e saída de gases. A fonte de irradiação foi uma lâmpada de meia pressão de 250 W da marca FLC (Fortune Light Corporation). Manteve-se o fluxo do gás oxigênio constante e controlado em aproximadamente 6 cm³/min. As triplicatas de amostras foram tratadas com tempos de fotólise diferentes (0, 5 e 10 min). A irradiação foi realizada em ambos os lados das amostras. A lâmpada utilizada é mostrada na figura 14.



Figura 14. Lâmpada de meia pressão utilizada na fotólise das amostras de PSU.

3.4 Deposição de AgNPs em filme polimérico de polissulfona (PSU)

A impregnação dos filmes de PSU se deu por imersão. Cerca de 5 mL de AgNPs foram depositados em uma placa de petri. Nesta placa de petri foram colocadas cuidadosamente as amostras de PSU. O tempo de imersão foi de 24 horas. Depois de transcorrido o tempo, o excesso da solução contendo AgNPs foi removido com papel filtro e o restante foi seco em um forno á 50 °C durante 3 horas. As amostras foram lavadas, mergulhado os filmes 15 vezes em um béquer contendo 50 mL de água deionizada. O excesso foi removido com papel filtro e deixou-se secar a temperatura ambiente.

4. CARACTERIZAÇÃO

4.1 Ângulo de Contato em Água (WCA – Water Contact Angle)

Através desta técnica de ângulo de contato por água é possível determinar o grau de molhabilidade de uma superfície, podendo a mesma ser caracterizada como hidrofóbica ou hidrofílica. O WCA das superfícies poliméricas não tratadas e tratadas foi medido à temperatura ambiente, em torno de 24 horas após os tratamentos empregando o método da gota séssil. Uma gota (2-3 µl) de água deionizada foi depositada na superfície das amostras utilizando uma microsseringa, e a imagem da gota formada observada diretamente com um microscópio digital foi fotografada. O equipamento utilizado foi o DSA30 da marca Krüss. Os valores de WCA declarados são as médias de três medidas, realizadas em diferentes pontos de cada uma das superfícies.

4.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada

Com técnica de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier é possível identificar diversos grupos funcionais orgânicos presentes em uma determinada superfície. As análises de FTIR-ATR foram realizadas utilizando um aparelho modelo Alpha-P (Bruker) com um prisma de diamante, a 45 graus e uma resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 24 varreduras para cada amostra.

4.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Inicialmente, para confirmar a obtenção de AgNPs a técnica de Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) fora utilizada. Esta confirmação se dá através da presença da banda plasmônica característica de AgNPs em torno de 400 nm. O equipamento empregado foi o espectrofotômetro Cary50 Conc da marca Varian e as medidas se deram por varredura de absorbância entre 800 – 200nm, no modo varredura médio.

4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A MET foi utilizada para verificação da forma, tamanho e distribuição das NPs obtidas. A amostra para análise de TEM foi dispersa em água. Em 1 mL de água, colocou-se uma alíquota de amostra, e foi deixado então em ultrassom por 10 minutos. O grid utilizado na análise foi do tipo *holey carbono coated* (filme de carbono perfurado). As imagens de MET foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200 ExII com velocidade de aceleração de 120kV, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes convencionais de fótons de raios X são empregados ($h\nu = 1253,6$ e $1486,6$ eV para as linhas $K\alpha$ do magnésio e do alumínio, respectivamente) dando origem à espectroscopia de fotoelétrons de raios X. Os fotoelétrons têm uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos associados aos níveis dos elétrons do átomo fotoionizado. A energia de ligação de um elétron pode ser obtida diretamente pela medida da sua energia cinética, uma vez que a energia dos fótons incidentes é conhecida⁸⁹⁻⁹². A identificação dos elementos presentes na superfície é feita pelas energias e ligação dos fotoelétrons sob condições de Ultra Alto Vácuo (UAV). A intensidade (área integrada sob o pico fotoelétrico) é proporcional à quantidade dos átomos no volume detectado, permitindo, assim, a análise semiquantitativa da superfície⁸⁹⁻⁹².

A energia cinética (E_K) do fotoelétron é determinada pela diferença de energia do fóton de raios-X incidido ($h\nu$), a energia de ligação (E_b) do elétron de camada interna e a função trabalho do espectrômetro (ϕ), obedecendo à equação do efeito fotoelétrico:

$$E_K = h\nu - E_b - \phi \quad (\text{Equação 1})$$

Os dados de XPS foram obtidos com um analisador hemisférico de sete *channeltrons* (Omicron) com uma fonte de excitação de Al K α ($h\nu = 1486,70$ eV), com energia de passo de 50 eV para os espectros totais (*surveys*) e de 20 eV para os de alta resolução – sinais específicos C1s, O1s, N1s, Ag3d. A calibração foi feita a partir do sinal do C1s (285 eV para carbonos saturados e insaturados). Todos os sinais foram tratados e deconvoluídos utilizando a forma Gaussiana-Lorenziana a partir do *software* CasaXPS[®].

4.6 Testes antibacterianos

O efeito bactericida dos sistemas nanoparticulados se deu a partir dos métodos de antibiograma por difusão em ágar e por diluição em caldo. Para tal, foi avaliado o efeito no crescimento bactéria *Escherichia coli* (linhagem comercial - ATCC[®] 11775[™] (Sigma)). A bactéria *Escherichia coli* é um bacilo gram-negativo, que ocorre naturalmente no intestino grosso de animais endotérmicos. *E. coli* é frequentemente usada como um organismo modelo em estudos de microbiologia, em especial as linhagens cultivadas, as quais são bem adaptadas ao ambiente laboratorial.

Os testes bacterianos foram realizados no laboratório de fungos de importância médica e biotecnologia do centro de biotecnologia da UFRGS.

4.7 Determinação das Propriedades Antibacterianas dos Materiais Nanoestruturados

4.7.1 Análise Qualitativa por Difusão em Ágar

A análise qualitativa da atividade antibacteriana das amostras dos filmes de PSU impregnados com AgNPs/PVP, bem como a do PVP sem prata e a da prata sem o PVP, foi realizada através do ensaio de antibiograma por difusão em ágar. A bactéria utilizada para a realização do ensaio foi a *Escherichia coli* 11775[™]. A mesma foi inoculada em

meio de cultura Luria Bertani líquido (triptona 10 g/L, NaCl 10 g/L, extrato de levedura 5 g/L e água destilada), previamente esterilizado à 120°C e 1 atm. O inóculo foi mantido a 37°C, por 1 h, à 200 rpm. Posteriormente, 50 µL do inóculo foram transferidos e semeados em placas de petri com meio Luria Bertani (LB) sólido contendo 2% de ágar. Amostras de aproximadamente 1 cm de diâmetro de cada material foram cortadas e esterilizadas com etanol 70% e, em seguida, colocadas sobre a placa contendo a bactéria. As placas foram mantidas em estufa a 37°C por 18 horas. A atividade antibacteriana foi verificada pela formação de halos ao redor dos materiais indicando nenhum crescimento de microrganismos ao redor das amostras. Todas as determinações foram feitas em triplicata (n=3) e utilizaram-se como controle positivo, placas contendo a bactéria sem a adição dos filmes.

4.7.2. Análise Quantitativa por inibição de crescimento bacteriano em meio líquido (diluição em caldo)

Para a realização da análise quantitativa da propriedade antibacteriana dos materiais AgNPs/PVP dos filmes de PSU impregnados com AgNPs/PVP bem como a do PVP sem prata e a da prata sem o PVP, fez-se o seguinte procedimento. A bactéria *Escherichia coli* 11775™ foi inoculada em meio de cultura Luria Bertani líquido, previamente esterilizado à 120°C e 1 atm. O inóculo foi mantido à 37°C, por 1 h, à 200 rpm. Posteriormente, 100 µL do inóculo foram transferidos para placas de 24 poços estéreis, próprias para micro diluição, que possuem poços de fundo redondo, contendo 1000 µL do meio LB líquido.

Imediatamente após foram acrescentadas, em cada poço, as amostras dos materiais previamente esterilizados com etanol 70%. A placa foi levada à estufa e mantida por 24 horas a 37°C. Foram utilizados como controles positivos o meio LB contendo apenas a bactéria e como controle negativo, apenas o meio LB.

A inibição microbiana foi determinada pela leitura da densidade ótica à 600nm em espectrofotômetro (Model550 – BioRad).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

5.1.1 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

O método poliol foi devidamente testado com o etileno glicol atuando tanto como solvente quanto como redutor. A solução após 30 s de irradiação apresentou uma cor laranja intensa. A Figura 15 apresenta o espectro UV-Vis da amostra em diferentes concentrações de AgNO_3 , confirmando a presença da banda plasmônica característica de AgNPs em torno de 420 nm.

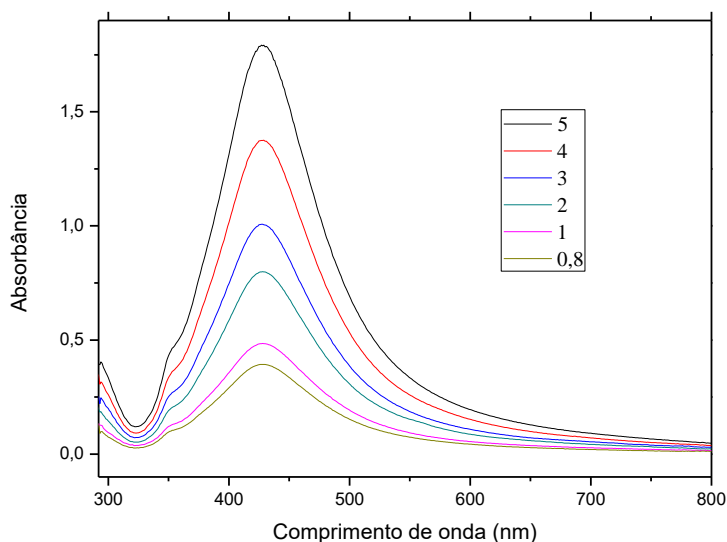


Figura 15. Espectro UV-Vis da síntese de AgNPs estabilizadas com PVP pelo método poliol em diferentes concentrações de AgNO_3 (mmol/L).

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na Figura 16 podemos observar imagens de MET das AgNPs/PVP sintetizadas com 30s de irradiação micro-ondas convencional com as escalas de 0,2 μm e 100 nm ((a) e (b)), respectivamente.

Ao analisarmos os dados da síntese com 30s de irradiação na figura 16, podemos observar que as NPs foram obtidas com sucesso. De acordo com a contagem de NPs

demonstrada na figura 17, podemos observar uma amostra bimodal. As AgNPs menores possuem diâmetro médio de $7,0 \pm 0,5$ nm, enquanto as maiores $34,9 \pm 0,5$ nm. As AgNPs/PVP mostraram boa dispersão por todo o porta amostras e podemos ver claramente que sua forma é esférica, confirmando a síntese de NPs. O diâmetro médio das NPs obtidas é de $18,5 \pm 0,1$ nm, obtido pelo *software* ImageJ[®] a partir da análise da micrografia de 500k de magnitude (Figura 16). Porém, para cada AgNPs grande há diversas AgNPs pequenas rodeando toda sua circunferência, resultando na distribuição obtida. Ao compararmos com o estudo realizado por ³¹que utilizou epicatequina como agente de revestimento podemos ver que obtivemos NPs de tamanho reduzido, uma vez que Ikram obteve AgNPs com diâmetro médio de 74.38 nm.

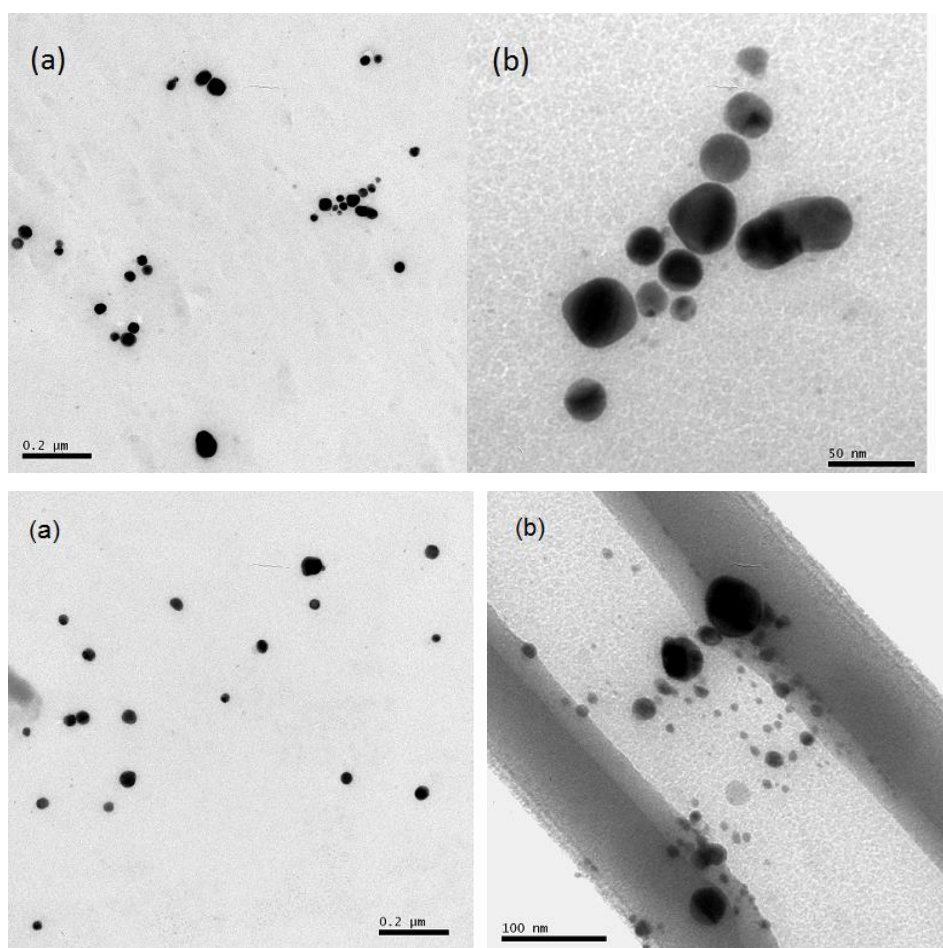


Figura 16. Imagens MET de AgNPs/PVP sintetizada via micro-ondas por 30s.

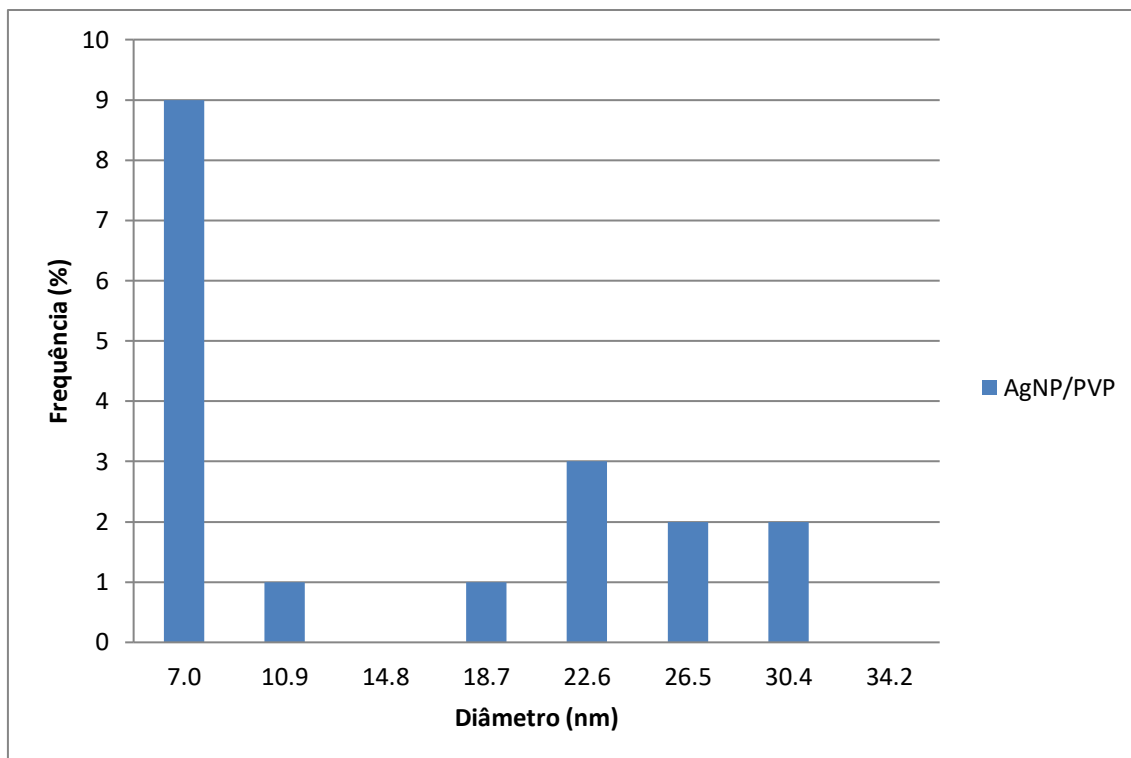


Figura 17. Distribuição de diâmetros das AgNPs obtidos pela figura 14.

5.1.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada

Uma análise que auxilia a compreensão do tipo de interação entre as AgNPs com o agente estabilizante, PVP, é a análise de FTIR-ATR. Observando a Figura 18 percebe-se o deslocamento do estiramento C=O de 1636 para 1642 cm^{-1} . Segundo estudos, este deslocamento pode ocorrer devido à interação entre a prata e o grupo carbonila, sugerindo uma coordenação entre ambos^{93, 94}. Também é possível observar a banda referente ao estiramento N-H que aparece entre 3400-3100 cm^{-1} em ambos espectros, sendo mais intenso nos espectros das AgNPs em solução de síntese.

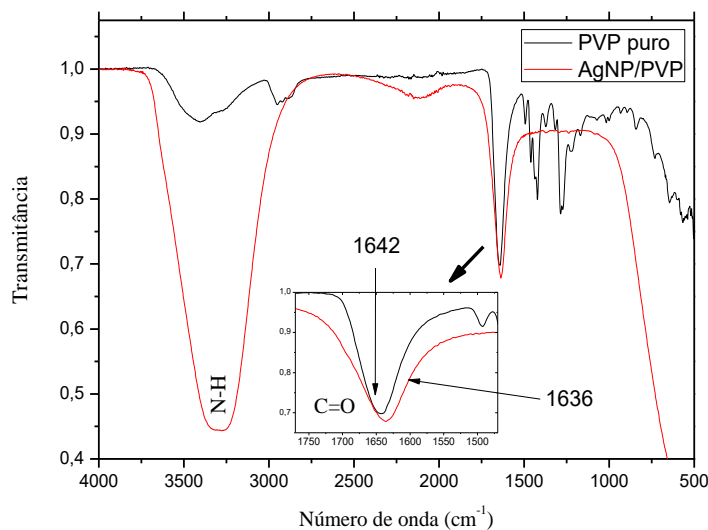


Figura 18. Comparativo entre os espectros FTIR do PVP puro e das AgNPs estabilizadas com PVP. Em destaque a região correspondente ao grupo funcional C=O.

5.2. FILMES DE PSU IMPREGNADOS COM SOLUÇÃO CONTENDO AGNPS/PVP

5.2.1 Ângulo de contato com água

Os Filmes de PSU irradiados com radiação UV, tanto com ou sem a disposição de prata, apresentaram uma grande redução de seu WCA.

O PSU geralmente apresenta um WCA no valor de 90° , ou seja, apresenta uma propriedade hidrofóbica. Após o tratamento fotoquímico em diferentes tempos como representado na figura 19, os filmes mostraram uma tendência de redução de WCA com o tempo de fotólise.

Tanto as amostras modificadas superficialmente com radiação UV sem adição de AgNPs quanto as amostras com adição de AgNPs/PVP apresentaram decréscimo do ângulo de contato similar, com valores em torno de aproximadamente $40^\circ \pm 2^\circ$ para um tempo de tratamento com O_2 de 5 min, e para 10 minutos de tratamento existe uma tendência das amostras com e sem deposição de prata de estabilizar-se no valor do WCA em $\sim 0^\circ$. Esta similaridade nos valores de WCA tanto das amostras com e sem prata pode ser um indicativo de que há pouca impregnação de prata na superfície

polimérica, uma vez que a porção hidrofílica da solução contendo AgNPs interagiria com os grupamentos oxigenados enxertados nas superfícies tratadas, expondo a porção hidrofóbica e aumentando o valor do WCA.

Para as amostras de PSU modificadas com radiação UV lavadas após a deposição de prata, a redução do WCA também apresenta a mesma tendência.

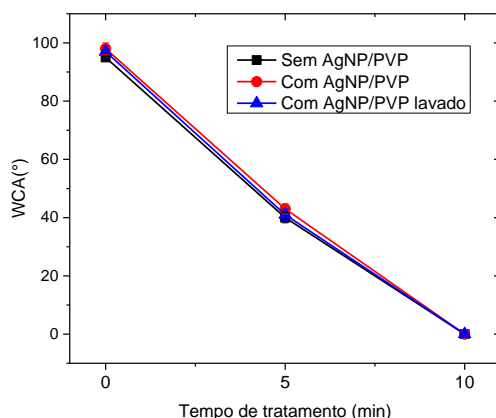


Figura 19. Variação do WCA em função do tempo de tratamento fotoquímico das amostras de PSU.

5.2.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada

Com o intuito de melhorar as propriedades antibacterianas dos filmes de PSU, a impregnação das AgNPs foi executada, tendo em vista como uma possível oportunidade de aplicação devido a seu potencial bactericida, a deposição de AgNPs na superfície dos filmes foi verificada através de análises de FTIR-ATR, a figura 20 representa o polímero PSU sem e com tratamento UV sem a deposição de AgNPs via imersão. Já a figura 21 apresenta o polímero PSU com a deposição de AgNPs via imersão e a figura 22 mostra o mesmo polímero também com deposição de AgNPs, porém lavadas posteriormente. As bandas de absorção observadas na figura 20 da membrana de PSU a 1151 cm^{-1} (estiramento O-S-O), 1244 cm^{-1} (estiramento C-O-C) e 1585 cm^{-1} (C-C Aromático) são características do grupo sulfona. Além disso, a absorção a 1020 cm^{-1} e 830 cm^{-1} é para o estiramento C-H do anel aromático da PSU⁹⁵. A enxertia de grupamentos oxigenados como C=O com número de onda de $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, enquanto a

de outros estiramentos como O-H com bandas correspondentes na faixa de 3600 e 3100 cm^{-1} (Figura 20) é consequência do tratamento com irradiação Ultravioleta com atmosfera de gás oxigênio em superfícies poliméricas de PSU. Após a deposição das AgNPs/PVP, vemos que há um deslocamento na posição do estiramento da carbonila para $\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$ e do O-H depositado de 3330 para 3348 cm^{-1} – Figura 21 – porém o restante do espectro permanece muito semelhante ao do PSU tratado sem deposição. De modo que 1670 cm^{-1} é o valor aproximado do estiramento C=O encontrado nas AgNPs/PVP, esses deslocamentos poderiam indicar a presença de NPs sobre a superfície polimérica, e apesar de as análises de FTIR não mostrarem Ag, podemos utilizar esta banda para análise qualitativa da deposição nos filmes. Outro fator importante a ser apontado, é a intensidade desta banda após a lavagem dos filmes impregnados com AgNPs/PVP. De acordo com a figura 22, observa-se uma queda na intensidade dos picos dos estiramentos C=O e O-H, isso demonstra que durante a lavagem, grande parte das NPs depositadas é eliminada.

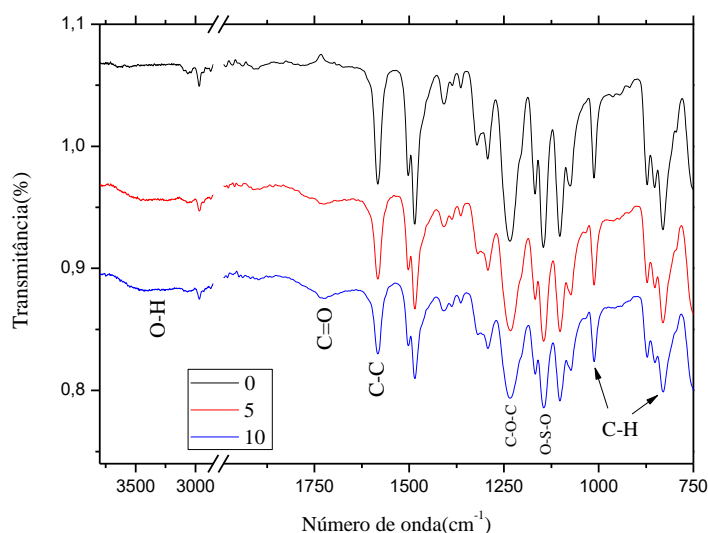


Figura 20. Espectros FTIR do polímero PSU sem e com tratamento UV em diferentes tempos (min).

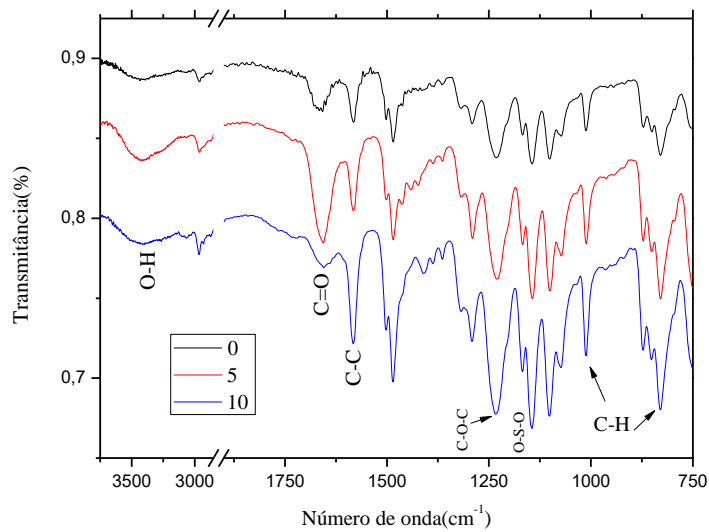


Figura 21. Espectros FTIR-ATR do polímero PSU sem e com tratamento UV em diferentes tempos (min) com a impregnação de AgNPs via imersão sem lavagem.

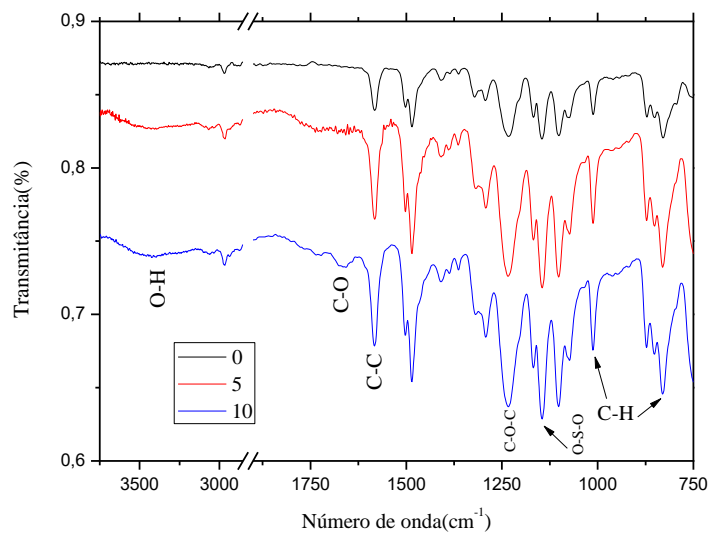


Figura 22. Espectros FTIR-ATR do polímero PSU sem e com tratamento UV em diferentes tempos (min) com a deposição de AgNPs via imersão e lavadas posteriormente.

5.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

Para confirmar a presença de AgNPs/PVP a análise de XPS foi empregada. Os espectros *survey* das amostras sem e com tratamento UV estão apresentados na figura 23, bem como os espectros em alta resolução dos sinais correspondentes ao carbono C 1s e ao oxigênio O 1s na figura 24. Ao observarmos os espectros *survey* das amostras impregnadas com AgNPs (figura 25) percebe-se a presença do pico referente ao S 2p considerando que o enxofre é um dos constituintes da matriz polimérica, sua aparição já era aguardada⁹⁶. Porém um pico referente ao Ca 2p, conseqüente de uma possível contaminação também pode ser observado⁹⁶. Já o espectro do C 1s (Figura 26), há presença de quatro bandas: 285,0, 285,5, 286,5 e 288,5 eV. Estes picos são correspondentes às ligações características do polímero PSU após tratamento UV C-C, C-S, C-O de éster e C=O respectivamente⁹⁷. Verificamos também que há a presença de uma quinta banda em 282,9 eV. Esta banda indica uma possível retro doação exercida pela prata e a carbonila⁹⁸ ou pela prata e o nitrogênio presente na PVP⁹⁹. Tal fenômeno esquematizado na figura 28 pode ser explicado como sendo uma transferência de carga de baixa intensidade, no qual a prata doa densidade de elétrons para o grupo carbonila do polímero após a impregnação com Ag-PVP. Isto ocorre devido à presença de orbitais d na prata que se sobrepõe com a ligação π da carbonila, gerando um orbital híbrido $d_{p\pi}$ ¹⁰⁰. Ao analisarmos o espectro do O 1s representado na figura 27 observamos as ligações características do polímero PSU C-O-C, O=C e O=S=O com energias de ligação de 533,8, 532,8 e 531,8 eV respectivamente. Porém, há a presença de mais uma banda com energia de ligação de 530,8 eV. Esta banda pode ser atribuída a interação Ag-O¹⁰¹. Por fim, quando observamos os picos 3d da prata mostrados na figura 28, vemos que estes possuem bandas relativas a interação Ag-O. Estes novos picos referentes à Ag-O podem ser um indicativo de que as AgNPs estão de alguma forma interagindo com o oxigênio presente na superfície do filme polimérico ou apenas que parte delas possa estar oxidada.

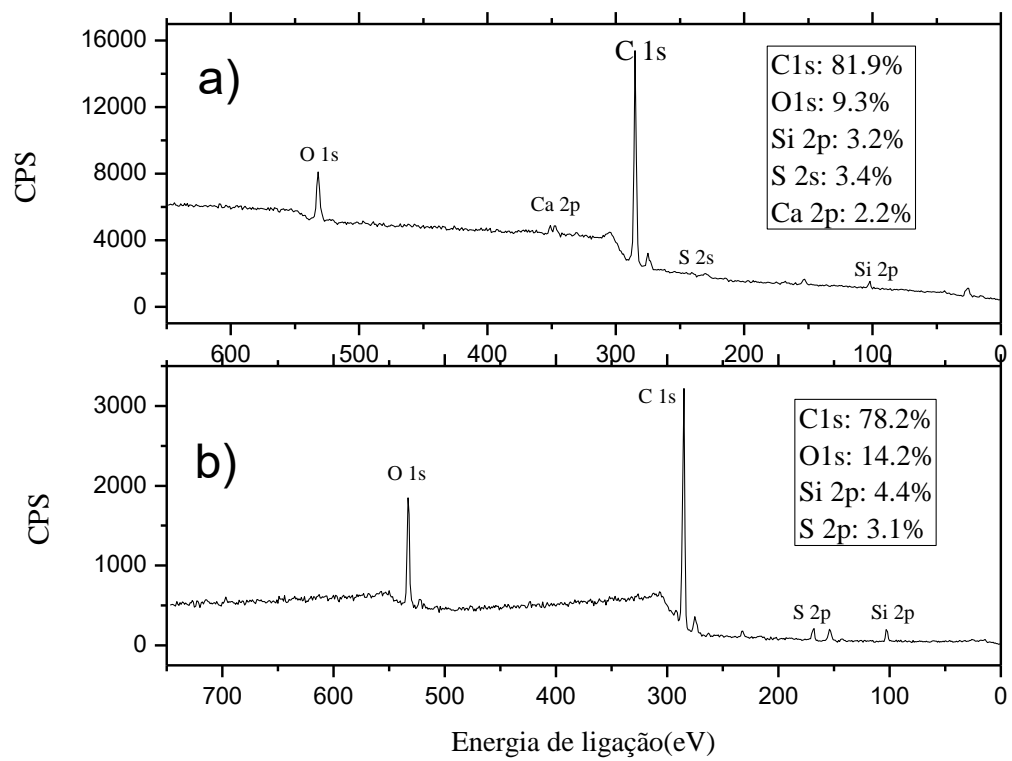


Figura 23. Espectros *survey* de XPS da amostra a) não tratada e b) tratada durante 5 minutos.

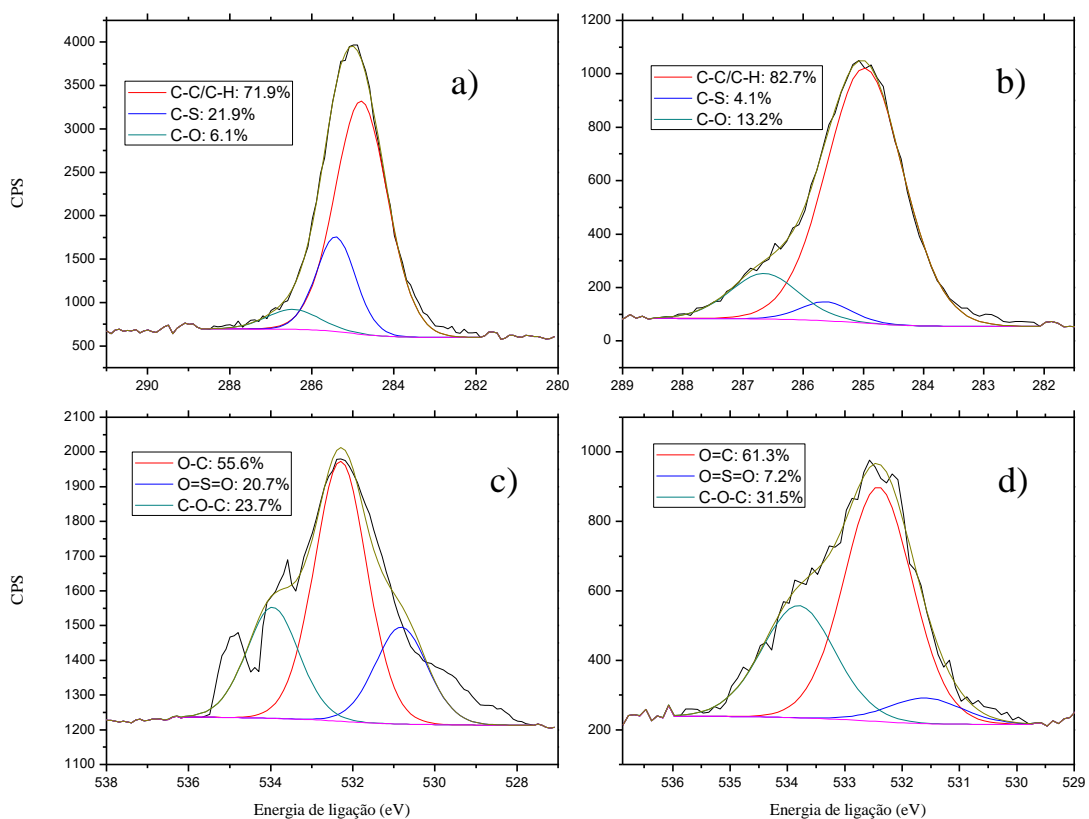


Figura 24. Espectros XPS de alta resolução dos sinais correspondentes ao carbono C 1s (a) e oxigênio O 1s (b) da amostra não tratada e ao carbono C 1s (c) e oxigênio O 1s d) da amostra tratada durante 5 minutos.

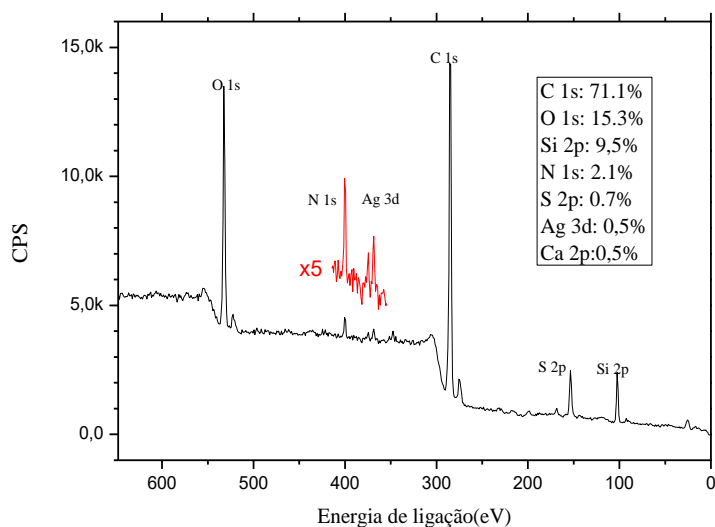


Figura 25. Espectro *survey* de XPS da amostra tratada durante 5 minutos impregnada com AgNPs/PVP sem lavagem.

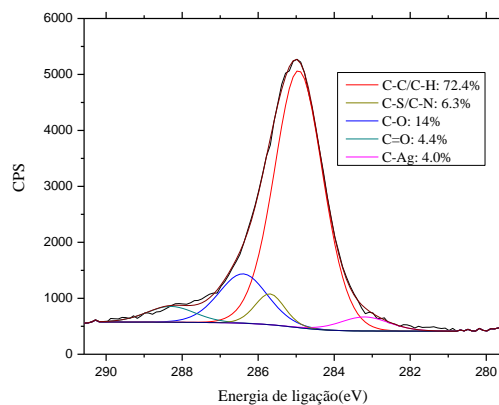


Figura 26. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente ao carbono (C 1s) da amostra impregnada com AgNPs/PVP sem lavagem.

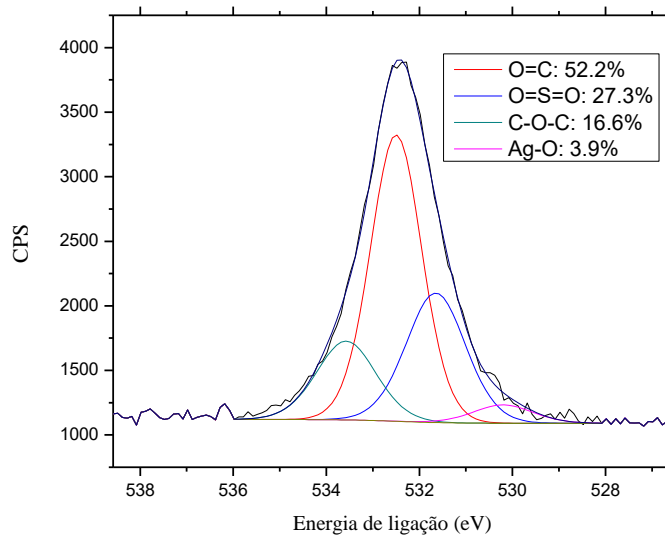


Figura 27. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente ao oxigênio (O 1s) da amostra impregnada com AgNPs/PVP sem lavagem.

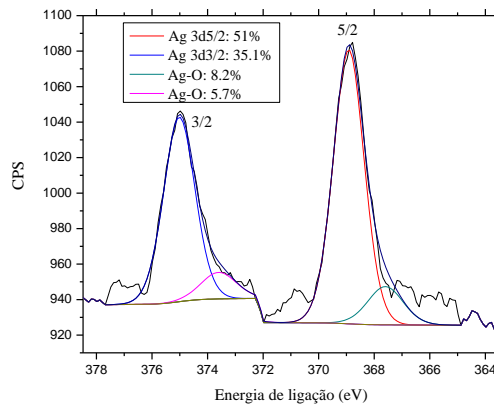


Figura 28. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente à prata (Ag 3d) da amostra impregnada com AgNPs/PVP sem lavagem.

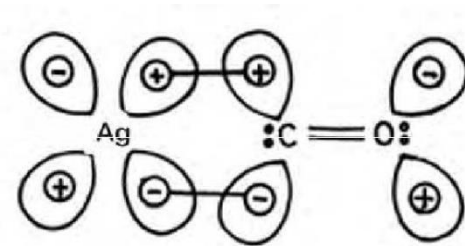


Figura 29. Formação da retrodoação π de Ag - C=O.

Quanto às amostras lavadas após a deposição de AgNPs, de acordo com o espectro *survey* (figura 30) observam-se os mesmos picos referentes à amostra com AgNPs sem lavagem, ou seja C 1s, O 1s, N 1s, S 1s. Porém percebe-se que os sinais 3d da prata em 369 eV e 375 eV já não estão mais presentes. Tal ausência pode ser explicada devido ao fato de após a lavagem, parte das AgNPs serem eliminadas da superfície. Como a concentração de Ag já era inicialmente baixa a quantidade de Ag remanescente pode ter ficado abaixo do limite de detecção do equipamento. Ao observarmos os espectros XPS de alta resolução do C 1s (figura 31) observa-se que a banda referente à ligação C-Ag em 282,9 eV ainda está presente, o que poderia sugerir que mesmo após a lavagem, as AgNPs permaneceriam na superfície, porém devido a presença da banda atribuída a interação Ca 2p, o sinal advindo da interação Ag 3d perde intensidade e torna-se imperceptível no espectro *survey*. Já no espectro do O 1s (figura

32) a banda com energia de ligação de 530,8 eV atribuída a interação Ag-O também encontra-se no gráfico. Essas constatações reforçam a afirmação de que mesmo após a lavagem, certa quantidade de AgNPs não é eliminada da superfície dos filmes de PSU.

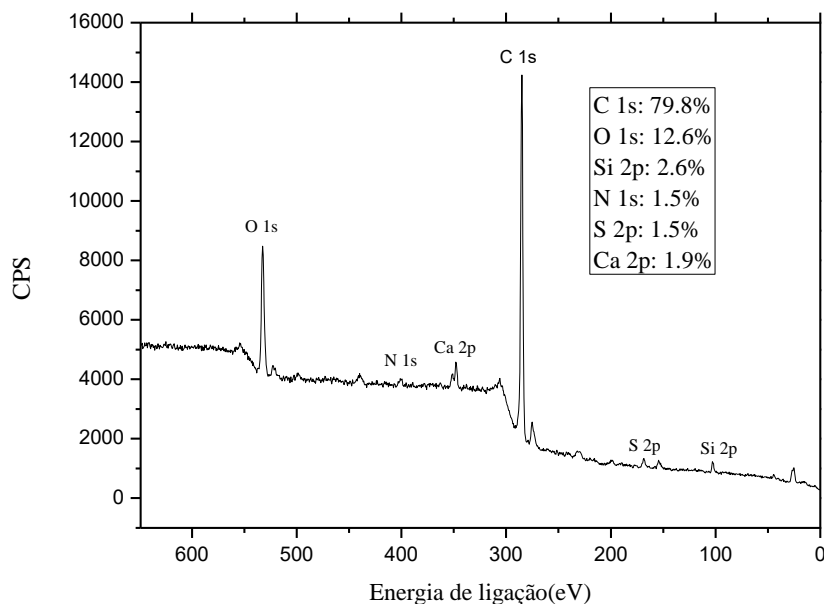


Figura 30. Espectro *survey* de XPS da amostra tratada durante 5 minutos com AgNPs/PVP lavada posteriormente.

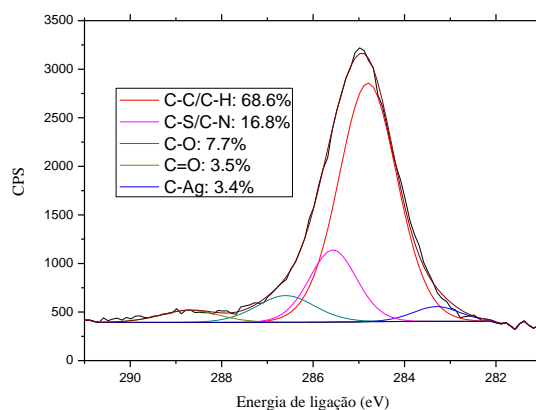


Figura 31. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente ao carbono (C 1s) da amostra impregnada com AgNPs/PVP com lavagem.

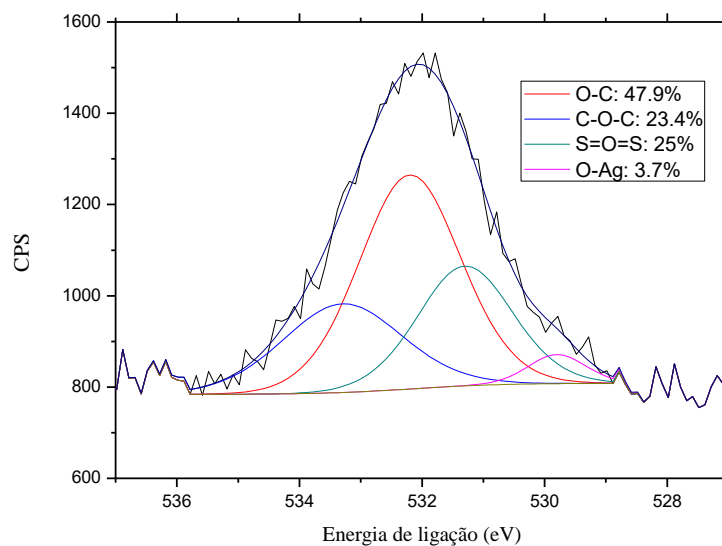


Figura 32. Espectro XPS de alta resolução do sinal correspondente ao carbono (C 1s) da amostra impregnada com AgNPs/PVP com lavagem.

5.3 TESTES BACTERIANOS

Pode-se observar a partir dos testes qualitativos (Figuras 33, 34, 35) por difusão em ágar a não formação de halo em nenhum dos casos, que é definido como sendo a área em volta do material onde não houve crescimento bacteriano. Considerando as características antibacterianas das AgNPs, Isso demonstra a não liberação de prata do material para o meio de cultura. Essa constatação reforça a importância da inserção das AgNPs na superfície do polímero, uma vez que as propriedades antibacterianas do polímero melhoram com a presença de NPs em sua superfície⁴³. Porém, verifica-se que no local aonde se posicionou o material na placa, não houve crescimento bacteriano, demonstrando uma ação antibacteriana de todos os materiais testados tanto com prata como sem prata. Isto se deve a uma possível ação antibacteriana do polímero PSU e a não liberação dos íons de prata na forma oxidada, uma forma de prata que não está necessariamente presente em uma superfície revestida com prata metálica. Polímeros que ativamente liberam prata no estado oxidado, no entanto, exibiram forte atividade antibacteriana¹⁰²⁻¹⁰⁹.

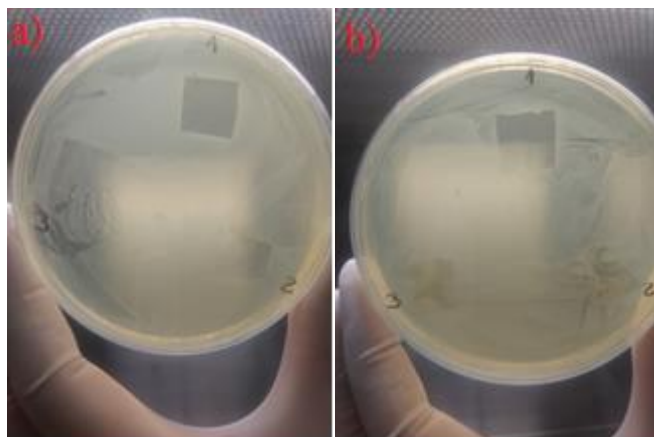


Figura 33. Fotografias das Placas de petri(a) com a presença do polímero e (b) retirando-se o polímero onde foram realizados os testes antibacterianos das amostras sem prata em diferentes tempos de tratamento UV (1 – 0 min, 2- 5 min, 3-10 min).

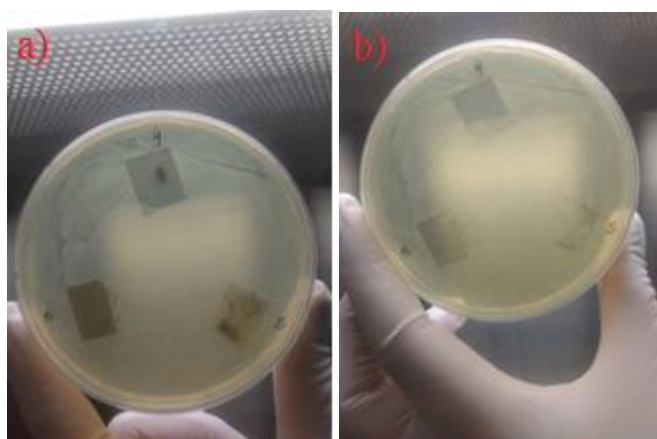


Figura 34. Fotografias das Placas de petri (a) com a presença do polímero e (b) retirando-se o polímero onde foram realizados os testes antibacterianos das amostras com prata em diferentes tempos de tratamento UV. (4 – 0 min, 5- 5 min, 6-10 min).

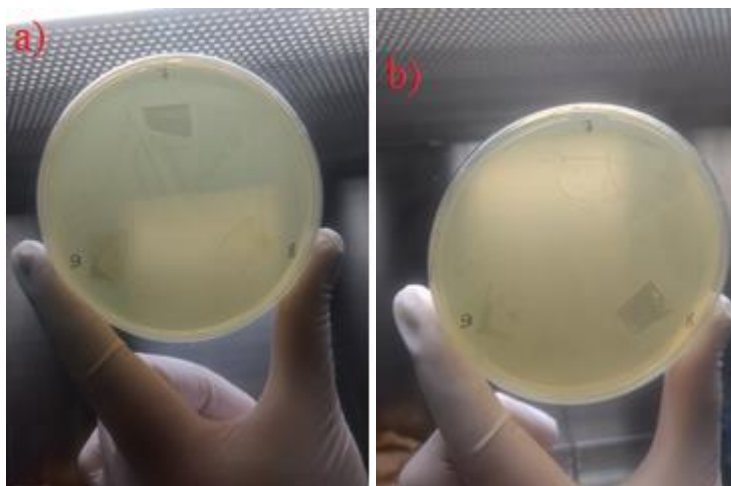


Figura 35. Fotografias das Placas de petri (a) com a presença do polímero e (b) retirando-se o polímero onde foram realizados os testes antibacterianos das amostras com prata em diferentes tempos de tratamento UV lavadas posteriormente (7 – 0 min, 8-5 min, 9-10 min).

Quanto ao teste quantitativo representado na figura 36 observa-se que o filme tratado durante 5 minutos com radiação UV impregnado com AgNPs/PVP apresentou uma ação antibacteriana promovendo uma inibição do crescimento microbiano em 21%. Já o filme tratado durante 10 minutos com radiação UV impregnado com AgNPs/PVP, diferente do esperado, demonstrou uma menor ação antibacteriana, isto deve-se possivelmente à mudanças na composição química e nas características morfológicas do material após um período mais prolongado de tratamento com radiação UV¹¹⁰⁻¹¹².

De acordo com a literatura, o tamanho e a forma das AgNPs causam consideráveis alterações em suas propriedades antibacterianas, sendo que um efeito bactericida maior é observado quando há redução nas dimensões da NP proporcionando uma maior área superficial por unidade de massa²⁶. Observa-se que o efeito bactericida das NPs sintetizadas é menor se comparado a outros trabalhos, sendo que em alguns constataram uma inibição bacteriana praticamente completa¹¹³⁻¹¹⁶. Isto se deve possivelmente ao tamanho das AgNPs (tamanho máximo: 34,2 nm) maior quando comparado ao dos trabalhos onde a ação antibacteriana atingiu aproximadamente 100% (~1-10nm) e também a baixa concentração de prata na superfície dos filmes de PSU evidenciado pela análise de XPS apresentado na seção 5.2.3.

Os materiais com 0, 5 e 10 min lavado mostraram uma menor ação bactericida (9,8% ,8,2% e 7,8% inibição bacteriana, respectivamente). Tal fato pode ser explicado

pela perda de prata após a lavagem do material indicado pela análise de XPS apresentado na seção 5.2.3.

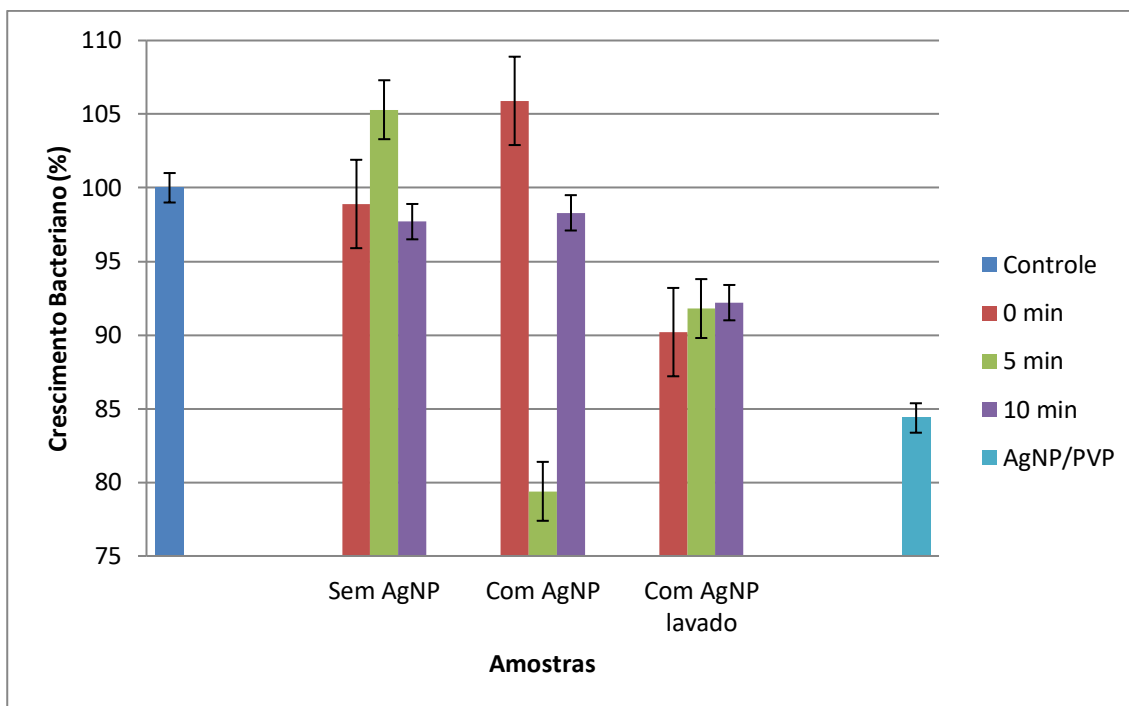


Figura 36. Crescimento bacteriano da bactéria *E. coli* em meio LB após contato com as amostras de PSU tratadas e não tratadas com UV com e sem prata. Tendo-se como comparação o controle positivo (Somente a bactéria no meio de cultura) e as AgNPs cultivadas diretamente com a bactéria, sem impregnação no PSU.

6. CONCLUSÕES

Esta dissertação mostrou que é possível a produção de AgNPs utilizando uma metodologia inovadora, ambientalmente correta e de baixo custo. Os objetivos planejados foram alcançados, permitindo que materiais nanoestruturados sintetizados pela técnica “verde” de irradiação de micro-ondas.

Estas NPs estabilizadas com PVP apresentaram uma distribuição bimodal de diâmetros para o sistema irradiado por 30s com diâmetro médio de $18,5 \pm 0,1$ nm. As AgNPs foram enxertadas em filmes de PSU previamente tratados. Análises de XPS e FTIR evidenciaram a presença de prata e PVP respectivamente na superfície dos filmes

após imersão em solução contendo AgNPs. Os testes antibacterianos em meio líquido mostraram inibição bacteriana predominantemente quando os filmes foram tratados com Prata.

A metodologia apresentada apresenta potencial tecnológico quanto à obtenção de uma superfície com propriedades antibacterianas. Esses resultados poderiam ser melhorados através da obtenção de NPs com formatos diferentes e diâmetros menores, o que implicaria em uma atividade bactericida mais elevada, bem como também uma otimização do tempo de irradiação UV sobre a PSU, que permitiria uma maior adesão das NPs impregnadas sobre a superfície do material. Esses fatores combinados poderiam dar prosseguimento à obtenção de uma superfície polimérica com propriedades antibacterianas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Scheffer, F. R. Síntese verde de fotocatalisador nano-estruturados com aplicação em fotogeração de hidrogênio, degradação de poluentes orgânicos e atividade bactericida. 2011.
2. Sullivan, J.; Worsley, D., Synthesis of nanostructured ruthenium microwires in domestic microwave oven. *Materials Science and Technology* **2009**, 25, (1), 121-124.
3. Zhu, Q.; Zhang, Y.; Wang, J.; Zhou, F.; Chu, P. K., Microwave Synthesis of Cuprous Oxide Micro-/Nanocrystals with Different Morphologies and Photocatalytic Activities. *Journal of Materials Science & Technology* **2011**, 27, (4), 289-295.
4. Pal, A.; Shah, S.; Devi, S., Synthesis of Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles in aqueous polymer solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 302, (1), 51-57.
5. Patete, J. M.; Peng, X.; Koenigsmann, C.; Xu, Y.; Karn, B.; Wong, S. S., Viable methodologies for the synthesis of high-quality nanostructures. *Green Chemistry* **2011**, 13, (3), 482-519.
6. La Stora, A.; Mauriello, G.; Villani, F.; Ercolini, D., Coating-Activation and Antimicrobial Efficacy of Different Polyethylene Films with a Nisin-Based Solution. *Food and Bioprocess Technology* **2013**, 6, (10), 2770-2779.

7. Sastri, V. R., Chapter 8 - High-Temperature Engineering Thermoplastics: Polysulfones, Polyimides, Polysulfides, Polyketones, Liquid Crystalline Polymers, and Fluoropolymers. In *Plastics in Medical Devices*, William Andrew Publishing: Boston, 2010; pp 175-215.
8. McKeen, L. W., 12 - High Temperature/High Performance Polymers. In *Film Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition)*, William Andrew Publishing: Boston, 2012; pp 315-337.
9. Elschenbroich, C., *Organometallics*. John Wiley & Sons: 2016.
10. Mutule, I.; Suna, E., Arylzinc species by microwave assisted Grignard formation–transmetallation sequence: application in the Negishi coupling. *Tetrahedron* **2005**, 61, (47), 11168-11176.
11. Kappe, C. O.; Dallinger, D.; Murphree, S. S., *Practical microwave synthesis for organic chemists: strategies, instruments, and protocols*. John Wiley & Sons: 2008.
12. Larhed, M.; Moberg, C.; Hallberg, A., Microwave-Accelerated Homogeneous Catalysis in Organic Chemistry. *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35, (9), 717-727.
13. Dressen, M. H. C. L.; Kruijs, B. H. P. v. d.; Meuldijk, J.; Vekemans, J. A. J. M.; Hulshof, L. A., Vanishing Microwave Effects: Influence of Heterogeneity. *Organic Process Research & Development* **2007**, 11, (5), 865-869.
14. Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J., The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters* **1986**, 27, (3), 279-282.
15. Sarju, J.; Danks, T. N.; Wagner, G., Rapid microwave-assisted synthesis of phenyl ethers under mildly basic and nonaqueous conditions. *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, (41), 7675-7677.
16. Gold, H.; Larhed, M.; Nilsson, P., Microwave Irradiation as a High-Speed Tool for Activation of Sluggish Aryl Chlorides in Grignard Reactions. *Synlett* **2005**, 2005, (10), 1596-1600.
17. Delgado-Beleño, Y.; Martínez-Nuñez, C. E.; Cortez-Valadez, M.; Flores-López, N. S.; Flores-Acosta, M., Optical properties of silver, silver sulfide and silver selenide nanoparticles and antibacterial applications. *Materials Research Bulletin* **2018**, 99, 385-392.
18. Jeon, S. M.; Choi, S.; Lee, K.; Jung, H.-S.; Yu, J., Significantly improved stability of silver nanodots via nanoparticles encapsulation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, 355, 479-486.

19. Khalil, A. M.; Hassan, M. L.; Ward, A. A., Novel nanofibrillated cellulose/polyvinylpyrrolidone/silver nanoparticles films with electrical conductivity properties. *Carbohydrate Polymers* **2017**, 157, 503-511.
20. Ma, S.; Bromberg, V.; Liu, L.; Egitto, F. D.; Chiarot, P. R.; Singler, T. J., Low temperature plasma sintering of silver nanoparticles. *Applied Surface Science* **2014**, 293, 207-215.
21. Liu, G.; Haiqi, G.; Li, K.; Xiang, J.; Lan, T.; Zhang, Z., Fabrication of silver nanoparticle sponge leather with durable antibacterial property. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, 514, 338-348.
22. Starowicz, Z.; Kędra, A.; Berent, K.; Gawlińska, K.; Gwóźdź, K.; Zielony, E.; Kulesza-Matlak, G.; Socha, R. P.; Drabczyk, K.; Płaczek-Popko, E.; Lipiński, M., Influence of Ag nanoparticles microstructure on their optical and plasmonic properties for photovoltaic applications. *Solar Energy* **2017**, 158, 610-616.
23. Carbone, M.; Donia, D. T.; Sabbatella, G.; Antiochia, R., Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University - Science* **2016**, 28, (4), 273-279.
24. Lim, H. K.; Gurung, R. L.; Hande, M. P., DNA-dependent protein kinase modulates the anti-cancer properties of silver nanoparticles in human cancer cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* **2017**, 824, 32-41.
25. Khafaga, A. F.; Abu-Ahmed, H. M.; El-Khamary, A. N.; Elmehasseb, I. M.; Shaheen, H. M., Enhancement of Equid Distal Limb Wounds Healing by Topical Application of Silver Nanoparticles. *Journal of Equine Veterinary Science* **2018**, 61, 76-87.
26. Wu, Y.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Zhao, Y.; Sun, L., A facile method to prepare size-tunable silver nanoparticles and its antibacterial mechanism. *Advanced Powder Technology* **2018**, 29, (2), 407-415.
27. Sun, L.; Chen, P.; Lin, L., Enhanced Molecular Spectroscopy via Localized Surface Plasmon Resonance. In *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*, Stauffer, M. T., Ed. InTech: Rijeka, 2016; p Ch. 18.
28. Chapter 3 Preparation of colloidal metal particles. In *Studies in Interface Science*, Capek, I., Ed. Elsevier: 2006; Vol. 23, pp 137-223.

29. Seo, K.; Sinha, K.; Novitskaya, E.; Graeve, O. A., Polyvinylpyrrolidone (PVP) effects on iron oxide nanoparticle formation. *Materials Letters* **2018**, 215, 203-206.
30. Baláž, M.; Daneu, N.; Balážová, Ľ.; Dutková, E.; Tkáčiková, Ľ.; Briančin, J.; Vargová, M.; Balážová, M.; Zorkovská, A.; Baláž, P., Bio-mechanochemical synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activity. *Advanced Powder Technology* **2017**, 28, (12), 3307-3312.
31. Ikram, F.; Qayoom, A.; Shah, M. R., Synthesis of epicatechin coated silver nanoparticles for selective recognition of gentamicin. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, 257, 897-905.
32. Chowdhury, N. R.; MacGregor-Ramiasa, M.; Zilm, P.; Majewski, P.; Vasilev, K., 'Chocolate' silver nanoparticles: Synthesis, antibacterial activity and cytotoxicity. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, 482, 151-158.
33. Shao, Y.; Wu, C.; Wu, T.; Yuan, C.; Chen, S.; Ding, T.; Ye, X.; Hu, Y., Green synthesis of sodium alginate-silver nanoparticles and their antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules* **2018**, 111, 1281-1292.
34. Zhao, X.; Xia, Y.; Li, Q.; Ma, X.; Quan, F.; Geng, C.; Han, Z., Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using sodium alginate and their antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 444, 180-188.
35. Sökmen, M.; Alomar, S. Y.; Albay, C.; Serdar, G., Microwave assisted production of silver nanoparticles using green tea extracts. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 725, 190-198.
36. Oluwafemi, O. S.; Mochochoko, T.; Leo, A. J.; Mohan, S.; Jumbam, D. N.; Songca, S. P., Microwave irradiation synthesis of silver nanoparticles using cellulose from *Eichhornia crassipes* plant shoot. *Materials Letters* **2016**, 185, 576-579.
37. Fatimah, I., Green synthesis of silver nanoparticles using extract of *Parkia speciosa* Hassk pods assisted by microwave irradiation. *Journal of Advanced Research* **2016**, 7, (6), 961-969.
38. Faxian, L.; Jie, L.; Xueling, C., Microwave-assisted Synthesis Silver Nanoparticles and Their Surface Enhancement Raman Scattering. *Rare Metal Materials and Engineering* **2017**, 46, (9), 2395-2398.
39. Darmanin, T.; Nativo, P.; Gilliland, D.; Ceccone, G.; Pascual, C.; De Berardis, B.; Guittard, F.; Rossi, F., Microwave-assisted synthesis of silver

nanoprisms/nanoplates using a “modified polyol process”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 395, 145-151.

40. Fereshteh, Z.; Rojaee, R.; Sharifnabi, A., Effect of different polymers on morphology and particle size of silver nanoparticles synthesized by modified polyol method. *Superlattices and Microstructures* **2016**, 98, 267-275.

41. Karimi, F.; Peppley, B. A., Comparison of conventional versus microwave heating for polyol synthesis of supported iridium based electrocatalyst for polymer electrolyte membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, (8), 5083-5094.

42. Shabir, J.; Rani, S.; Garkoti, C.; Mozumdar, S., Nitrolotriactic acid assisted one step synthesis of highly stable silver nanoparticles in aqueous medium: Investigation of catalytic activity. *Materials Letters* **2017**, 209, 207-211.

43. Jose Ruben, M.; Jose Luis, E.; Alejandra, C.; Katherine, H.; Juan, B. K.; Jose Tapia, R.; Miguel Jose, Y., The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* **2005**, 16, (10), 2346.

44. Franci, G.; Falanga, A.; Galdiero, S.; Palomba, L.; Rai, M.; Morelli, G.; Galdiero, M., Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents. *Molecules* **2015**, 20, (5).

45. Wang, G.; Jin, W.; Qasim, A. M.; Gao, A.; Peng, X.; Li, W.; Feng, H.; Chu, P. K., Antibacterial effects of titanium embedded with silver nanoparticles based on electron-transfer-induced reactive oxygen species. *Biomaterials* **2017**, 124, 25-34.

46. Ning, S.; Lin, H.; Tong, Y.; Zhang, X.; Lin, Q.; Zhang, Y.; Long, J.; Wang, X., Dual couples Bi metal depositing and Ag@AgI islanding on BiOI 3D architectures for synergistic bactericidal mechanism of E. coli under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 204, 1-10.

47. Rizzello, L.; Pompa, P. P., Nanosilver-based antibacterial drugs and devices: Mechanisms, methodological drawbacks, and guidelines. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, (5), 1501-1518.

48. Ul-Islam, M.; Shehzad, A.; Khan, S.; Khattak, W. A.; Ullah, M. W.; Park, J. K., Antimicrobial and Biocompatible Properties of Nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2014**, 14, (1), 780-791.

49. Kumar, R.; Münstedt, H., Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. *Biomaterials* **2005**, 26, (14), 2081-2088.

50. Radheshkumar, C.; Münstedt, H., Morphology and mechanical properties of antimicrobial polyamide/silver composites. *Materials Letters* **2005**, 59, (14), 1949-1953.
51. Radheshkumar, C.; Münstedt, H., Antimicrobial polymers from polypropylene/silver composites—Ag⁺ release measured by anode stripping voltammetry. *Reactive and Functional Polymers* **2006**, 66, (7), 780-788.
52. Lazar, V., Quorum sensing in biofilms – How to destroy the bacterial citadels or their cohesion/power? *Anaerobe* **2011**, 17, (6), 280-285.
53. Rai, M.; Kon, K.; Ingle, A.; Duran, N.; Galdiero, S.; Galdiero, M., Broad-spectrum bioactivities of silver nanoparticles: the emerging trends and future prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2014**, 98, (5), 1951-1961.
54. Wu, D.; Fan, W.; Kishen, A.; Gutmann, J. L.; Fan, B., Evaluation of the Antibacterial Efficacy of Silver Nanoparticles against *Enterococcus faecalis* Biofilm. *Journal of Endodontics* 40, (2), 285-290.
55. Tamayo, L. A.; Zapata, P. A.; Vejar, N. D.; Azócar, M. I.; Gulppi, M. A.; Zhou, X.; Thompson, G. E.; Rabagliati, F. M.; Páez, M. A., Release of silver and copper nanoparticles from polyethylene nanocomposites and their penetration into *Listeria monocytogenes*. *Materials Science and Engineering: C* **2014**, 40, 24-31.
56. Collins, T. L.; Markus, E. A.; Hassett, D. J.; Robinson, J. B., The Effect of a Cationic Porphyrin on *Pseudomonas aeruginosa* Biofilms. *Current Microbiology* **2010**, 61, (5), 411-416.
57. Chernousova, S.; Epple, M., Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 52, (6), 1636-1653.
58. Zhang, M.; Zhang, K.; De Gussemme, B.; Verstraete, W.; Field, R., The antibacterial and anti-biofouling performance of biogenic silver nanoparticles by *Lactobacillus fermentum*. *Biofouling* **2014**, 30, (3), 347-357.
59. Sweet, M. J.; Chessher, A.; Singleton, I., metal-based nanoparticles; size, function, and areas for advancement in applied microbiology. In *Advances in applied microbiology*, Elsevier: 2012; Vol. 80, pp 113-142.
60. Jain, J.; Arora, S.; Rajwade, J. M.; Omray, P.; Khandelwal, S.; Paknikar, K. M., Silver Nanoparticles in Therapeutics: Development of an Antimicrobial Gel Formulation for Topical Use. *Molecular Pharmaceutics* **2009**, 6, (5), 1388-1401.
61. Taraszkiwicz, A.; Fila, G.; Grinholc, M.; Nakonieczna, J., Innovative Strategies to Overcome Biofilm Resistance. *BioMed Research International* **2013**, 2013, 13.

62. Naraginti, S.; Sivakumar, A., Eco-friendly synthesis of silver and gold nanoparticles with enhanced bactericidal activity and study of silver catalyzed reduction of 4-nitrophenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, 128, 357-362.
63. Meire, M. A.; Coenye, T.; Nelis, H. J.; De Moor, R. J. G., Evaluation of Nd:YAG and Er:YAG irradiation, antibacterial photodynamic therapy and sodium hypochlorite treatment on *Enterococcus faecalis* biofilms. *International Endodontic Journal* **2012**, 45, (5), 482-491.
64. Pal, S.; Tak, Y. K.; Song, J. M., Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and environmental microbiology* **2007**, 73, (6), 1712-1720.
65. Blythe, A. R.; Briggs, D.; Kendall, C. R.; Rance, D. G.; Zichy, V. J. I., Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of autoadhesion. *Polymer* **1978**, 19, (11), 1273-1278.
66. Chan, C. M.; Ko, T. M.; Hiraoka, H., Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports* **1996**, 24, (1), 1-54.
67. Choi, H.-S.; Kim, Y.-S.; Zhang, Y.; Tang, S.; Myung, S.-W.; Shin, B.-C., Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface. *Surface and Coatings Technology* **2004**, 182, (1), 55-64.
68. Mitchell, S. A.; Poulsson, A. H. C.; Davidson, M. R.; Bradley, R. H., Orientation and confinement of cells on chemically patterned polystyrene surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2005**, 46, (2), 108-116.
69. Chen, H.; Yuan, L.; Song, W.; Wu, Z.; Li, D., Biocompatible polymer materials: Role of protein–surface interactions. *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, (11), 1059-1087.
70. Kessler, F. Funcionalização superficial de materiais poliméricos induzida por radiação eletromagnética em presença de gases e vapores reativos. 2010.
71. He, D.; Susanto, H.; Ulbricht, M., Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, (1), 62-98.
72. Gopal, R.; Zuwei, M.; Kaur, S.; Ramakrishna, S., Surface Modification and Application of Functionalized Polymer Nanofibers. In *Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications*,

Mansoori, G. A.; George, T. F.; Assoufid, L.; Zhang, G., Eds. Springer New York: New York, NY, 2007; pp 72-91.

73. Domenichelli, I.; Coiai, S.; Pinzino, C.; Taddei, S.; Martinelli, E.; Cicogna, F., Polymer surface modification by photografting of functional nitroxides. *European Polymer Journal* **2017**, *87*, 24-38.

74. Yang, H.; Yan, C.; Luo, W.; Liu, C.; Zhou, Q., Surface modification of peanut shell by UV-induced graft polymerization for enriching and recycling rare earth metals (Ce(III)) from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, *74*, 105-112.

75. Lv, X.; Li, H.; Zhang, Z.; Chang, H.; Jiang, L.; Liu, H., UV Grafting Modification of Polyethylene Separator for Liion Battery. *Physics Procedia* **2012**, *25*, 227-232.

76. Deng, Y.; Dang, G.; Zhou, H.; Rao, X.; Chen, C., Preparation and characterization of polyimide membranes containing Ag nanoparticles in pores distributing on one side. *Materials Letters* **2008**, *62*, (6), 1143-1146.

77. Shi, Q.; Vitchuli, N.; Nowak, J.; Caldwell, J. M.; Breidt, F.; Bourham, M.; Zhang, X.; McCord, M., Durable antibacterial Ag/polyacrylonitrile (Ag/PAN) hybrid nanofibers prepared by atmospheric plasma treatment and electrospinning. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, (7), 1402-1409.

78. Reznickova, A.; Novotna, Z.; Kolska, Z.; Svorcik, V., Immobilization of silver nanoparticles on polyethylene terephthalate. *Nanoscale Res Lett* **2014**, *9*, (1), 305.

79. Zille, A.; Fernandes, M. M.; Francesko, A.; Tzanov, T.; Fernandes, M.; Oliveira, F. R.; Almeida, L.; Amorim, T.; Carneiro, N.; Esteves, M. F.; Souto, A. P., Size and Aging Effects on Antimicrobial Efficiency of Silver Nanoparticles Coated on Polyamide Fabrics Activated by Atmospheric DBD Plasma. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, (25), 13731-13744.

80. Wang, Y.-l.; Wang, M.-z.; Wu, Q.-c.; Zhou, X.; Ge, X.-w., *Antimicrobial Expanded Polytetrafluoroethylene Film Prepared by γ -ray Radiation Induced Grafting of Poly(acrylic acid)*. 2015; Vol. 28, p 107-112.

81. Shen, T.; Liu, Y.; Zhu, Y.; Yang, D.-Q.; Sacher, E., Improved adhesion of Ag NPs to the polyethylene terephthalate surface via atmospheric plasma treatment and surface functionalization. *Applied Surface Science* **2017**, *411*, 411-418.

82. Taheri, S.; Cavallaro, A.; Christo, S. N.; Majewski, P.; Barton, M.; Hayball, J. D.; Vasilev, K., Antibacterial Plasma Polymer Films Conjugated with Phospholipid Encapsulated Silver Nanoparticles. *ACS Biomaterials Science & Engineering* **2015**, 1, (12), 1278-1286.
83. Wang, W.; Cheng, W.; Tian, M.; Zou, H.; Li, L.; Zhang, L., Preparation of PET/Ag hybrid fibers via a biomimetic surface functionalization method. *Electrochimica Acta* **2012**, 79, 37-45.
84. Agnihotri, S.; Mukherji, S.; Mukherji, S., Immobilized silver nanoparticles enhance contact killing and show highest efficacy: elucidation of the mechanism of bactericidal action of silver. *Nanoscale* **2013**, 5, (16), 7328-40.
85. Boguslavsky, Y.; Fadida, T.; Talyosef, Y.; Lellouche, J.-P., Controlling the wettability properties of polyester fibers using grafted functional nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, (28), 10304-10310.
86. Zhang, F.; Srinivasan, M. P., Self-assembled molecular films of aminosilanes and their immobilization capacities. *Langmuir* **2004**, 20, (6), 2309-14.
87. Onsuratoom, S.; Rujiravanit, R.; Sreethawong, T.; Tokura, S.; Chavadej, S., *Silver Loading on DBD Plasma-Modified Woven PET Surface for Antimicrobial Property Improvement*. 2010; Vol. 30, p 191-206.
88. Komarneni, S.; Li, D.; Newalkar, B.; Katsuki, H.; Bhalla, A. S., Microwave-Polyol Process for Pt and Ag Nanoparticles. *Langmuir* **2002**, 18, (15), 5959-5962.
89. Briggs, D., Practical surface analysis. *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* **1990**, 1, 151-152.
90. O'Connor, D. J.; Sexton, B. A.; Smart, R. S., *Surface analysis methods in materials science*. Springer Science & Business Media: 2013; Vol. 23.
91. Watts, J. F.; Wolstenholme, J., An introduction to surface analysis by XPS and AES. **2003**.
92. Nascente, P. A. P., Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 228, (1), 145-150.
93. Yang, Q.; Wang, F.; Tang, K.; Wang, C.; Chen, Z.; Qian, y., The formation of fractal Ag nanocrystallites via γ -irradiation route in isopropyl alcohol. *Materials Chemistry and Physics* **2003**, 78, (2), 495-500.
94. Morse, M. D., Clusters of transition-metal atoms. *Chemical Reviews* **1986**, 86, (6), 1049-1109.

95. Singh, K.; Devi, S.; Bajaj, H.; Ingole, P.; Chaudhari, J.; Harshad, B., *Optical Resolution of Racemic Mixtures of Amino Acids through Nanofiltration Membrane Process*. 2014; Vol. 49.
96. Chastain, J.; King, R. C.; Moulder, J., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation Eden Prairie, Minnesota: 1992.
97. Kessler, F.; Kühn, S.; Radtke, C.; Weibel Daniel, E., Controlling the surface wettability of poly(sulfone) films by UV-assisted treatment: benefits in relation to plasma treatment. *Polymer International* **2012**, 62, (2), 310-318.
98. Milczarek, G.; Rebis, T.; Fabianska, J., One-step synthesis of lignosulfonate-stabilized silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, 105, 335-341.
99. Zhao, T.; Sun, R.; Yu, S.; Zhang, Z.; Zhou, L.; Huang, H.; Du, R., Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 366, (1), 197-202.
100. Patnaik, A.; Li, C., Interface configuration in gold/polycarbonate bilayer structure: an in situ study through Ar⁺ ion depth profiling. *Applied Surface Science* **1999**, 140, (1), 197-203.
101. Boronin, A. I.; Koscheev, S. V.; Zhidomirov, G. M., XPS and UPS study of oxygen states on silver. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1998**, 96, (1), 43-51.
102. Andrade, P. F.; de Faria, A. F.; Oliveira, S. R.; Arruda, M. A. Z.; Gonçalves, M. d. C., Improved antibacterial activity of nanofiltration polysulfone membranes modified with silver nanoparticles. *Water Research* **2015**, 81, 333-342.
103. Mollahosseini, A.; Rahimpour, A.; Jahamshahi, M.; Peyravi, M.; Khavarpour, M., The effect of silver nanoparticle size on performance and antibacteriability of polysulfone ultrafiltration membrane. *Desalination* **2012**, 306, 41-50.
104. Kim, J.-j.; Kim, K.; Choi, Y.-S.; Kang, H.; Kim, D. M.; Lee, J.-C., Polysulfone based ultrafiltration membranes with dopamine and nisin moieties showing antifouling and antimicrobial properties. *Separation and Purification Technology* **2018**, 202, 9-20.
105. Filimon, A.; Avram, E.; Dunca, S.; Stoica, I.; Ioan, S., Surface properties and antibacterial activity of quaternized polysulfones. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, (3), 1808-1816.

106. Ioan, S., *Functionalized Polysulfones: Synthesis, Characterization, and Applications*. CRC Press: 2015.
107. Vasilev, K.; Cook, J.; Griesser, H. J., Antibacterial surfaces for biomedical devices. *Expert Review of Medical Devices* **2009**, 6, (5), 553-567.
108. Hetrick, E. M.; Schoenfisch, M. H., Reducing implant-related infections: active release strategies. *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, (9), 780-789.
109. Martin, T. P.; Kooi, S. E.; Chang, S. H.; Sedransk, K. L.; Gleason, K. K., Initiated chemical vapor deposition of antimicrobial polymer coatings. *Biomaterials* **2007**, 28, (6), 909-915.
110. Chung, Y. T.; Ng, L. Y.; Mohammad, A. W., Sulfonated-polysulfone membrane surface modification by employing methacrylic acid through UV-grafting: Optimization through response surface methodology approach. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20, (4), 1549-1557.
111. Homayoonfal, M.; Akbari, A.; Mehrnia, M. R., Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening. *Desalination* **2010**, 263, (1), 217-225.
112. Dizman, C.; Ates, S.; Torun, L.; Yagci, Y., Synthesis, characterization and photoinduced curing of polysulfones with (meth)acrylate functionalities. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2010**, 6, 56.
113. Salem, W. M.; Haridy, M.; Sayed, W. F.; Hassan, N. H., Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized from latex and leaf extract of *Ficus sycomorus*. *Industrial Crops and Products* **2014**, 62, 228-234.
114. Kim, S. W.; Baek, Y.-W.; An, Y.-J., Assay-dependent effect of silver nanoparticles to *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2011**, 92, (5), 1045-1052.
115. Siegel, J.; Kolářová, K.; Vosmanská, V.; Rimpelová, S.; Leitner, J.; Švorčík, V., Antibacterial properties of green-synthesized noble metal nanoparticles. *Materials Letters* **2013**, 113, 59-62.
116. Prasannaraj, G.; Venkatachalam, P., Enhanced Antibacterial, Anti-biofilm and Antioxidant (ROS) Activities of Biomolecules Engineered Silver Nanoparticles Against Clinically Isolated Gram Positive and Gram Negative Microbial Pathogens. *Journal of Cluster Science* **2017**, 28, (1), 645-664.