

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS ARARAQUARA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

# Síntese de cerâmicas nanoestruturadas Híbridas

LUIZ GUSTAVO PAGOTTO SIMÕES

Tese de Doutorado

2009

LUIZ GUSTAVO PAGOTTO SIMÕES

Síntese de cerâmicas nanoestruturadas Híbridas

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como  
parte dos requisitos para obtenção do  
título de Doutor em Química

Orientador: Elson Longo

Co-Orientador: José A. Varela

Araraquara

2009

## FICHA CATALOGRÁFICA

LUIZ GUSTAVO PAGOTTO SIMÕES

Síntese de cerâmicas nanoestruturadas Híbridas

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como  
parte dos requisitos para obtenção do  
título de Doutor em Química

## DEDICATÓRIA

## AGRADECIMENTOS

À Bianca pelo amor que me dedica e pela compreensão, apoio e companheirismo.

À Laura minha filha pela motivação e amor de todos os dias.

À minha mãe e meu irmão pela compreensão e apoio.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela amizade, pelos inúmeros ensinamentos que rompem os conhecimentos expressos nesta tese e pelo apoio ao meu trabalho.

Ao Prof. Dr. José A. Varela pelas discussões e apoio ao meu trabalho.

Ao Mauricio meu amigo pela ajuda e inúmeras discussões sobre o trabalho.

Aos meus amigos e sócios Andre e Daniel pela compreensão e amizade.

Aos técnicos do LIEC, Madalena e Rorivaldo pelo apoio no trabalho.

À Daniela e ao Ismael pela amizade e eficiência no desenrolar das atividades de secretária.

Aos funcionários da Nanox, principalmente a Michele que de alguma forma contribuíram para andamento do trabalho.

A todas os funcionários do IQ que contribuíram para o bom andamento do trabalho, principalmente as funcionárias da pós graduação.

Aos meus amigos e companheiros do LIEC que sempre contribuem com o trabalho.

EPIGRAFE

“Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve... A vida é muita para ser insignificante.”

Charles Chaplin

## RESUMO

Nos últimos anos, materiais com propriedades híbridas têm sido muito estudados, um exemplo é a compatibilização de cerâmicas em matrizes poliméricas. Neste trabalho, foi estudada uma metodologia para criar funcionalidades em nanomateriais por intermédio da síntese e modificação da superfície de cerâmicas ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ ) e compósitos ( $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ ). Inicialmente foi estudada a reação entre o 3-aminopropiltriétoxissilano (APS) e nanopartículas comerciais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , em que os resultados e espectroscopia na região do infra-vermelho (IV) e análise



elementar de carbono (CHN) mostraram que a reação entre o siloxano e as partículas ocorre, formando um híbrido. Em seguida, foram realizadas sínteses pelo método sol-gel dos óxidos e dos compósitos de TiO<sub>2</sub>/Ag e SiO<sub>2</sub>/Ag e ambos foram funcionalizados com siloxano. O APS foi introduzido na reação posteriormente a formação das partículas gerando um material híbrido. Os resultados de IV ilustram que todos os materiais foram funcionalizados, pois ilustravam as absorções em aproximadamente 1600 e 3000 cm<sup>-1</sup>, atribuídos ao estiramento da ligação CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>. A funcionalização foi fundamental para que filmes de TiO<sub>2</sub>/APS pudessem ser aplicados por dip-coating em superfícies de vidros a 150 °C, com excelente propriedades self-clean, determinadas pela degradação da Rodamina B. Os nanocompósitos de SiO<sub>2</sub>/Ag com APS apresentaram propriedades bactericidas segundo a norma JIS Z 2801 quando aplicado na forma de filmes finos em superfície de vidro ou incorporado em matriz polimérica de polipropileno.

Palavras Chaves: Funcionalização. Auto-limpante. Bactericida. Materiais Híbridos

#### ABSTRACT

In recent years, materials with hybrid properties have been studied, and one example is the compatibility of ceramics with polymeric matrix. In this work, we have studied a method to introduce functionalities in nanomaterials through the synthesis and surface modification of ceramics (TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>) and composites (TiO<sub>2</sub>/Ag and SiO<sub>2</sub>/Ag). Initially it were studied the reaction between the 3- aminopropyltriethoxysilane (APS) and commercial nanoparticles of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, where the results of infra-red spectroscopy (IR) and carbon elemental analysis (CHN)

showed that the reaction between the siloxane and the particles occurs, resulting in hybrid materials. Then, it was carried out syntheses of oxides by the method of sol-gel and composites of  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  and  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  both functionalized with siloxane. The APS was introduced in the reaction after the formation of particles given rise hybrid materials. The results of IR illustrated that all materials have been functionalized, as illustrated in the absorption around 1600 and 3000  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to the stretching of  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$  bonding. The functionalization was crucial by dip-coating on glass surfaces at 150 ° C films of  $\text{TiO}_2/\text{APS}$ , with excellent self-clean properties, determined by the degradation of rhodamine B. The nanocomposites of APS  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  exhibits bactericidal properties according to JIS Z 2801 standard when applied as thin films on glass surface or embedded in polymeric matrix of polypropylene.

Keywords: Functionalization. Self-clean. Antibacterial property.

HybridMaterials

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Os dois caminhos para funcionalizar nanopartículas: (a) agente funcionalizador (X) com uma funcionalidade (Z) reage com nanopartícula; (b) agente funcionalizador (X) reage com nanopartícula e na segunda etapa é convertido na funcionalidade Z.	25
Figura 2: Fosfonatos funcionalizadores de óxidos metálicos: (a) mono; (b) bi; (c) tri-dentados.	30
Figura 3: Reação de funcionalização de um óxido.	31
Figura 4: Principais siloxanos utilizados nas reações de funcionalização, sendo: (a) metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS); (b) n-propiltrimetoxissilano; (c) viniltrimetoxissilano; (d) 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano; (e) 3-aminopropiltriethoxissilano (APS).	31
Figura 5: Ilustração esquemática da funcionalização de nanopartículas de sílica.	33
Figura 6: Representação dos grupos acrilato e metacrilato.	34
Figura 7: Ilustração da reação de desidratação da sílica.	40
Figura 8: Sistema de refluxo para funcionalização da sílica.	40
Figura 9: Esquema de aplicação de filmes pela técnica <i>Dip Coating</i> .	45
Figura 10: Estrutura molecular da Rodamina B (RhB).	52
Figura 11: Esquema utilizado para iluminação das amostra e realização do experimento.	52
Figura 12: Espectros na região do infravermelho do APS e das nanopartículas de SiO <sub>2</sub> funcionalizadas com APS.	55
Figura 13: Espectros na região do infravermelho do APS e das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> funcionalizadas com APS.	58

Figura 14: Difratoogramas de raios X do SiO <sub>2</sub> e do nanocompósito SiO <sub>2</sub> /Ag sintetizados pelo método sol-gel.	59
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de SiO <sub>2</sub> .	61
Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de SiO <sub>2</sub> .	62
Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de SiO <sub>2</sub> /Ag.	63
Figura 18: Microanálise do material SiO <sub>2</sub> /Ag determinada por MEV-FEG com EDS.	64
Figura 19: Espectros na região do infravermelho do SiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> /Ag.	66
Figura 20: Espectros na região do infravermelho do APS, SiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> /APS.	67
Figura 21: Espectros na região do infravermelho do APS, SiO <sub>2</sub> /Ag e SiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	68
Figura 22: Difratoograma de raios X do TiO <sub>2</sub> nos tempos 1, 2, 4, 24 e 48 horas de reação.	70
Figura 23: Difratoograma de raios X do TiO <sub>2</sub> após 1 hora de reação.	71
Figura 24: Difratoograma de raios X do TiO <sub>2</sub> / Ag após 1 hora de reação.	73
Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de TiO <sub>2</sub> .	74
Figura 26: (A) Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de TiO <sub>2</sub> ; (B) Distribuição do tamanho médio das partículas de TiO <sub>2</sub> .	75
Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de TiO <sub>2</sub> /Ag.	76
Figura 28: Microanálise do material TiO <sub>2</sub> /Ag determinada por MEV-FEG com EDS.	77
Figura 29: Espectros na região do infravermelho do TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> /Ag.	79

Figura 30: Espectros na região do infravermelho do APS, TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> /APS.	80
Figura 31: Espectros na região do infravermelho do APS, TiO <sub>2</sub> /Ag e TiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	81
Figura 32: Vidros comerciais com aplicação de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS por dip coating, sendo a parte superior da amostra sem filme e parte inferior com filme.	82
Figura 33: Espectro de UV-visível das amostras de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	83
Figura 34: Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS com 4 camadas.	84
Figura 35: Teste microbiológico para amostras: (A) 1 camada de filme de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS; (B) controle, sem filme de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	85
Figura 36: Teste microbiológico para amostras: (A) 4 camadas de filme de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS; (B) controle, sem filme de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	86
Figura 37: Espectro de UV-vísível das amostras de TiO <sub>2</sub> /APS.	88
Figura 38: Fotomicrografia obtida por MEV-FEG para o filme de TiO <sub>2</sub> /APS com 1 camada.	89
Figura 39: Fotomicrografia obtida por MEV-FEG para o filme de TiO <sub>2</sub> /APS com 4 camadas.	90
Figura 40: Espectro de degradação da Rodamina B com amostra de vidro sem filme de TiO <sub>2</sub> /APS.	91
Figura 41: Espectro de degradação da Rodamina B para o filme de TiO <sub>2</sub> /APS com uma camada.	92
Figura 42: Espectro de degradação da Rodamina B para o filme de TiO <sub>2</sub> /APS com 2 camadas.	93
Figura 43: Espectro de degradação da Rodamina B para o filme de TiO <sub>2</sub> /APS com 4 camadas	94
Figura 44: Curva cinética de degradação da Rodamina B.	95

Figura 45: Purificador de água que possui cuba de armazenamento de água em PP com SiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	99
Figura 46: Embalagens de PP sem partículas de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	100
Figura 47: Embalagens de PP com partículas de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas das nanopartículas comerciais.	39
Tabela 2: Reagentes utilizados para a síntese do TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> /Ag.	42
Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese do SiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> /Ag.	43
Tabela 4: Composição do meio de cultura utilizado para ensaio bactericida.	50
Tabela 5: Área superficial e % de carbono da SiO <sub>2</sub> antes e após a reação de funcionalização.	54
Tabela 6: Área superficial e % de carbono da TiO <sub>2</sub> antes e após a reação de funcionalização.	57
Tabela 7: Área superficial e % de carbono da SiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> /Ag antes e após a reação de funcionalização.	65
Tabela 8: Tamanho médio de cristalito em função do tempo de síntese do TiO <sub>2</sub> .	72
Tabela 9: Área superficial e % de carbono da TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> /Ag antes e após a reação de funcionalização.	78
Tabela 10: Teste bactericida com a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> para os filmes de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	87
Tabela 11: Teste bactericida com a bactéria <i>Escherichia coli</i> para os filmes de SiO <sub>2</sub> /Ag/APS.	87
Tabela 12: Teste bactericida com a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> para o SiO <sub>2</sub> /Ag incorporado em PP.	96
Tabela 13: Teste bactericida com a bactéria <i>Escherichia coli</i> para o SiO <sub>2</sub> /Ag incorporado em PP.	96
Tabela 14: Teste bactericida com a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> para o SiO <sub>2</sub> /Ag/APS incorporado em PP.	97
Tabela 15: Teste bactericida com a bactéria <i>Escherichia coli</i> para o SiO <sub>2</sub> /Ag/APS incorporado em PP.	97

Tabela 16: Teste bactericida com a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> para o SiO <sub>2</sub> /Ag/APS incorporado em PP, após ensaio de degradação.	98
Tabela 17: Teste bactericida com a bactéria <i>Escherichia coli</i> para o SiO <sub>2</sub> /Ag/APS incorporado em PP, após ensaio de degradação.	98



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MPP – Método dos precursores poliméricos

MPS - Metacriloxipropiltrimetoxisilano

TEOS – Tetra-etil-orto silicato.

APS - 3-aminopropiltriétoxisilano

IV – Infravermelho.

UV – Ultravioleta.

PP – Polipropileno.

PE – Polietileno.

PS – Poliestireno.

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de elétrons por campo magnético

EDS - Espectroscopia de dispersão de energia

## LISTA DE SIMBOLOS

nm - nanômetro

u.a. – unidades atômicas

eV – elétronvolts

$\lambda$  - comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	21
1.1 Síntese de óxidos nanométricos	22
1.2 Funcionalização de Nanomateriais	26
1.2.1 Nanopartículas Metálicas	27
1.2.2 Nanopartículas de óxidos metálicos	29
1.3 Aplicações Tecnológicas	36
<b>2 OBJETIVOS</b>	38
<b>3 METODOLOGIA</b>	39
3.1 Funcionalização de $\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2$ nanoestruturadas comerciais	39
3.2 Síntese e funcionalização de $\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}$	41
3.3 Síntese e funcionalização de $\text{SiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{Ag}$	43
3.4 Aplicação de filmes bactericida	44
3.5 Aplicação de filmes self-clean	45
3.6 Incorporação de nanocargas em polímeros	46
3.7 Caracterização	47
3.7.1 Difração de Raios X	47
3.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	47
3.7.3 Análise Elementar de Carbono	48
3.7.4 Análise de área superficial específica (BET)	48

3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.7.6 Espectroscopia na região do UV-vísivel (UV-vis)	49
3.7.7 Avaliação da eficiência bactericida	49
3.7.8 Determinação das propriedades self-clean	51
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>54</b>
4.1 Caracterização de cerâmicas comerciais nanoestruturadas funcionalizadas	54
4.1.1 SiO <sub>2</sub>	54
4.1.2 TiO <sub>2</sub>	56
4.2 Caracterização das cerâmicas nanoestruturadas sintetizadas	59
4.2.1 SiO <sub>2</sub>	59
4.2.2 TiO <sub>2</sub>	69
4.3 Aplicações Tecnológicas	81
4.3.1 Filmes Finos	81
4.3.1.1 Bactericidas	82
4.3.1.2 Self-Clean	88
4.3.2 Incorporação de nanocargas em Polímeros	95
4.4 Produtos Gerados	98
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>101</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>103</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, na área de química e ciências dos materiais tem havido um grande esforço dos cientistas em buscar métodos de síntese que garantam o controle sobre o tamanho, distribuição e morfologia das partículas, utilizando sínteses em temperaturas muito próximas a ambiente. Além disso, tem havido muitos estudos para se obter materiais híbridos com características físico-químicas e funcionalidades diferentes das conhecidas, ou seja, materiais que antes eram quimicamente incompatíveis, com desenvolvimento das técnicas de síntese e modificação da superfície passaram a ser compatíveis. Um exemplo disto é em relação a capacidade que os materiais tem para absorver ou repelir a água (hidrofílicos e hidrofóbicos). Zeólitas que são materiais hidrofílicos, após serem tratados com materiais que ligam a superfície destas partículas, tornam-se completamente hidrofóbicas. Outro exemplo é a possibilidade de dispersar partículas magnéticas em solventes polares, simplesmente utilizando agentes modificadores de superfície das partículas adequados.

Os primeiros trabalhos sobre modificação de superfície são para aplicações em química orgânica, onde colunas cromatográficas tem a superfície do substrato ( $\text{SiO}_2$ ) modificadas com siloxanos, onde estes siloxanos que se ligam a superfície da sílica agregam diferentes funcionalidades ao substrato. Com avanço destas técnicas de modificação de superfícies de materiais é possível fazer com que moléculas de DNA interajam com partículas inorgânicas, metálicas e cerâmicas. Estes avanços no processamento de materiais permite que novas propriedades e aplicações sejam descobertas para as cerâmicas, os polímeros e os metais.

Este trabalho apresenta resultados sobre o desenvolvimento da metodologia de modificar as características de nanopartículas cerâmicas com uso de agentes modificadores tornando as nanocargas

híbridas com propriedades e aplicações diferenciadas. O trabalho ilustra que utilizando os materiais adequados consegue-se criar funcionalidades e aplicações para as nanopartículas de óxidos metálicos.

### **1.1. Síntese de óxidos nanométricos**

As propriedades físico-químicas de materiais na escala nanométricas (1-100nm) são de imenso interesse e de importância crescente para uma série de aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados geralmente apresentam propriedades que diferem das dos materiais com dimensões micrométricas. Na literatura pode-se encontrar vários exemplos de propriedades, tais como: magnéticas, ópticas, ponto de fusão, calor específico e reatividade superficial, que podem ser afetada pelo tamanho de partículas [1-3] .

Dentro da família dos materiais nanoestruturados os óxidos metálicos representam uma importante classe, que apresentam uma série de aplicações tecnológicas, tais como: sensores, memórias ferroelétricas, capacitores e células solares.

Um dos métodos mais utilizados para o processamento de materiais cerâmicos é por intermédio da mistura de óxidos com a reação no estado sólido. Este método é tradicional e muito utilizado entre os cientistas de materiais, principalmente na indústria. Contudo, com o desenvolvimento dos métodos de síntese química, este método ficou defasado em alguns casos, uma vez que apresenta algumas desvantagens, como elevadas temperaturas de obtenção dos materiais, baixo controle do tamanho e forma da partícula [4,5]. Por exemplo, os métodos hidrotermais permitem obter materiais em temperaturas próximas a ambiente.

Atualmente, os métodos químicos de obtenção de cerâmicas têm sido muito utilizados garantindo, na maioria das vezes, um controle

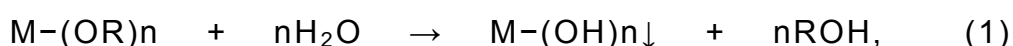
rigoroso sobre o tamanho e a forma das partículas sintetizadas. Estas reações sempre ocorrem na presença de uma grande variedade de estabilizantes, os quais controlam o crescimento do núcleo da partícula inicial e evitam a aglomeração das mesmas [6].

A síntese de nanoestruturas de óxidos metálicos por meio de processos químicos, por via úmida, pode ser dividida em dois grupos [6]:

- Métodos de síntese química hidrolíticos.
- Sínteses químicas baseadas em métodos não hidrolíticos.

Os métodos de síntese química fundamentados na hidrólise podem ser baseados em dois grandes grupos: hidrólise de alcóxidos metálicos; hidrólise de halogenetos metálicos ou outros sais inorgânicos.

Os alcóxidos metálicos são substâncias que possuem ligações metal-oxigênio-carbono. Estes compostos são altamente reativos em meio aquoso, pois o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) se liga ao metal do precursor orgânico, originando a reação de hidrólise. A reação 1 ilustra a hidrólise de um alcóxido:



em que M pode ser titânio, zircônio, alumínio, silício etc e R é um ligante.

Devido à alta reatividade dos alcóxidos com a água, as reações devem ter um controle muito rigoroso sobre a quantidade de água presente no meio reacional, praticamente estequiométrico. Desta forma, as reações devem ser processadas em atmosferas controladas e os solventes devem ser anidros ou conter baixo teor de água. Após a hidrólise parcial do alcóxido ocorre a policondensação, ou seja, a reação entre duas ou mais moléculas de alcóxido parcialmente hidrolisadas. As reações 2 e 3 ilustram este processo.



A reação de policondensação leva à formação de uma rede tridimensional constituída de oxianions de metal. O processo descrito acima é chamado de sol-gel e normalmente promove a formação de óxidos metálicos amorfos, que necessitam de tratamento térmico ou hidrotérmico para cristalização das partículas.

Vários fatores afetam o processo sol-gel, tais como: o tipo de alcóxido metálico; pH da solução; relação água/alcóxido; temperatura; natureza do solvente e estabilizadores [7-12]. Porém, alterando-se tais parâmetros, o tamanho, a morfologia e o estado de aglomeração podem ser controlados.

A hidrólise de halogenetos metálicos e de outros sais inorgânicos é um método bastante empregado para processar nanopartículas de óxidos metálicos, como  $\text{TiO}_2$  [13],  $\text{SnO}_2$  [14-16],  $\text{ZnO}$  [17],  $\text{ZrO}_2$  [18,19],  $\text{SnO}_2$ -Sb [16]. Utilizando-se halogenetos metálicos este processo fica menos sensível ao teor de água, levando a um menor controle da umidade se comparada com a hidrólise de alcóxidos. Em solução, o sal metálico gera o ânion e cátion, em que o cátion é geralmente hidrolisado quando se aumenta o pH. A hidrólise promove a precipitação de um óxido metálico hidratado insolúvel, muitas vezes amorfo.

Os métodos de síntese química não hidrolíticos basicamente funcionam com um agente complexante, que atua na solução quelando os cátions do metal. Após, a formação do complexo este é degradado da maneira mais conveniente. Os métodos de síntese não hidrolíticos permitem a obtenção de nanopartículas com as superfícies livres de grupos hidróxidos [20]. Os grupos hidroxilas são importantes quando deseja-se reagi-los para modificar a superfície ou conferir funcionalidades ao óxido.

Uma nova rota para sintetizar nanopartículas de perovskitas contendo Pb, como titanato de chumbo foi desenvolvida por Camargo *et*



a/ [21]. O método utilizado não é hidrolítico e não contém carbono, nem halogênios, é denominado de método peroxo oxidante. Este método baseado na reação de oxidação-redução, em pH alto, entre íons Pb(II) e complexos metal-peróxido solúveis em água. O método dos peroxos dá origem a um precursor amorfo que posteriormente é tratado termicamente para a cristalização.

O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado como agente complexante para sintetizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{ZrO}_2$  [22,23]. O produto da reação entre o alcóxido de um metal e o peróxido de hidrogênio é o peróxido metálico, sendo que este é degradado obtendo-se o óxido. A degradação pode ser realizada por intermédio de tratamento térmico ou hidrotérmico.

Um processo químico não hidrolítico importante é o denominado processo método dos precursores poliméricos desenvolvido por Pechini em 1967 (MPP) [24]. O método MPP consiste na quelação dos cátions de um metal por alguns ácidos policarboxílicos, como por exemplo o ácido cítrico. Após a quelação é adicionado um poliálcool, geralmente o etilenoglicol. Esta etapa da síntese consiste em uma reação de poliesterificação, entre o ácido cítrico e o etilenoglicol tendo como produto éster e água.

O método MPP conduz à formação de um precursor polimérico em que os cátions de interesse estão distribuídos aleatoriamente e homogeneamente na solução, e na polimerização forma uma rede sólida tridimensional, evitando a precipitação ou a segregação dos íons na formação de novas(s) fases durante a síntese do óxido metálico. Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complexas, visto que, a homogeneidade química em relação à distribuição de cátions em todo sistema de gel, muitas vezes determina a homogeneidade composicional do óxido final [5,25-29].

O problema principal neste processo é o controle do tamanho da partícula e de sua morfologia. Durante o processo de cristalização é muito difícil manter separados os processos de nucleação e de crescimento, levando conseqüentemente à formação de aglomerados constituídos de nanocristais.

## 1.2. Funcionalização de nanomateriais

Nos últimos anos a síntese e aplicação de nanopartículas tem sido bastante estudada, devido as inúmeras aplicações científicas e tecnológicas destes materiais. Em virtude disto, tem havido grande avanço nos estudos de modificações das superfícies dessas nanopartículas. Estes estudos apresentam diversas discussões, por exemplo, como proteger a superfície das nanopartículas utilizando ligantes orgânicos e como se pode introduzir funcionalidades para estes materiais nanométricos. A Figura 1 ilustra de forma genérica uma metodologia para funcionalização de nanopartículas.

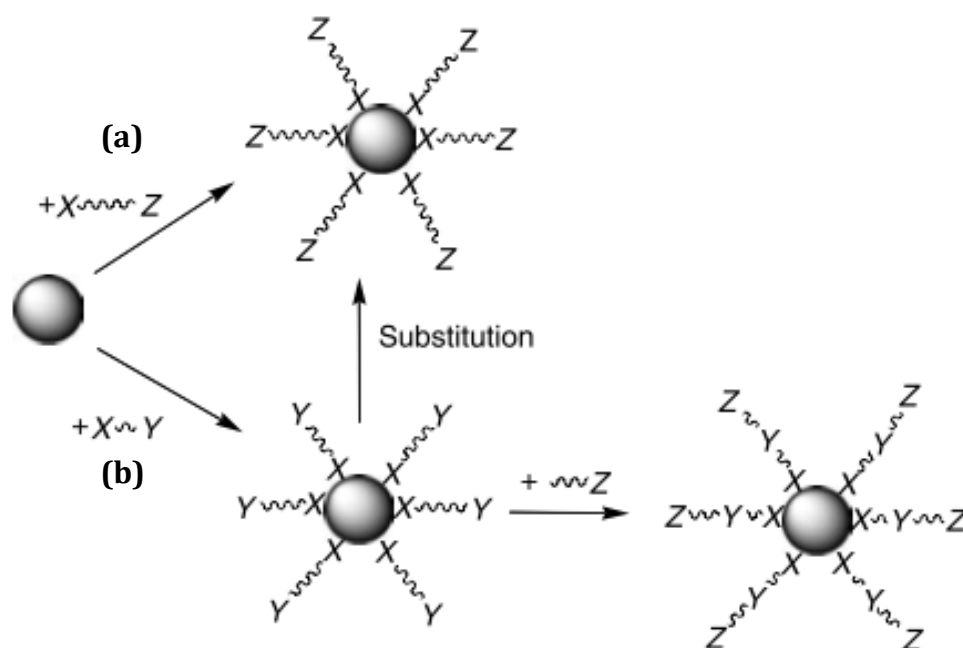


Figura 1: Os dois caminhos para funcionalizar nanopartículas: (a) agente funcionalizador (X) com uma funcionalidade (Z) reage com nanopartícula; (b) agente funcionalizador (X) reage com nanopartícula e na segunda etapa é convertido na funcionalidade Z; [30]

A funcionalização de nanopartículas pode ter basicamente dois modos. No primeiro caso a nanopartícula é funcionalizada em uma única etapa (Figura 1 (a)). Para isso, é utilizado um agente

funcionalizador com uma bi-função, onde a funcionalidade X é utilizada para ligar-se com a nanopartícula e o grupo Z confere a funcionalidade a nanopartícula. No segundo método a nanopartícula reage com um agente funcionalizador bi-funcional X-Y em uma primeira etapa e posteriormente ocorre uma segunda etapa reacional onde o grupo Y pode ser convertido na funcionalidade Z (Figura 1 (b)).

Essas modificações na superfície dos materiais são fundamentais para estabilizar uma determinada partícula em um solvente evitando aglomeração [31-32], ou para tornar as nanopartículas compatíveis com uma outra fase. Um exemplo é a dispersão de partículas metálicas em água, modificando a superfície com ligante adequado [33]. Além disso, essas modificações na superfície podem ser realizadas em nanocargas inorgânicas para evitar problemas de compatibilização, homogeneidade e dispersão quando estas forem adicionadas em uma matriz polimérica [34]. A auto organização é uma terceira aplicação da modificação da superfície de nanopartículas.

Os principais agentes funcionalizadores para nanopartículas metálicas podem ser tiois ou disulfetos, [35, 36], aminas [37], ácidos carboxílicos e fosfinas. Para as nanopartículas de óxidos metálicos os principais funcionalizadores são siloxanos [38], fosfonatos (M-O-P) [30] e carboxilatos [33].

### **1.2.1. Nanopartículas metálicas**

A utilização de compostos com enxofre, aminas, fosfinas e ácidos carboxílicos para modificar a superfície de nanopartículas metálicas é bastante desenvolvido, sendo os metais nobres Ag e Au os mais estudados [30].

O uso de tiois e dissulfetos para recobrir nanopartículas metálicas pode ocorrer de duas maneiras. A primeira é que estes compostos de enxofre podem estar presentes no solvente, e quando se adiciona a reação partículas já sintetizadas estes compostos promovem

a estabilidade das mesmas. Outra maneira é uma reação em uma etapa, ou seja, o precursor do metal e ligante são colocados junto na reação. No primeiro momento ocorre a formação das nanopartículas e em seguida o ligante estabiliza e interrompe o crescimento das partículas. [39, 40, 41, 42]. A escolha do ligante e da sua concentração são fundamentais para determinar o tamanho da partícula. Foi observado que variando o tipo de tiol utilizado e sua concentração pode-se variar o tamanho de nanopartículas de Au entre 0,7 e 5,2 nm [43].

Os tiois podem interagir de duas maneiras diferentes com a superfície das nanopartículas metálicas. A primeira possibilidade é ocorrer a adsorção de moléculas intactas de R-SH. A segunda possibilidade é quimissorção de tiois e dissulfetos na superfície da nanopartícula metálica gerando grupos R-S. A quimissorção dos tiois na superfície da partícula ocorre simultaneamente com a clivagem da ligação S-H [43-46].

A modificação da superfície de metais pode ser realizada também com grupos aminas. As aminas são utilizadas na síntese de nanopartículas metálicas geralmente com objetivo de estabilizar estas partículas no dispersante. [47]. Nanopartículas de Pd foram recobertas com a hexadecilamina, para melhorar a dispersão e estabilizar as partículas no solvente

A principal diferença entre a modificação de nanopartículas metálicas por tiolatos ou aminas está na estabilidade das partículas. A interação entre os grupos aminos com a superfície das nanopartículas é muito mais fraca que os grupos tiolatos. Uma consequência direta desta fraca interação é que as nanopartículas metálicas funcionalizadas com grupos aminos são maiores que as funcionalizadas com grupos tiolatos [39,47].

Os ácidos carboxílicos podem ser utilizados para estabilizar e funcionalizar nanopartículas metálicas. Estudos teóricos e por espectroscopia na região do infra-vermelho mostraram que superfície do metal interage com as cargas negativas do carboxilato obtendo a desprotonação do ácido carboxílico [33, 48-52].

Outro grupo que pode ser utilizado para modificar a superfícies de nanopartículas metálicas são as fosfinas. A modificação de superfície de nanopartículas metálicas com fosfinas apresentam rotas simples de funcionalização e vem sendo muito utilizadas em diversos estudos. Nanopartículas de Au podem ser estabilizadas com tri-fenil fosfinas. A desvantagem deste método em relação aos apresentados acima é que a interação entre as fosfinas e a partícula é fraca, prejudicando a estabilidade das nanopartículas [47, 53]. A falta de estabilidade conduz a uma troca fácil com outros ligantes, que se ligam mais fortemente com a superfície do metal. Isto pode ser contornado utilizando as poli-fosfinas para ligar-se com a superfície das nanopartículas metálicas. Nanopartículas de paládio foram estabilizadas com di e tri fosfinas, onde foi demonstrado que os ligantes de multi-fosfinas se ligam fortemente as nanopartículas metálicas [54].

### **1.2.2. Nanopartículas de óxidos metálicos**

O interesse em nanopartículas de óxidos metálicos tem aumentado muito, devido a suas propriedades ópticas, magnéticas e elétricas. Muitos compostos orgânicos possuem potencial de modificar a superfície dos óxidos metálicos, tais como aminas, tiois, ácidos carboxílicos, entre outros. Porém, as aminas e tiois são muito pouco utilizados para modificar as superfícies destes materiais. Os ácidos carboxílicos são frequentemente utilizados para funcionalizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , principalmente os ácidos de cadeia orgânica longa. Utilizando estes ácidos consegue-se controlar o tamanho e distribuição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [55-57].

Os principais modificadores de superfícies de óxidos metálicos nanométricos são os siloxanos e fosfonatos. Os fosfonatos são compostos que possuem a ligação metal, oxigênio e fósforo (M-O-P). A Figura 2 ilustra estrutura de compostos fosfonatos que podem ser utilizados para funcionalizar nanopartículas.

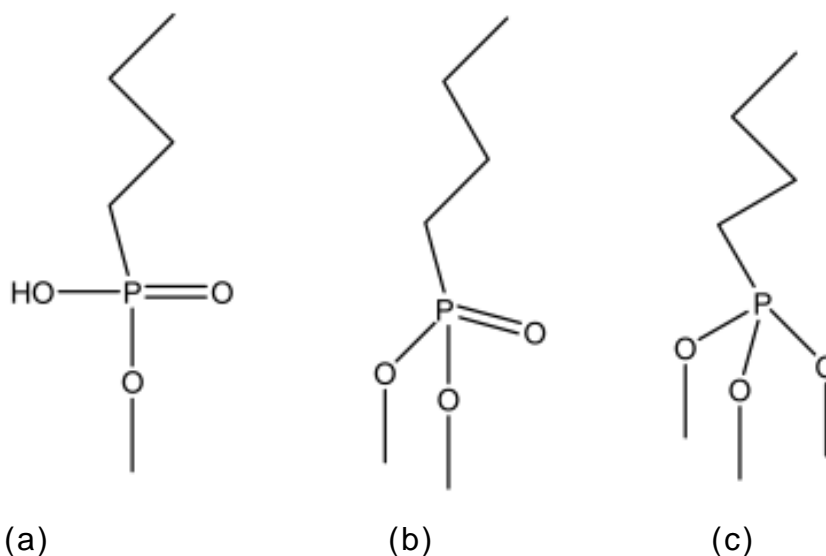


Figura 2: Fosfonatos funcionalizadores de óxidos metálicos: (a) mono; (b) bi; (c) tri-dentados.

No caso de síntese de  $\text{TiO}_2$  quando usa-se os fosfonatos ou derivados do ácido fosfônico forma-se a ligação  $\text{Ti-O-P}$  que possui uma estabilidade grande. A ligação  $\text{Ti-O-P}$  é muito mais estável à hidrólise que a ligação  $\text{Ti-O-Si}$ , conseguindo assim controlar a formação do óxido e consequentemente o tamanho das partículas. É possível funcionalizar  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando fosfonatos [58-62].

Em nanopartículas de óxidos metálicos o método mais utilizado é a silanização, ou seja, a utilização de siloxanos como agentes funcionalizadores.

Silanização é o termo usado para designar a modificação da superfície de um óxido através da reação dos grupos hidroxilas presentes na mesma com um siloxano. Os siloxanos são materiais constituídos de silício, oxigênio e grupos orgânicos contendo grupos funcionais variados. A Figura 3 ilustra uma reação genérica de uma funcionalização.

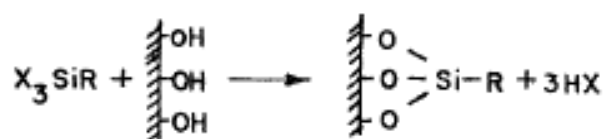


Figura 3: Reação de funcionalização de um óxido.

O produto principal de uma reação de funcionalização é um composto híbrido (óxido + siloxano), em que o óxido está ligado covalentemente ao siloxano. [63,67] A Figura 4 ilustra os principais siloxanos utilizados nas reações de funcionalização de nanopartículas.

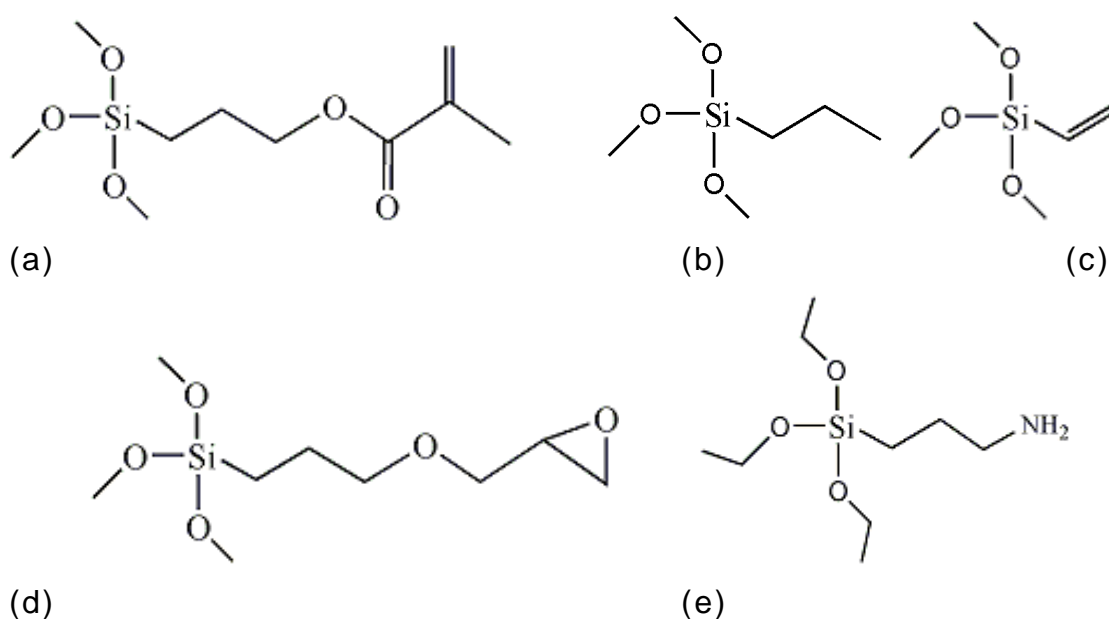


Figura 4: Principais siloxanos utilizados nas reações de funcionalização, sendo: (a) metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS); (b) n-propiltrimetoxissilano; (c) viniltrimetoxissilano; (d) 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano; (e) 3-aminopropiltriethoxissilano (APS).

Estes siloxanos possuem basicamente três grupos metoxi, ligados ao átomo de silício e uma cadeia orgânica, que pode variar bastante. A terminação da cadeia orgânica pode ou não conter grupos funcionais que permitam uma nova reação, como por exemplo, uma cadeia

orgânica com função acrilato, que pode permitir uma nova reação com um polímero.

Allen *et al* [68] sintetizou nanopartículas de ZnO e funcionalizou-as utilizando siloxanos com diferentes terminações de cadeia orgânica. O ZnO foi produzido utilizando o método sol-gel, por intermédio da hidrólise do acetato de zinco em meio alcoólico. Em seguida, as nanopartículas de ZnO foram funcionalizadas com octa decyl, decyl e phenil tri etoxi silano, respectivamente. Após a síntese dos materiais híbridos os autores depositaram filmes finos em substrato de silício por spin-coating e observaram que os materiais apresentam diferentes propriedades hidrofóbicas.

Existem muitos trabalhos publicados na literatura sobre silanização ou derivação de sílica, utilizando diferentes siloxanos como agentes funcionalizadores. A funcionalização da sílica é muito estudada para aplicações em cromatografia como fase estacionária, onde a sílica é utilizada como suporte e sua superfície pode ser modificada, após a funcionalização, com antibióticos, moléculas apolares, proteínas e polissacarídeos [69].

A modificação da superfície das nanopartículas de sílica é realizada por intermédio de agentes funcionalizadores, os siloxanos. A Figura 5 ilustra um esquema da reação de funcionalização da sílica. Um reagente muito utilizado neste tipo de síntese é metacrilóxi-propil-trimetóxisilano (MPS), devido a sua facilidade de realizar reações de hidrólise e condensação com os grupos hidroxilas da sílica, também chamados de grupos silanóis. O produto da reação é uma nanopartícula de sílica com a superfície modificada, como ilustra a Figura 5 [70].



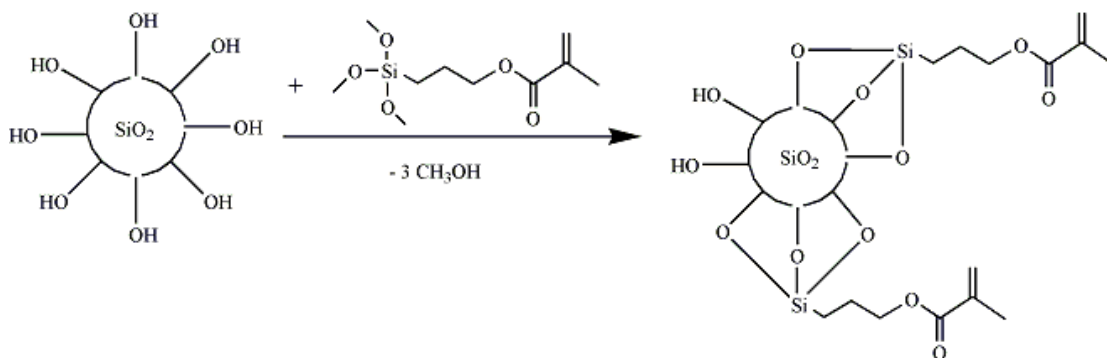
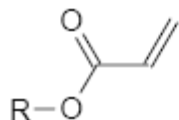


Figura 5: Ilustração esquemática da funcionalização de nanopartículas de sílica.

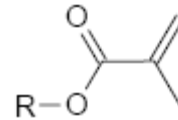
Baumer *et al* mostraram que através da reação entre nanopartículas de óxidos e metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS), ocorre a formação de material híbrido. Este trabalho mostra a funcionalização de duas nanopartículas,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , através de refluxo em acetona por 2 horas, em meio ácido. Após o refluxo as nanopartículas funcionalizadas foram secas em estufa a vácuo e caracterizadas por espectroscopia na região de infravermelho. Os espectros no infravermelho ilustram que as vibrações referentes aos grupos metoxi, observadas no espectro do MPS, não estão presentes no espectro das nanopartículas funcionalizadas, caracterizando a formação de ligação entre as nanopartículas e siloxano. Além disso, comparando-se os espectros das nanopartículas antes e depois da funcionalização observa-se a ausência das vibrações referentes aos grupos silanóis no espectro dos materiais funcionalizados [69].

O produto da reação entre uma nanopartícula de um óxido e um siloxano pode reagir com outros monômeros gerando um polímero híbrido foto-curável. O metacriloxipropiltrimetoxissilano possui um grupo acrilato que pode reagir com outros monômeros gerando um polímero foto-curável. A Figura 6 ilustra a representação de um grupo acrilato e metacrilato. A reação entre nanopartículas de sílica funcionalizadas com metacriloxipropiltrimetoxissilano com um outro monômero que possui um grupo acrilato foi usada para preparar filmes espessos transparentes. O polímero produzido entre esta reação foi aplicado na forma de filme por *doctor-blade* em substratos poliméricos e observou-

se um aumento da resistência a risco em relação aos substratos sem o filme [70].



Grupo Acrilato



Grupo Metacrilato

Figura 6: Representação dos grupos acrilato e metacrilato.

As propriedades reológicas destas nanodispersões de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com superfície modificada por siloxanos são muito diferentes das nanopartículas sem o tratamento superficial. As nanopartículas possuem uma elevada tendência a agregar e com isso nanodispersões com 5 % em massa destes materiais possuem elevada viscosidade o que dificulta sua manipulação, principalmente para a aplicação de filmes finos. Após a modificação da superfície de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  com siloxanos é possível dispersar até 35 % em massa deste material em resina acrílica com viscosidade ideal para aplicação de filmes [71].

As nanopartículas com a superfície funcionalizada podem ser adicionadas em adesivos para melhorar as propriedades físicas dos materiais poliméricos. Nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  com tamanho médio de partícula de 20 nm foram funcionalizadas com agentes siloxanos, como descrito acima [69]. Foram adicionadas 30 % em massa de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , separadamente, a resinas adesivas epóxi e estas foram curadas termicamente a 160 °C. Os nanocompósitos apresentaram uma temperatura de transição vítrea de 20K a mais que a resina epóxi sem as nanopartículas, além de aumento na dureza do material [72,73].

Nanocompósitos de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  foram funcionalizados utilizando o aminopropiltriétoxisilano (APS) e depois foram caracterizados quanto a morfologia por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por espectroscopia na região do infravermelho. Em seguida, o material

funcionalizado foi disperso em uma resina de PVC e as propriedades bactericidas foram estudadas. Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho ilustram que o material híbrido  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  apresentou uma absorção  $930 \text{ cm}^{-1}$  referente a ligação Si-O-Ti, comprovando a formação do material. As análises da morfologia mostraram que as partículas funcionalizadas com APS ficam mais dispersas, não sofrendo processo de aglomeração. Os testes bactericidas realizados em amostras de PVC mostraram que funcionalização não deteriorou as propriedades bactericidas da prata [74].

Os trabalhos apresentados acima ilustram a modificação da superfície de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , em que no início da reação os óxidos se encontram na forma de pó, entretanto, reações de funcionalização podem ser realizadas em nanopartículas já dispersas em solventes. A funcionalização de nanodispersões de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  (ATO) com MPS foi estudada e observou-se uma mono cobertura de siloxano sobre as nanopartículas. Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho e RMN mostraram que a cinética da reação de formação da nanopartícula recoberta depende da condensação que ocorre entre o siloxano, MPS [75].

Compósitos de cerâmica/metal foram funcionalizados e depois aplicados em fibras de tecidos para proporcionar o efeito antimicrobiano. Nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  foram agitadas com uma solução de nitrato de prata por 4 horas a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após a suspensão ter sido seca em estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , as nanopartículas do compósito  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  foram dispersas em água destilada e adicionou-se aminopropiltriétoxisilano (APS), em seguida a suspensão foi agitada por 1 hora e aquecida a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . O material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  foi aplicado nas fibras de tecidos por imersão a temperatura ambiente. As fibras apresentaram propriedade bactericida contra as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* [76].

A funcionalização pode ocorrer logo após a formação das nanopartículas. Neste tipo de síntese os materiais são sintetizados por via química e posteriormente a formação das partículas, ocorre a

funcionalização. Para este tipo de síntese o método sol-gel é bastante utilizado, pois promove a formação de nanopartículas que ficam dispersas em um solvente, geralmente orgânico.

Liu *et al* [77] sintetizaram um compósito de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  por via química, hidrolisando o tetra-etil-orto silicato (TEOS) e em seguida foi adicionada uma solução de nitrato de prata. Esta suspensão foi deixada em refluxo por 24 h a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Após a formação do compósito este material foi funcionalizado com siloxano que possuía na parte orgânica da molécula um grupo aldeído. Depois da formação deste híbrido o material foi submetido a uma nova reação com nucleotídeos originando um material que pode ser utilizado para identificação de DNA.

A metodologia de funcionalização utilizando siloxanos apresenta uma grande versatilidade. Modificações superficiais podem alterar completamente as características das superfícies das cerâmicas, metais e dos compósitos possibilitando que estes materiais sejam submetidos em condições que antes não era possível. Além disso, com a superfície modificada é possível conferir novas funcionalidades às nanopartículas.

### **1.3. Aplicações tecnológicas**

As reações de síntese e funcionalização de nanomateriais têm muitas aplicações tecnológicas, principalmente quando por intermédio da funcionalização é atribuída novas funcionalidades aos materiais.

As nanopartículas de óxidos metálicos,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  e os compósitos cerâmica/metal ( $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ ) apresentam muitas aplicações tecnológicas, como sensor, materiais para energia limpa, catalisadores, filtros de ultra-violeta, ópticas, cargas para polímeros, materiais biocidas e pigmentos. Essas e outras propriedades destes materiais podem ser exploradas, agregando funcionalidades diferentes para estes materiais, por intermédio de reações de modificação de superfícies.

Um exemplo é a modificação da superfície de nanopartículas de alumina utilizando o metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS). Após esta reação a nanopartícula passa a ter a funcionalidade de um grupo acrilato. Isso permite que as nanopartículas de alumina sejam dispersas em uma resina acrílica para melhorar a performance mecânica da resina sem alterar as propriedades ópticas, como a transparência. Além disso, com a nova resina é possível aplicar filmes espessos, por *doctor blade* e promover a cura do filme com luz ultravioleta, pois estas resinas são fotocuráveis [75-80].

Os siloxanos são muito utilizados para conferir funcionalidades a partículas de  $\text{SiO}_2$  que são utilizadas em colunas cromatográficas. Como os siloxanos possuem uma das 4 ligações grupos orgânicos, geralmente possibilitam que sejam realizadas outras reações, os químicos orgânicos exploram bastante este tipo de reação para conferir uma funcionalidade diferenciada a colunas de cromatografia [63-67].

Uma das grandes dificuldades tecnológicas em utilizar nanocargas como reforço mecânico, ou para melhorar as propriedades térmicas de polímeros é dispersar de forma homogênea estas nanopartículas na matriz polimérica. Os agentes funcionalizadores a base de siloxano conseguem ter uma excelente performance para resolver este problema, sem acrescentar elevados custos ao produto.

Um exemplo disto é para conferir as propriedades bactericida e fungicida proveniente de metais como, Au, Cu, Zn e Ag ou de compósitos como  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  e  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , para polímeros é fundamental o uso de siloxanos. Estes siloxanos conseguem que estes materiais fiquem compatibilizados e dispersos de forma homogênea nos polímeros, garantindo que todas as partes destes tenham a propriedade bactericida [74,75].

O estudo e uso de materiais inorgânicos como biocidas tem crescido muito nos últimos anos. Estes materiais inorgânicos, principalmente a prata e seus compósitos com cerâmica, são muito eficientes contra diversos tipos de bactérias e fungos, seguros e tem baixa toxicidade. Além disso, o grande diferencial destes biocidas inorgânicos é que as bactérias e fungos não criam resistência ao

princípio ativo, pois o mecanismo de eliminação das bactérias pela prata é físico-químico. Porém, a maioria dos usos de agentes bactericidas e fungicidas são em matrizes orgânicas, onde nem sempre estes materiais inorgânicos tem boa compatibilidade.

Utilizando os siloxanos como agentes funcionalizadores pode-se trabalhar a superfícies dos nanocompósitos de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  e  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  para serem dispersos em qualquer tipo de polímero. Neste caso é necessário escolher um siloxano que tenha uma terminação orgânica que permita novas reações ou um siloxano que já possua a terminação orgânica compatível com o polímero em que o material híbrido será incorporado.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa e desenvolvimento visa estudar a funcionalização de cerâmicas nanoestruturadas e sintetizar cerâmicas e compósitos nanoestruturadas funcionalizadas com propriedades específicas. O projeto tem os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a metodologia de funcionalização de partículas utilizando nanopartículas comerciais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ ;
- Sintetizar pelo método sol-gel, funcionalizar e caracterizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ ;
- Depositar filmes nanoestruturados dos materiais funcionalizados e caracterizar as propriedades bactericida e fotocatalíticas;
- Avaliar a propriedade bactericida do compósito de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  quando incorporado em polipropileno;

### 3. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas etapas: (i) estudo do procedimento para funcionalização de nanopartículas cerâmicas comerciais; (ii) síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  e funcionalização dos materiais em uma única reação.

#### 3.1 – Funcionalização de $\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2$ nanoestruturadas comerciais

Nanopartículas comerciais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  foram utilizadas para o estudo da reação de funcionalização de cerâmicas nanoestruturadas. A Tabela 1 ilustra as características físico-químicas das nanopartículas estudada.

Tabela 1: Características físico-químicas das nanopartículas comerciais fornecidas pelos fabricantes.

<b>Material</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Área Superficial (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Tamanho médio de partícula (nm)</b>
$\text{TiO}_2$	Evonik	51,93	25
$\text{SiO}_2$	Evonik	144,78	40

Para a reação de funcionalização todo sistema (vidraria e instrumentos) devem estar devidamente secos. Para isso, toda vidraria utilizada foi deixada em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas e as nanopartículas cerâmicas foram previamente tratadas conforme procedimento descrito a seguir.

Inicialmente pesou-se 500 mg de sílica e adicionou-se em um balão de fundo redondo. Em seguida, o balão foi deixado por 24 horas a  $60^\circ\text{C}$  em estufa a vácuo, para a desidratação das nanopartículas de sílica, ou seja, para remoção das moléculas de água ligadas aos grupos hidroxila da sílica por ligações de hidrogênio. A Figura 7 ilustra

a reação de desidratação da sílica e a formação dos grupos silanóis na superfície do material.

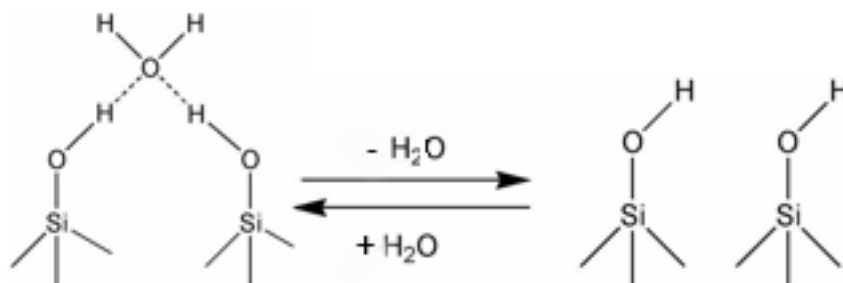


Figura 7: Ilustração da reação de desidratação da sílica.

Após o tratamento da sílica, para formação dos grupos silanóis livres, o balão foi retirado da estufa e acoplado ao sistema de refluxo. A linha de nitrogênio foi conectada e ligada. A Figura 8 ilustra o sistema utilizado para a reação de funcionalização da sílica.

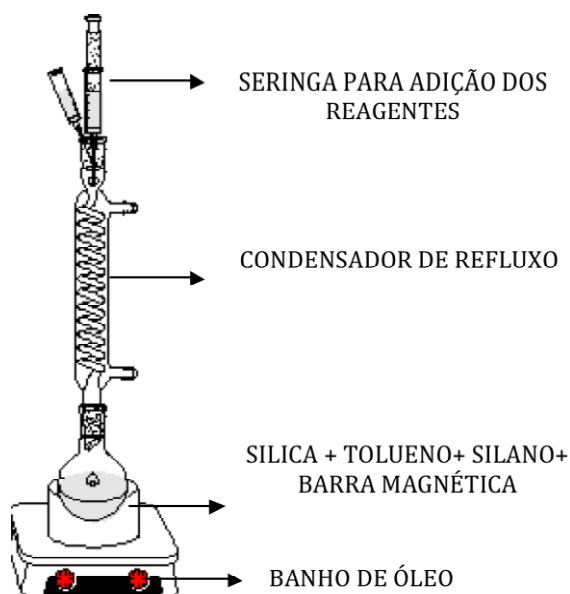


Figura 8: Sistema de refluxo para funcionalização da sílica.

Posteriormente, adicionou-se o tolueno pela seringa de adição de reagente e em seguida, sob agitação constante, o respectivo siloxano na proporção de 3 mols de sílica para 1 mol do siloxano [33]. O



siloxano utilizado para a reação de funcionalização das nanopartículas foi o 3-aminopropil trietoxisilano (APS). Após adição dos reagentes, foi ligado aquecimento e a temperatura foi estabilizada em 80°C. O sistema foi mantido sob refluxo por 3 horas. Após este período o sistema foi resfriado e a sílica funcionalizada foi filtrada e lavada com metanol/água (1:1). A sílica foi armazenada em frasco de vidro e colocada em dessecador na presença de pentóxido de fósforo.

Após a reação as nanopartículas funcionalizadas foram caracterizadas por análise elementar (CHN), para determinação do teor de carbono e por espectroscopia na região do infravermelho, para a determinação qualitativa da formação do material híbrido das nanopartículas. A análise de CHN é importante para determinar a quantidade de carbono na amostra funcionalizada, ou seja, se após a reação com o siloxano a partícula apresentar uma porcentagem de carbono maior que inicial é um indicativo de a reação de funcionalização ocorreu.

Para funcionalizar as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  toda a vidraria foi seca como descrito acima. Além disso, pesou-se 500 mg de titânia e adicionou-se em um balão de fundo redondo. Em seguida, o balão foi deixado por 24 horas a 60 °C em estufa a vácuo, para a desidratação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , ou seja, para remoção das moléculas de água ligadas aos grupos hidroxila da titânia por ligações de hidrogênio. Este procedimento é fundamental para o caso de nanopartículas, pois por possuírem uma elevada área superficial absorvem muita água.

Posteriormente foi realizado o mesmo procedimento apresentado acima, com a adição do solvente (tolueno) e do siloxano (APS) nas mesmas proporções utilizadas para a sílica.

### **3.2 – Síntese e funcionalização de $\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}$**

Para obter as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi utilizado o método de síntese sol-gel. Foi realizada a síntese da titânia com o objetivo de obter nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sem mistura de fase e preferencialmente

na fase anatase, onde sua aplicação tecnológica é muito grande. Além do  $\text{TiO}_2$  cristalino foram sintetizados materiais compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .

Os reagentes utilizados nas sínteses dos materiais estão listados na Tabela 2:

Tabela 2: Reagentes utilizados para a síntese do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .

<b>Reagente</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Pureza (%)</b>
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	Synth	99,5
Nitrato de Prata	$\text{AgNO}_3$	Synth	99,9
Tolueno	$\text{C}_7\text{H}_8$	Synth	99,9
Tetraisopropóxido de titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Alfa Aesar	97,0*
3-aminopropil trietoxissilano (APS)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	Gelest	98,0

\* 3 % de álcool isopropílico;

Para sintetizar as nanopartículas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  utilizou-se tolueno anidro acidificado com HCl concentrado até o pH 2. A acidificação do meio é fundamental para o controle da hidrólise do isopropóxido de titânio e formação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Em seguida, foi adicionado 2,7 mL de tetraisopropóxido de titânio sob agitação constante. Para promover a hidrósile do alcóxido foram adicionados 82 mL de água mili-Q (proporção de 1:500 Ti/água) e a mistura reacional foi colocada sob refluxo a  $80^\circ\text{C}$ . A fim de avaliar o tempo de cristalização na fase anatase das nanopartículas foram coletadas e secas, amostras de 10 mL nos tempos de 1h, 2hs, 4hs, 24hs e 48hs. Para determinar o tempo em que a partículas se cristalizam na fase anatase foram realizadas caracterizações por difração de raios X.

Para sintetizar o compósito de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  o procedimento foi semelhante ao descrito acima. O isopropóxido de titânio foi dissolvido em tolueno acidificado sob agitação. Em paralelo foi dissolvido 0,1% em mol de nitrato de prata em 82 mL de água mili-Q. Gota a gota esta

solução foi adicionada a solução com isopropóxido de titânio e manteve-se sob agitação e aquecimento a 80 °C por 1 hora.

Para realizar a reação de funcionalização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag durante o processo de síntese das mesma o siloxano foi adicionado. Para a funcionalização da titânia o siloxano foi adicionado após a adição do isopropóxido de titânio. O siloxano utilizado foi o 3-aminopropil trietoxisilano (APS), que foi adicionado na proporção de 3 mol de metal para 1 mol de siloxano. Após a adição do APS a solução foi mantida em aquecimento a 80 °C por 1 hora em refluxo. No caso do compósito de TiO<sub>2</sub>/Ag o procedimento foi o mesmo e o APS foi adicionado após a solução de nitrato de prata.

### 3.3 – Síntese e funcionalização de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag

A sílica foi sintetizada utilizando o método sol-gel, promovendo a hidrólise de um precursor de silício. Para a síntese e funcionalização do SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag foram utilizados os seguintes reagentes de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese do SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	Synth	99,5
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Synth	99,9
Nitrato de Prata	AgNO <sub>3</sub>	Synth	99,9
3-aminopropil trietoxisilano (APS)	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Gelest	98,0
Tetra etil orto silicato (TEOS)	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	99,0

Para sintetizar a SiO<sub>2</sub> foi utilizado 50 mL de etanol absoluto acidificado com ácido nítrico concentrado. Nesta solução adicionou-se 4,1 mL de TEOS sob agitação constante a 80 °C. Em seguida, foi

adicionada a água mili-Q na proporção de 1:500 Metal/H<sub>2</sub>O. Esta solução foi agitada por 1 hora e posteriormente caracterizada.

A síntese do compósito de SiO<sub>2</sub>/Ag foi realizada utilizando o mesmo procedimento descrito acima e após a adição do TEOS na solução etanólica foi adicionada 0,1 mol de nitrato de prata dissolvido em água mili-Q. Em seguida, a solução foi agitada por uma hora sob aquecimento a 80 °C.

Para obter as partículas funcionalizadas de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag com 3-aminopropil trietoxisilano (APS) foi realizada o mesmo procedimento descrito acima e o APS foi adicionado na reação a proporção 3 mol de metal para 1 mol de siloxano sob agitação. A reação permaneceu sob agitação e refluxo por 1 hora a 80 °C.

### **3.4 - Aplicação de filmes bactericidas**

Para obter os filmes nanoestruturados bactericidas foi sintetizadas 100 mL de resina SiO<sub>2</sub>/Ag/APS, hidrolisando o TEOS em solução acidificada de etanol. Em seguida, adicionou 0,1% de nitrato de prata e o APS na proporção de 1 mol de siloxano para 3 mols de metal. A solução ficou sob agitação a 80 °C por 1 hora.

Após a obtenção de uma resina de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS foram aplicados filmes finos deste material, por intermédio da técnica *dip-coating*. Esta técnica consiste em um motor, que ao movimentar a alavanca em que está fixado o vidro, permite imergir e retirar o mesmo da solução onde estão os materiais nanométricos. A velocidade de retirada é controlada e constante. Na Figura 9 está esquematizada a aplicação de filmes pela técnica de *dip-coating*.

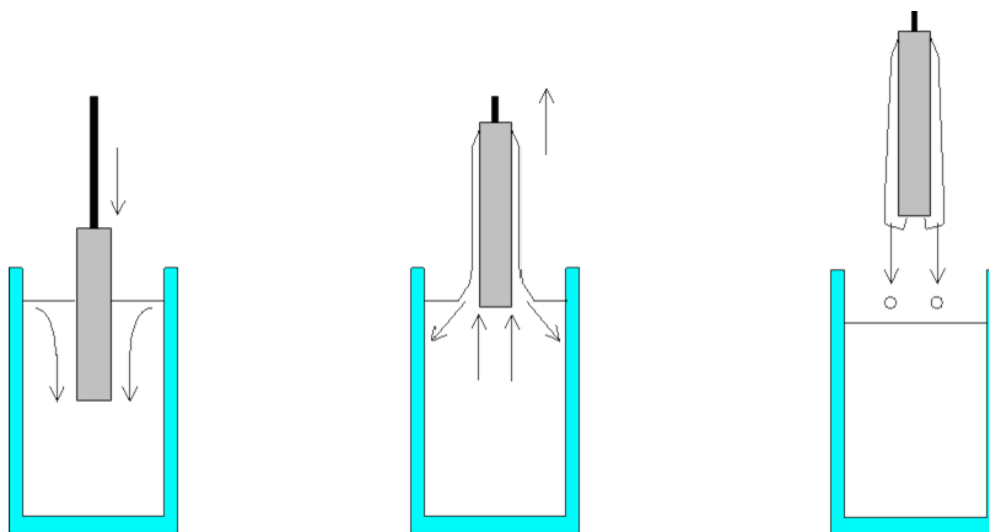


Figura 9: Esquema de aplicação de filmes pela técnica *Dip Coating*.

Para estes testes foram utilizados vidros de borosilicatos comerciais, onde nestes foi aplicada a resina de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  em metade do vidro para comparação.

Os filmes nanoestruturados foram obtidos por dip coating, onde utilizou-se a velocidade de retirada do substrato da resina de 10 cm/min. Após a deposição os filmes foram tratados termicamente a 150 °C em forno mufla, por 2 horas.

### 3.5 Aplicação de filmes self-clean

Para obter os filmes nanoestruturados self-clean foi sintetizadas 100 mL de resina  $\text{TiO}_2/\text{APS}$ , hidrolisando o isopropóxido de titânio em solução acidificada de tolueno. Em seguida, adicionou o APS na proporção de 1 mol de siloxano para 3 mols de metal. A solução ficou sob agitação a 80 °C por 1 hora. O material formado nesta reação é o  $\text{TiO}_2/\text{APS}$ , sendo que a titânia encontra-se pura na sua fase cristalina anatase.

Após a obtenção de uma resina de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  foram aplicados filmes finos deste material, por intermédio da técnica *dip-coating*. Foram obtidos filmes finos nanoestruturados de anatase com APS em

1, 2 e 4 camadas. Os filmes foram depositados por *dip-coating* e posteriormente submetidos a tratamento térmico em forno a 150 °C, por 2 horas.

### **3.6 Incorporação de nanocargas em polímeros**

Para estudar a incorporação das partículas sintetizadas em polímeros foi escolhido o sistema de SiO<sub>2</sub>/Ag com a superfície modificada com APS. Este sistema foi escolhido, pois a sílica é um produto bastante utilizado como aditivo micrométrico em polímeros e existem poucos bactericidas inorgânicos que podem ser utilizados em polímeros [74].

Para realizar a incorporação das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>/Ag e SiO<sub>2</sub>/Ag/APS em polímeros foi preparado um masterbatch com as partículas. Neste processo as partículas de SiO<sub>2</sub>/Ag e SiO<sub>2</sub>/Ag/APS foram incorporadas no polímero utilizando uma extrusora dupla rosca, onde é adicionado o polímero e as partículas nanométricas. Neste processo é gerado um masterbatch que depois será adicionado em um processo de injeção para geração do polímero com a carga nanométrica.

Para realizar os testes de incorporação foram preparados dois masterbatch, sendo um com nanopartículas de SiO<sub>2</sub>/Ag e outro com nanopartículas de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS.

Para incorporação das partículas foram preparados masterbatches com 1% em massa de partículas nanométricas. Após a preparação do masterbatch foram injetadas placas de 2,5 x 2,5 cm com a diluição de 1 % de masterbatch para 99 % de PP. A concentração de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>/Ag e SiO<sub>2</sub>/Ag/APS nas placas é de aproximadamente 100 ppm (0,01%).

### **3.7 Caracterização**

#### **3.7.1 Difração de Raios X (DRX)**

Foram realizados ensaios de difração de raios-X para os materiais sintetizados. As medidas foram utilizadas para acompanhar a formação e a evolução das fases cristalinas, com variação em  $2\theta$  de 5 a  $75^\circ$ . Esta técnica fornece informações sobre a estrutura cristalina da amostra.

Os dados de difração de raios-X foram obtidos utilizando um equipamento Rigaku modelo DMax2500PC. As análises foram feitas com tensão de 40kV e corrente de filamento de 150 mA, no qual os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com a ficha JCPDS-ICDD (Joint committee on powder diffraction standards - international center for diffraction data).

#### **3.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Foi realizada espectroscopia na região do infravermelho para os pós cristalinos antes e após a funcionalização. As análises foram realizadas na região espectral de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , em um espectrômetro FT-IR, da marca Bruker, modelo EQUINOX 55, com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  com 60 varreduras. Para isso, foram confeccionadas pastilhas com 100mg de KBr e 1mg de cada amostra.

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho foi fundamental para avaliar se a funcionalização das nanopartículas ocorreu. O siloxano utilizado, APS possui uma absorção característica e bem definida na região de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ . Esta absorção permite identificar que as nanopartículas e nanocompósitos foram funcionalizados.

### **3.7.3 Análise elementar de Carbono**

Esta técnica foi empregada para determinar a porcentagem de carbono que se ligou na superfície das amostras dos nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  antes e depois da funcionalização. O equipamento utilizado foi Fions EA 1108 CHNS-O. Para realizar estas medidas as amostras foram lavadas com o solvente da reação para eliminar excesso do siloxano. Após a lavagem as amostras foram secas em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . As análises de determinação de carbono foram realizadas em triplicata para cada amostra.

### **3.7.4 Análise de área superficial específica (BET)**

Medidas da área superficial dos sólidos foram efetuadas em um equipamento modelo ASAP 2000, Micromeritics, seguindo o modelo proposto por BET (Brunauer, Emmett e Teller). O método de BET considera o volume de gás  $\text{N}_2$  adsorvido na superfície dos sólidos por interações físicas, à baixa temperatura e pressão. Este método foi fundamental para entender como a superfície das nanopartículas permaneceram após a funcionalização.

### **3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Foram realizadas medidas microscopia eletrônica de varredura com emissão de elétrons por campo magnético. Foram utilizados dois equipamentos o MEV-FEG Zeiss Supra 35 e o MEV-FEG XL30 (FEG Philips) acoplado com espectroscopia de dispersão de energia (EDS) instalado no DEMA-UFSCar.



### 3.7.6 Espectroscopia na região do UV-vísivel (UV-vis)

Para as análises de espectroscopia na região do UV-Visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G, no modo de reflectância. Utilizou-se um comprimento de onda na região entre 300 a 800 nanômetros. Esta técnica foi utilizada para determinar a transparência dos filmes finos nanoestruturados.

### 3.7.7 Avaliação da eficiência bactericida

Para avaliar a eficiência antimicrobiana dos filmes nanoestruturados de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  foram realizados ensaios microbiológicos. Para isso foram depositados filmes nanoestruturados de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  sobre os dois lados de peças quadradas de vidro de 2,5 cm de lateral (lâminas de vidro para microscopia cortadas de 1,1mm de espessura). Tais peças, juntamente com peças de vidro controle (lâminas de vidro para microscopia cortadas de 1,1mm de espessura - sem filme de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ ), foram colocadas sobre placas de Petri estéreis com uma camada da mistura ágar/bactéria (*Serratia marcescens*) e cobertas com outra camada da mesma mistura. O microrganismo utilizado, *Serratia marcescens*, é uma bactéria Gram negativa que possui cloração rosa, devido a um pigmento que possui, que facilita a observação de seu crescimento nos testes realizados.

O meio de cultura utilizado para os ensaios foi o agar Nutriente. É um meio que permite bom crescimento de várias bactérias como, por exemplo, *Escherichia coli* e *Serratia marcescens*. A composição do meio de cultura são fornecidos na Tabela 4.

Tabela 4: Composição do meio de cultura utilizado para ensaio bactericida.

Reagentes	Quantidade
Extrato de carne	3,0 gramas
Peptona	5,0 gramas
Ágar	15,0 gramas
Água destilada	1,0 Litro

Para preparar o meio de cultura os componentes sólidos do meio (com exceção do ágar) foram pesados e diluídos em água destilada. O pH do meio líquido foi corrigido com soluções fracas de ácido e base, quando necessário. O ágar foi posteriormente adicionado ao meio líquido. Então, o meio foi aquecido, para a dissolução do ágar, e volumes de 10mL foram distribuídos em tubos de ensaio previamente esterilizados em autoclave a 121°C por 15 minutos.

Em tubos de ensaio estéreis foi adicionado 100 µL da bactéria *Serratia marcescens* e 10 mL ágar e a mistura foi homogeneizada e colocada em placas de Petri estéreis.

Com o auxílio de uma pinça flambada, observando as técnicas assépticas, uma peça com o filme de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS foi posicionada na superfície do ágar. Ao lado dessa peça, da mesma maneira, foi também posicionada uma peça de vidro controle (sem camada de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS). Por fim, um outro tubo com 10mL da mistura ágar nutritivo fundido/bactéria foi vertido sobre a placa montada. Após o endurecimento do ágar, a placa de Petri assim montada foi incubada para o crescimento bacteriano.

As placas montadas foram incubadas destampadas em estufa, com a superfície do ágar a 30°C por 24-48 horas. Após a incubação das placas de Petri, foi verificado o crescimento bacteriano na região das peças.

Após a incubação, as placas foram observadas em lupa sob iluminação. Nas regiões onde as peças (com filme de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS e amostra controle, sem o filme SiO<sub>2</sub>/Ag/APS) foram colocadas o

crescimento bacteriano foi comparado quanto à redução no número de colônias, tamanho e pigmentação. Tais reduções, quando ocorreram, foram consideradas indicadoras de que as bactérias foram afetadas pelos tratamentos das peças às quais foram expostas.

Para a comprovação quantitativa da eficiência bactericida dos coating nanoestruturados de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ , foram realizados testes nos vidros com base a norma japonesa “JIS Z 2801”[81].

Essa norma tem com metodologia testar o material usando duas bactérias, a *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Essas bactérias são de grande conhecimento científico e também se sabe o poder devastador destas quando um ser humano é infectado por estes microorganismos. Nesta norma as amostras com e sem o filme nanoestruturado de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  são contaminadas com as bactérias e após 24 horas de contato é realizada uma contagem de bactérias na superfície da placa e mediada redução bacteriana.

### **3.7.8 Determinação das propriedades self-clean**

Para determinar as propriedades self-clean dos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  foi utilizado uma metodologia de acompanhamento da degradação de um produto orgânico por espectroscopia em placas de vidro com e sem o filme de anatase.

Os testes de degradação do corante orgânico (Rodamina B) foram realizados como método indireto de avaliação do potencial de degradação e eliminação de material orgânico na superfícies do filme [83].

A degradação do corante na presença do filme se deve ao processo de fotodegradação, ou seja, degradação do corante pela ação da luz. O  $\text{TiO}_2$  em sua fase anatase quando excitado com luz solar ou luz artificial promove elétrons da banda de valência para banda de condução, gerando buracos na banda de valência. Estes buracos com potencial positivo em contatos com moléculas de água geram o radical  $\text{OH}^\cdot$  que oxida a matéria orgânica [82,83].

Na Figura 10, pode-se observar a estrutura molecular do corante Rodamina B.

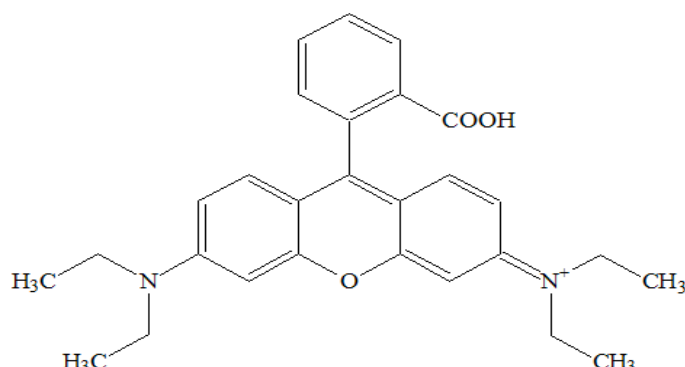


Figura 10: Estrutura molecular da Rodamina B (RhB).

Para o teste de degradação foi preparada uma solução estoque de Rodamina B em um balão volumétrico de 100 ml, onde foi dissolvida em água destilada a massa de 0,01g de rodamina B, obtendo-se assim uma concentração de  $10^{-2}$  g/100ml de Rodamina B.

Para preparar a solução que foi utilizada para realizar os testes de degradação, em um balão de 500 ml, foi diluída em água destilada uma alíquota de 5 ml da solução estoque de rodamina B, obtendo-se assim uma concentração de  $10^{-4}$  g/100ml.

Para a realização do experimento de degradação de Rodamina B foi montado um sistema que está ilustrado na Figura 11.

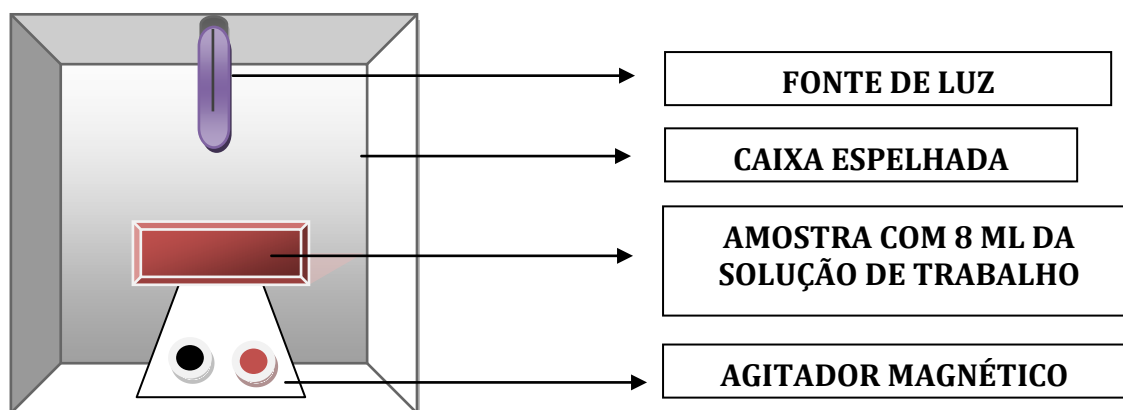


Figura 11: Esquema utilizado para iluminação das amostra e realização do experimento.

Previamente ao início da degradação da rodamina B por parte dos vidros depositados com filme nanoestruturado de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$ , foi realizado um teste de referência com o substrato de vidro sem filme, onde a quantidade de 8 ml da solução de trabalho foi submetida a uma exposição à luz por 120 minutos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Caracterização de cerâmicas comerciais nanoestruturadas funcionalizadas

#### 4.1.1 – SiO<sub>2</sub>

As nanopartículas comerciais de sílica foram caracterizadas por análise elementar para determinar a quantidade de carbono nos materiais estudados antes e após serem submetidos à reação de funcionalização.

A Tabela 5 ilustra os valores de porcentagem de carbono e a área superficial para a SiO<sub>2</sub> antes e após o tratamento com o siloxano. A SiO<sub>2</sub> antes do tratamento com APS possuía uma porcentagem de carbono de 0,71 %, referente ao processo de fabricação.

Tabela 5: Área superficial e % de carbono da SiO<sub>2</sub> antes e após a reação de funcionalização.

<b>Amostra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>% de Carbono</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	144,78	0,71
<b>SiO<sub>2</sub> / APS</b>	140,20	2,62

Após a reação de funcionalização com o APS a SiO<sub>2</sub> modificada apresentou uma porcentagem de carbono de 1,91 % a mais que a SiO<sub>2</sub> sem tratamento, indicando que a superfície da sílica foi modificada pelo siloxano. A área superficial da SiO<sub>2</sub> após o funcionalização manteve-se praticamente inalterada, sugerindo que não há agregação relevante das nanopartículas durante a reação de funcionalização.

Os valores obtidos na análise elementar são satisfatórios se compararmos com os valores da SiO<sub>2</sub> – Hypersil, uma sílica funcionalizada com APS comercializada para colunas de cromatografia líquida de alta eficiência. A análise elementar da SiO<sub>2</sub> – Hypersil possui

uma porcentagem de carbono de 2,01 % com uma área superficial de 170 m<sup>2</sup>/g [65].

Foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho da SiO<sub>2</sub> antes e após a reação de funcionalização. A Figura 12 ilustra o espectro na região do infravermelho da SiO<sub>2</sub> funcionalizada (SiO<sub>2</sub> / APS) e do siloxano utilizado na reação de funcionalização (APS). Na Figura 12 se observa uma absorção em aproximadamente 800 cm<sup>-1</sup>, referente à ligação Si-O da SiO<sub>2</sub> [69].

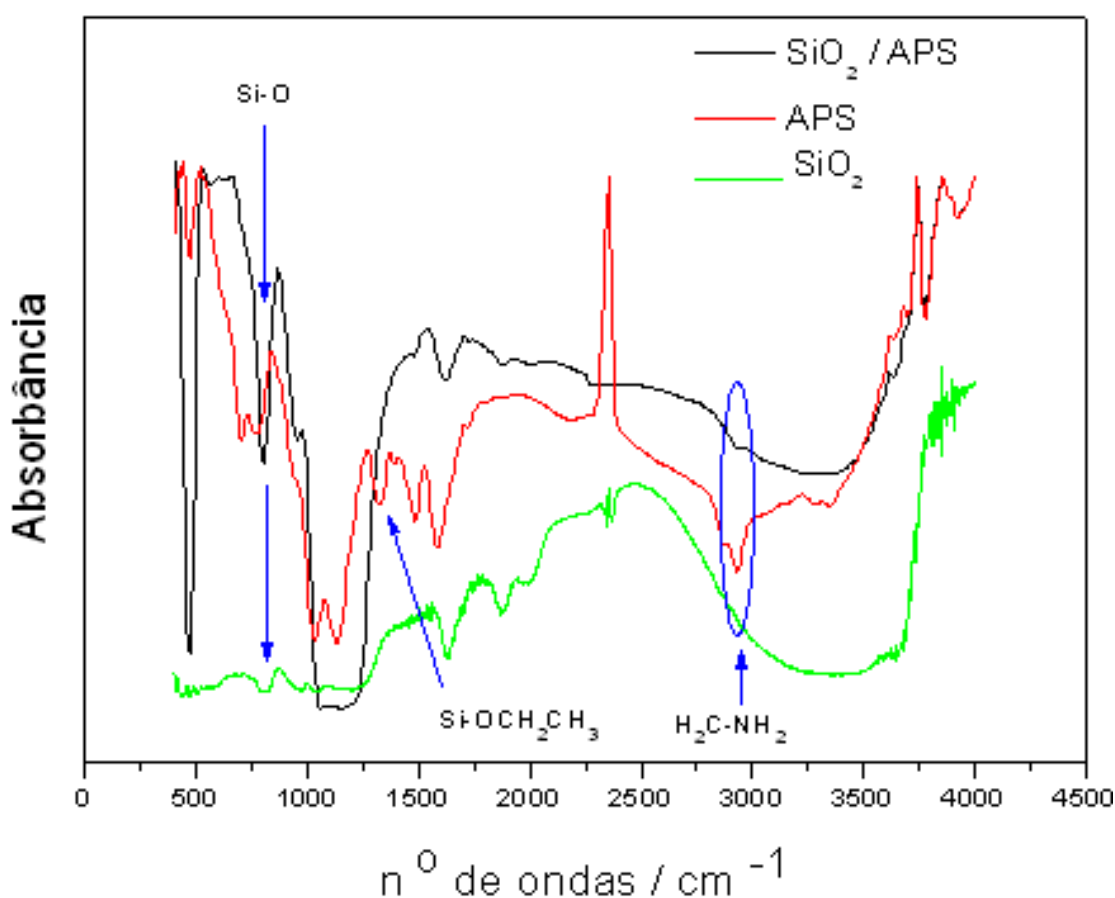


Figura 12: Espectros na região do infravermelho do APS e das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> funcionalizadas com APS.

As bandas que caracterizam o 3-aminopropiltriétoxissilano (APS) são em aproximadamente 1600 e 3000 cm<sup>-1</sup> e são referentes à ligação CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> e em 1000 cm<sup>-1</sup>, referente à ligação Si-CH<sub>2</sub>. Além destas bandas características o APS possui uma banda referente ao grupo etóxi ligado ao silício, o Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, em 1300 cm<sup>-1</sup>. O monitoramento

desta banda é fundamental para o acompanhamento da reação de funcionalização, uma vez que quando a reação acontece, os grupos etóxi do siloxano são eliminados, na forma de etanol e ocorre a formação da ligação entre o oxigênio da partícula com o silício do siloxano, como ilustrado na Figura 5. Portanto, o espectro na região do infravermelho das nanopartículas funcionalizadas não deve apresentar tal banda.

A banda Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> do siloxano tem absorvância em 1300 cm<sup>-1</sup> na região do infravermelho. A Figura 9 ilustra que o APS possui esta banda em 1300 cm<sup>-1</sup> referente à ligação do grupo etóxi com o siloxano, entretanto o material funcionalizado SiO<sub>2</sub> / APS não apresenta esta banda em seu espectro na região do infravermelho.

O resultado de espectroscopia na região do infravermelho da SiO<sub>2</sub> funcionalizada ilustrado na Figura 9 é coerente com os resultados de análise elementar de carbono apresentados na Tabela 4, ou seja, o infravermelho confirmou que a reação de funcionalização ocorreu na superfície das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.

#### 4.1.2 – TiO<sub>2</sub>

As nanopartículas comerciais foram caracterizadas por análise elementar de carbono e BET antes e após a reação de funcionalização com APS. A Tabela 6 ilustra os resultados de porcentagem de carbono e área superficial das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> antes e após a reação de funcionalização. A área superficial das nanopartículas praticamente não se altera, sendo que amostra de TiO<sub>2</sub> funcionalizada apresenta uma área superficial levemente superior em relação à amostra TiO<sub>2</sub> antes da reação.

A porcentagem de carbono determinada por análise elementar da nanopartícula de TiO<sub>2</sub> funcionalizada (TiO<sub>2</sub> / APS) é de 1,35 %, ou seja, 0,65 % maior do que a nanopartícula de TiO<sub>2</sub> sem funcionalizar. Este acréscimo na porcentagem de carbono na amostra TiO<sub>2</sub> é referente à reação de funcionalização, em que ocorre a formação de ligação covalente entre o siloxano e a cerâmica nanoestruturada.



Tabela 6: Área superficial e % de carbono da  $\text{TiO}_2$  antes e após a reação de funcionalização.

<b>Amostra</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math> (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>% de Carbono</b>
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	51,93	0,70
<b><math>\text{TiO}_2</math> / APS</b>	58,61	1,35

A fim de confirmar os resultados de análise elementar das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , após a reação de funcionalização foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 13 ilustra o espectro na região do infravermelho das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  funcionalizadas e do siloxano utilizado na reação o APS.

A Figura 13 ilustra que o espectro na região do infravermelho do APS que apresenta bandas características em aproximadamente 1000, 1300 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  referentes às deformações axiais  $\text{Si-CH}_2$ ,  $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ , respectivamente [74].

O espectro na região do infravermelho das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  funcionalizadas é ilustrado na Figura 13, em que se observa a banda característica do  $\text{TiO}_2$  na região de 650  $\text{cm}^{-1}$ , referente à ligação  $\text{Ti-O}$  [74]. Além disso, o espectro na região do infravermelho do  $\text{TiO}_2$  funcionalizado com APS mostra uma banda na região de 1600  $\text{cm}^{-1}$  característica da ligação  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ , mostrando que ocorreu a ligação entre a nanopartícula com agente siloxano.

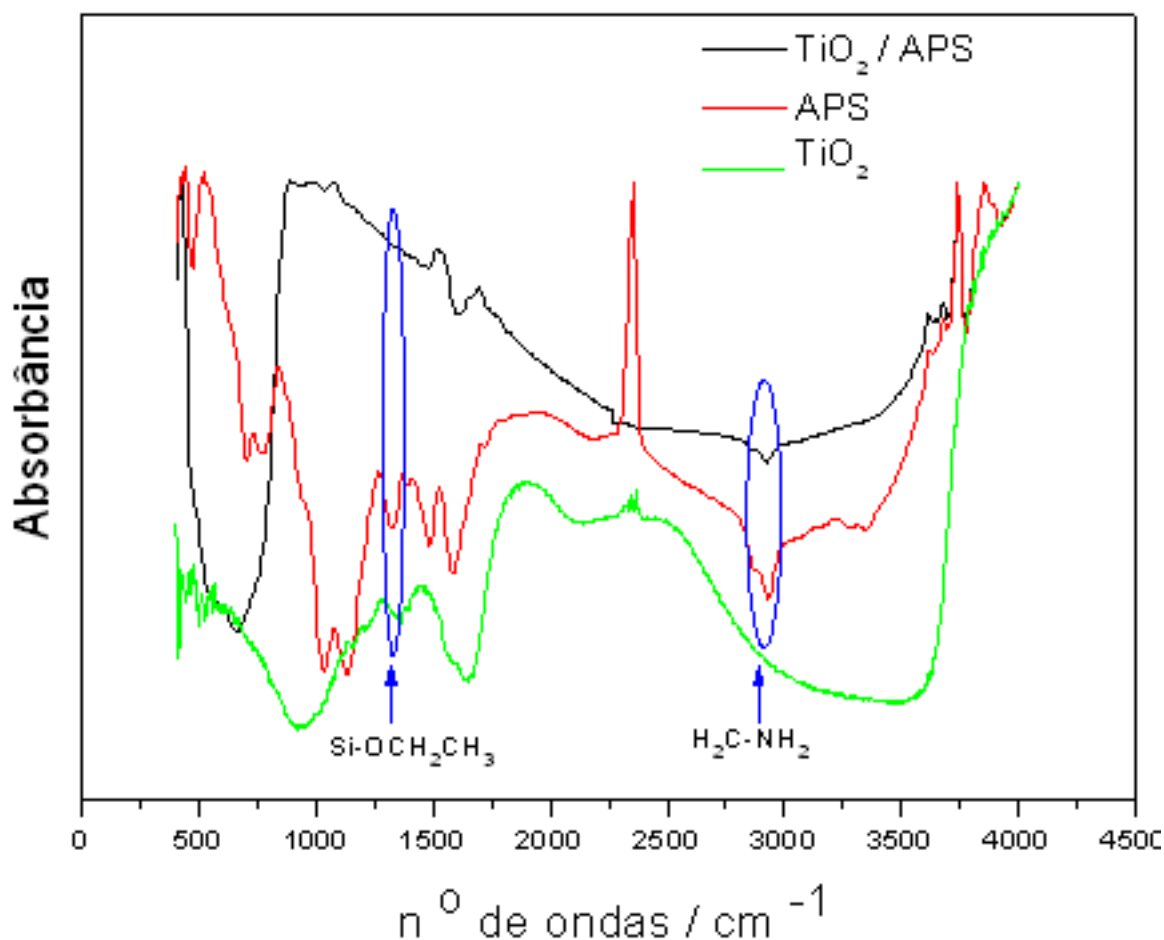


Figura 13: Espectros na região do infravermelho do APS e das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas com APS.

Além da banda referente à ligação CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, no espectro na região do infravermelho das nanopartículas funcionalizadas, é observado o mesmo efeito de eliminação da banda referente aos grupos etóxi ilustrado anteriormente no espectro da SiO<sub>2</sub> funcionalizada. O APS possui o pico em 1300 cm<sup>-1</sup>, referente a ligação Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, o que não é observado no espectro das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas, caracterizando formação de híbrido, TiO<sub>2</sub>-siloxano, obtido por intermédio da reação entre nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e o 3-aminopropil trietoxissilano (APS). Nesta reação ocorre a formação de híbrido TiO<sub>2</sub>-siloxano e os grupos etóxi do APS são eliminados na forma de etanol para ocorrer a ligação entre silício e os oxigênios da nanopartícula.

## 4.2 – Caracterização das cerâmicas nanoestruturadas sintetizadas

### 4.2.1 – SiO<sub>2</sub>

A síntese de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> foi realizada pelo método sol-gel, em que se utilizou o tetra etil orto silicato (TEOS) como precursor de silício. A Figura 14 ilustra o difratograma de raios X da SiO<sub>2</sub>, em que o material apresenta-se amorfo.

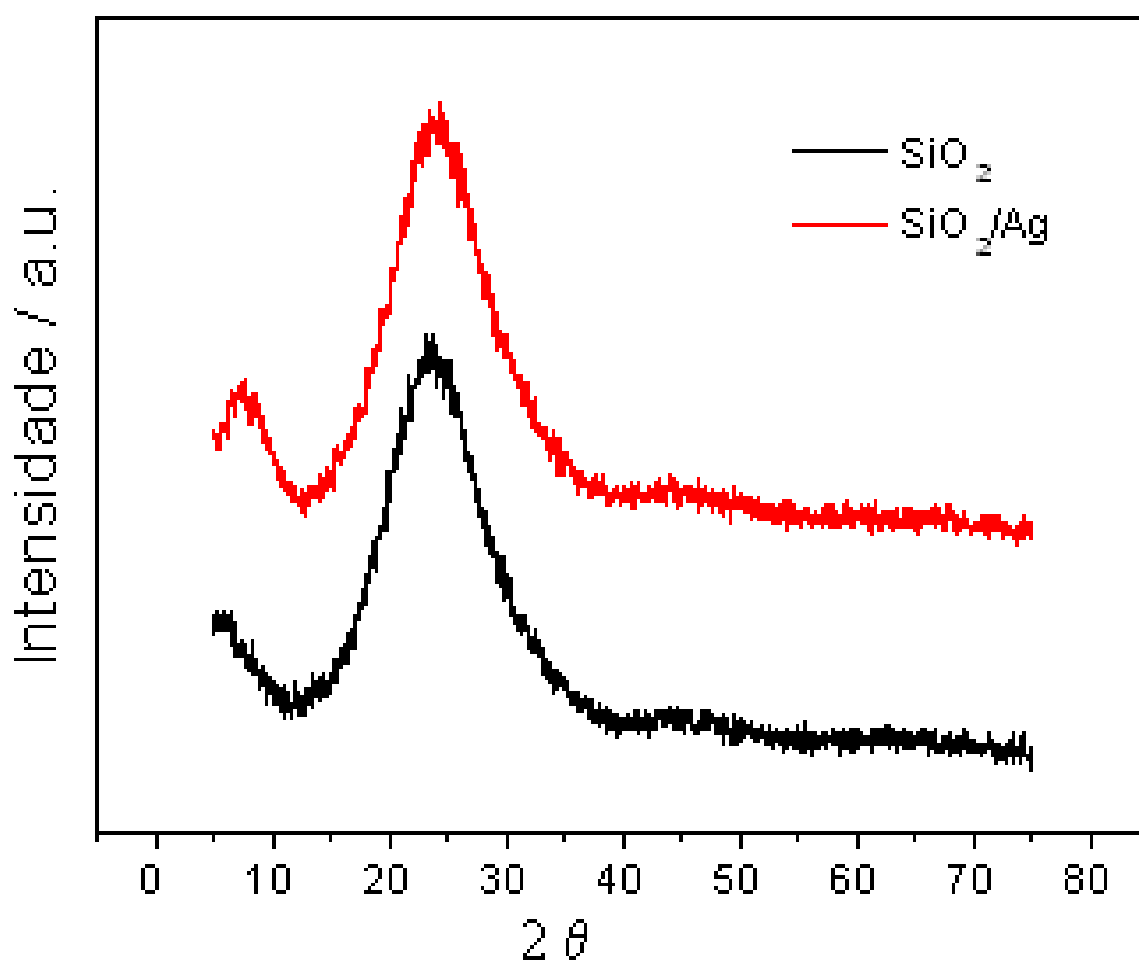


Figura 14: Difrátogramas de raios X do SiO<sub>2</sub> e do nanocompósito SiO<sub>2</sub>/Ag sintetizados pelo método sol-gel.

Este pico de difração alargado apresentado na Figura 14 se deve a uma desordem estrutural a longa distância do SiO<sub>2</sub>, ou seja, o material encontra-se amorfo ou semi cristalino. Além disso, a presença

de picos alargados de difração pode indicar a presença de nanopartículas do material.

O difratograma da  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  ilustrado na Figura 14 apresenta características muito semelhante ao difratograma da  $\text{SiO}_2$ , uma vez que, os picos de difração referentes a prata metálica não são observados. Os picos de difração da prata metálica deveriam estar posicionados em  $2\theta$  igual a  $38,1^\circ$ ,  $44,3^\circ$ ,  $64,5^\circ$ ,  $77,5^\circ$ , porém não se observa na Figura 14 devido a baixa concentração de Ag [84]. A concentração de prata no compósito de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  é de 0,1 %, sendo este valor abaixo do limite de detecção do equipamento.

Para determinar a morfologia das partículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). A Figura 15 ilustra as partículas de  $\text{SiO}_2$ , em que se observa que o tamanho de partícula é de aproximadamente 30 nm. As partículas possuem uma morfologia aproximadamente esférica formando agregados com dimensões entre 200 a 600 nm.

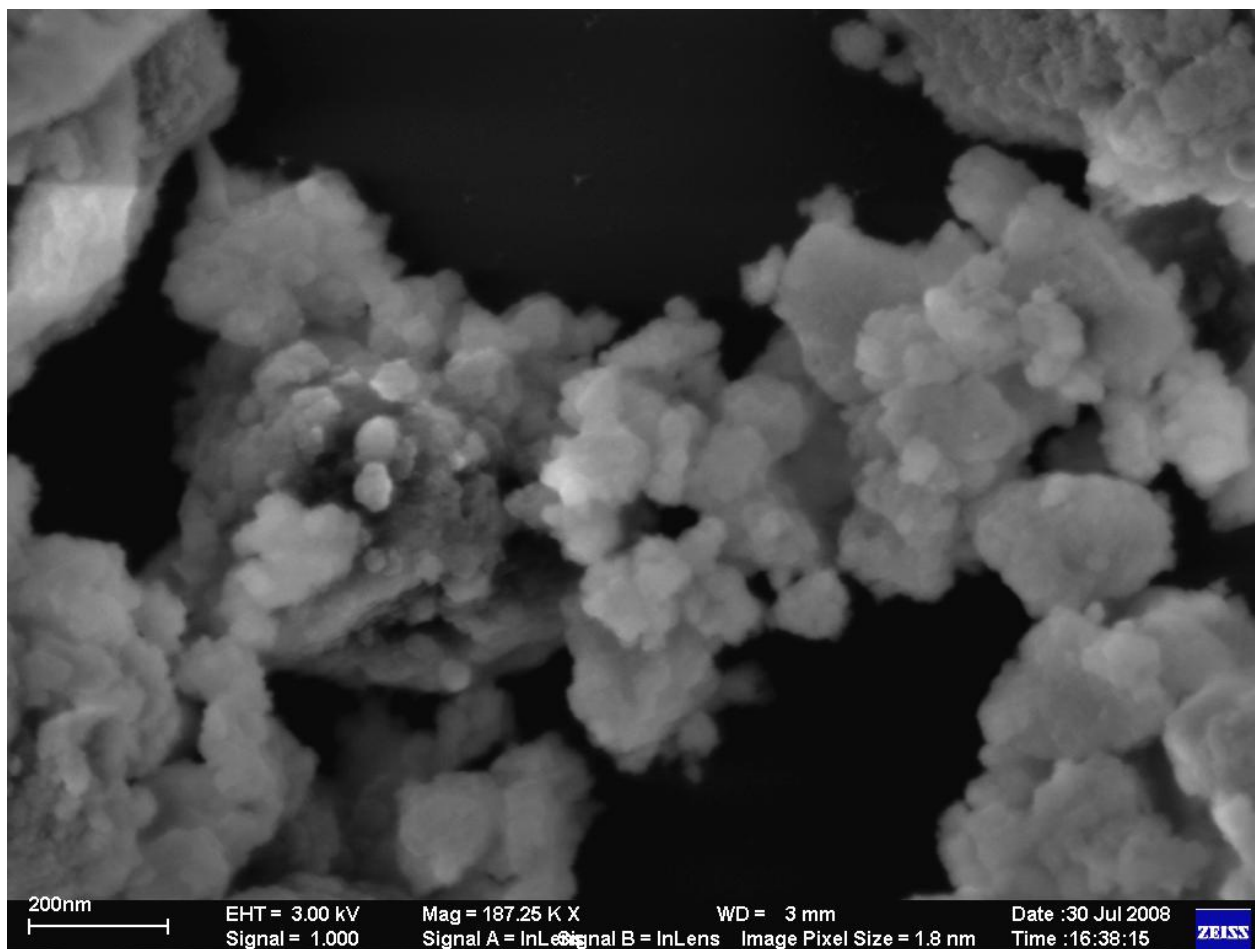


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de  $\text{SiO}_2$ .

A Figura 16 ilustra a morfologia das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  em que se pode observar que estas partículas estão em escala nanométrica e aglomeradas.

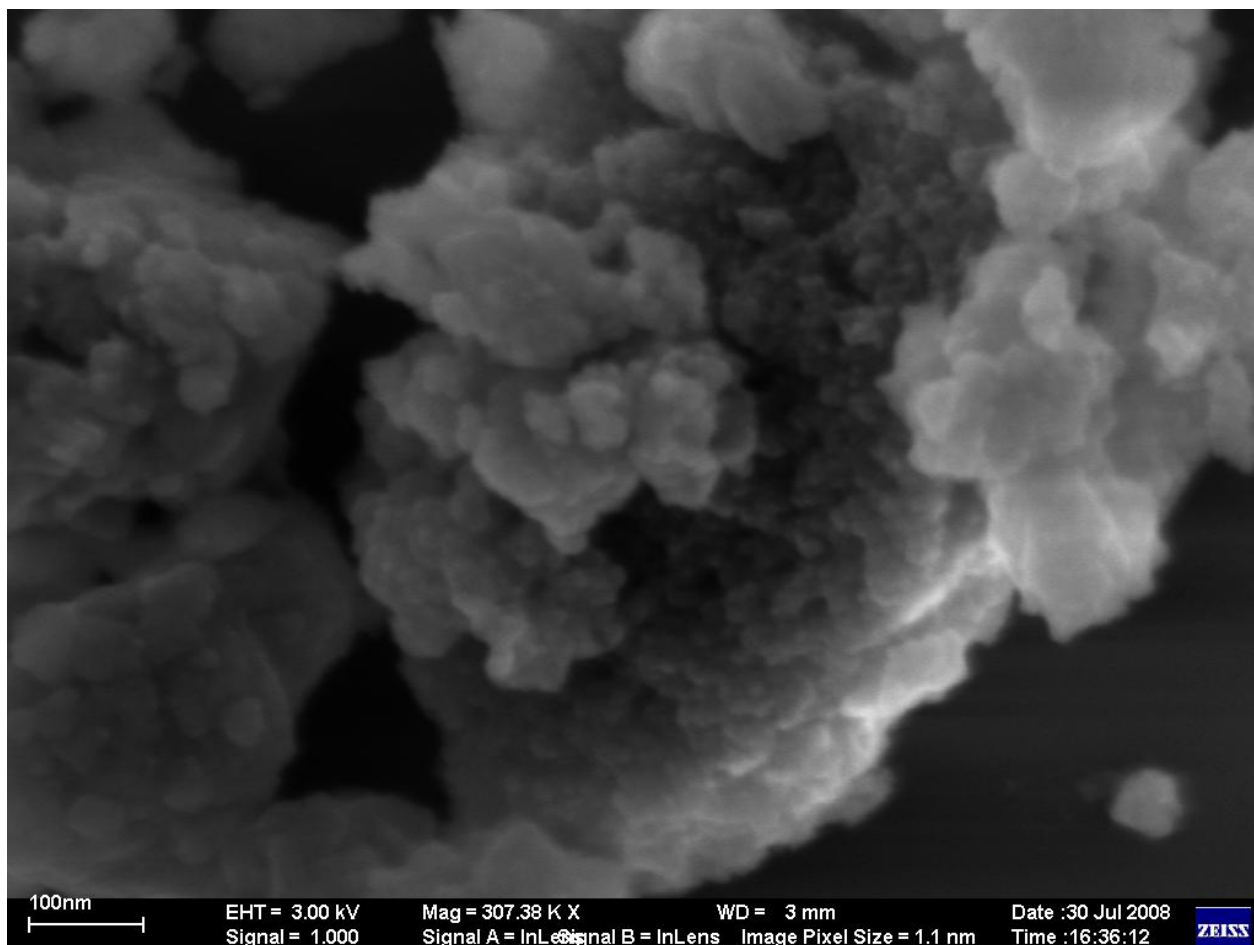


Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de SiO<sub>2</sub>.

A Figura 17 ilustra as micrografias determinadas por MEV-FEG das partículas de SiO<sub>2</sub>/Ag. As partículas de SiO<sub>2</sub>/Ag são bastante semelhante as nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, apresentando o tamanho de partícula médio aproximado de 30 nm e uma distribuição de tamanho de partícula heterogênea.

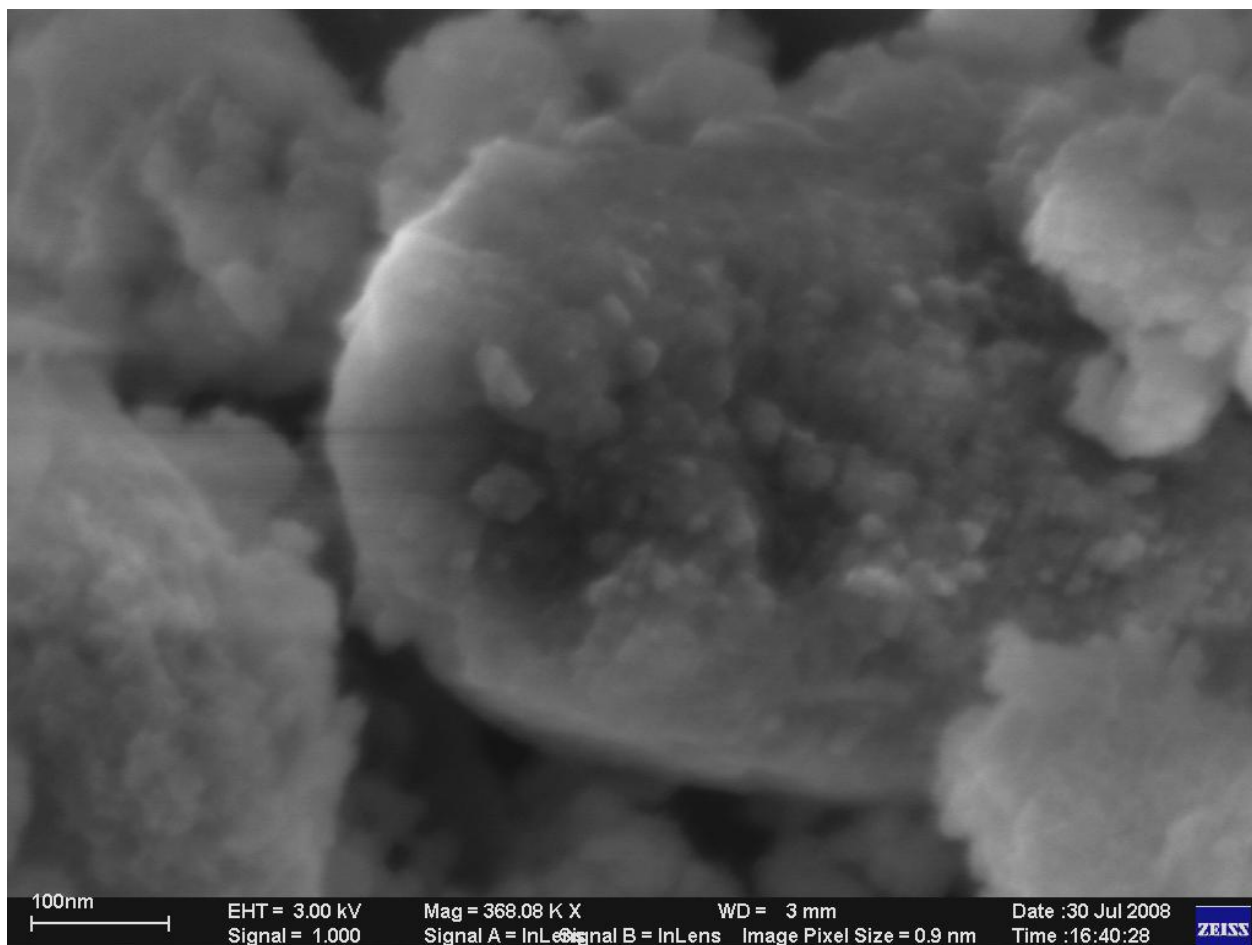


Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ .

Para determinar a presença de prata no sistema  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ , uma vez que o por difração de raios X não foi possível determinar os picos de difração da prata foi realizada microscopia eletrônica de varredura com microanálise (EDS).

A Figura 18 ilustra o espectro da amostra de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  determinado por microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectroscopia de dispersão de energia (EDS). A Figura 18 ilustra picos de absorção de silício, oxigênio e prata. Além deste elementos foram detectados ouro, devido ao recobrimento que amostra recebe para ser realizada a microscopia e carbono. A prata que não havia sido detectada por difração de raios X foi determinada por microanálise. Este material

possui uma concentração de prata de 0,1 % em mol de prata, o que dificulta sua determinação química por difração de raios X.

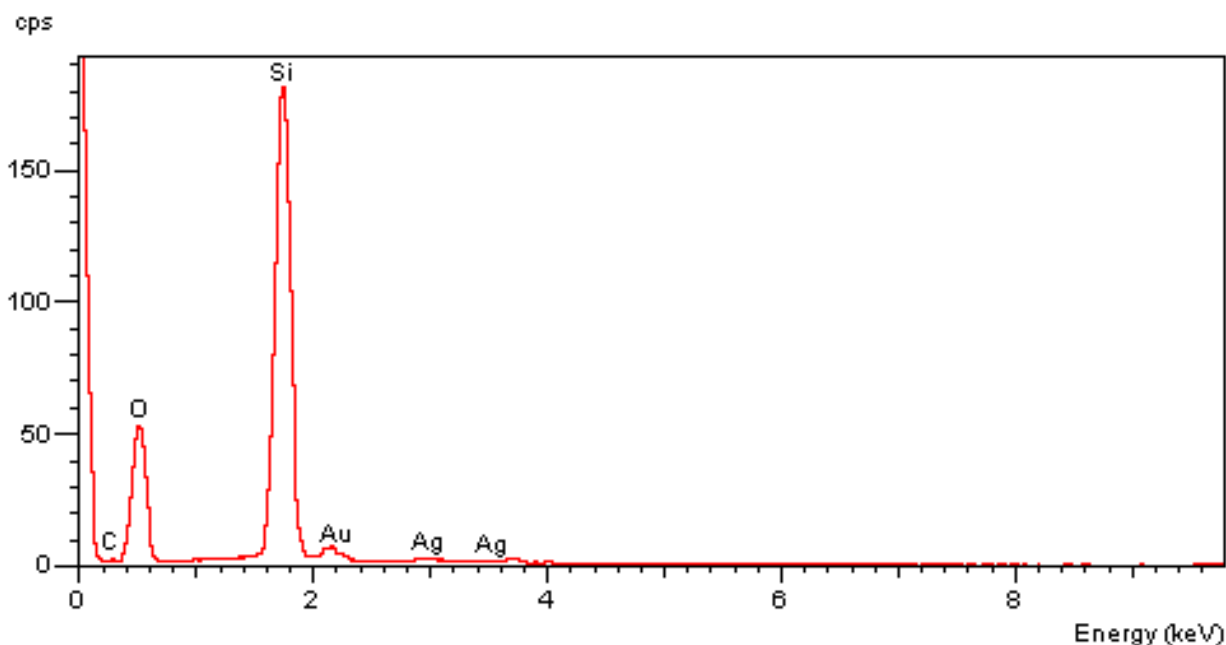


Figura 18: Microanálise do material  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  determinada por MEV-FEG com EDS.

As partículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  foram caracterizadas estrutural e morfologicamente como ilustram os resultados acima apresentados. Além das partículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  puras foram sintetizadas nanopartículas com a superfície modificada (funcionalizada) em uma única etapa, utilizando o 3-aminopropiltriéoxissilano (APS). O APS foi introduzido na síntese após a hidrólise do precursor de silício, ou seja quando a partícula se forma tem sua superfície modificada com o siloxano.

Para avaliar a reação de funcionalização nas partículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  e formação do material híbrido cerâmica/siloxano foram caracterizadas por análise elementar. Esta análise teve por objetivo determinar a quantidade de carbono nos materiais estudados antes e após serem submetidos à reação de funcionalização.



A Tabela 7 ilustra os valores de porcentagem de carbono e área superficial para o SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag antes e após o tratamento com o siloxano. A SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag antes do tratamento com APS possui uma porcentagem de carbono de aproximadamente 0,3 %, devido a traços dos solventes orgânicos utilizados para sintetizar os materiais.

Tabela 7: Área superficial e % de carbono da SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag antes e após a reação de funcionalização.

<b>Amostra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>% de Carbono</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	153,69	0,3
<b>SiO<sub>2</sub> / APS</b>	150,10	1,27
<b>SiO<sub>2</sub> / Ag</b>	161,20	0,26
<b>SiO<sub>2</sub> / Ag / APS</b>	159,30	1,42

Após a reação de funcionalização da SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag com APS a porcentagem de carbono aumenta, sendo 1,27 % para nas partículas de SiO<sub>2</sub> e 1,42% das partículas de SiO<sub>2</sub>/Ag. Este aumento da porcentagem de carbono nas amostras se deve a reação de funcionalização com siloxano (APS). A área superficial das partículas foi determinada por BET e praticamente não se alterou após a funcionalização, ou seja, as partículas não sofreram processo de aglomeração após a reação com o siloxano.

Para confirmar a funcionalização das partículas de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho antes e após a reação com o APS.

A Figura 19 ilustra o espectro na região do infravermelho das amostras de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag. Os dois espectros são muito semelhantes apresentado o estiramento na região próxima de 800 cm<sup>-1</sup>, referente a ligação Si-O [69]. Este estiramento corresponde a estrutura tetraédrica do SiO<sub>4</sub>. As absorções na região de 1000 cm<sup>-1</sup> são referentes as ligações Si-O-Si [69]. As absorções na região de 3500 cm<sup>-1</sup> são devido a estiramento de Si-OH dos materiais de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Ag. Estes grupos silanóis estão presentes na superfície das partículas óxidas.

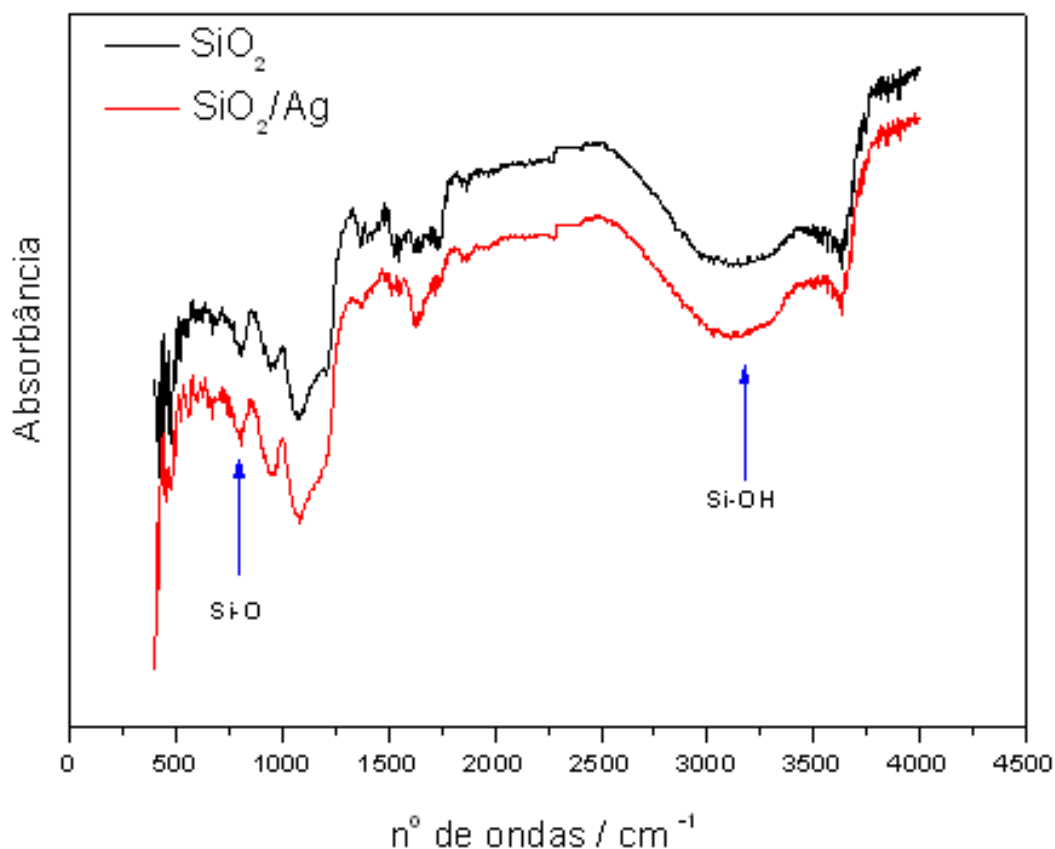


Figura 19: Espectros na região do infravermelho do  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ .

Após estabelecidas as condições de síntese dos materiais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  foram realizadas reações de funcionalização dos materiais. Para realizar esta reação de funcionalização com o siloxano (APS), este material foi adicionado após a hidrólise do precursor de silício (TEOS) e a reação foi mantida a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. Com esta reação tem-se a formação da partícula e em seguida a funcionalização no mesmo meio reacional.

Para avaliar a reação de funcionalização entre o APS e as nanopartículas foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 20 ilustra o espectro na região do infravermelho do APS e partículas de  $\text{SiO}_2$  funcionalizadas com APS. A principal região do espectro ilustrado na Figura 20 encontra-se entre  $1000$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Na região de  $1300\text{ cm}^{-1}$  o APS apresenta as absorções referentes a ligação  $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$  que não são observadas

no espectro do  $\text{SiO}_2/\text{APS}$ , pois para ocorrer a funcionalização da  $\text{SiO}_2/\text{APS}$  o silício deve estar ligado aos oxigênios presentes na superfície das partículas. Quando isto ocorre os grupos etóxi do siloxano são liberados para o meio reacional.

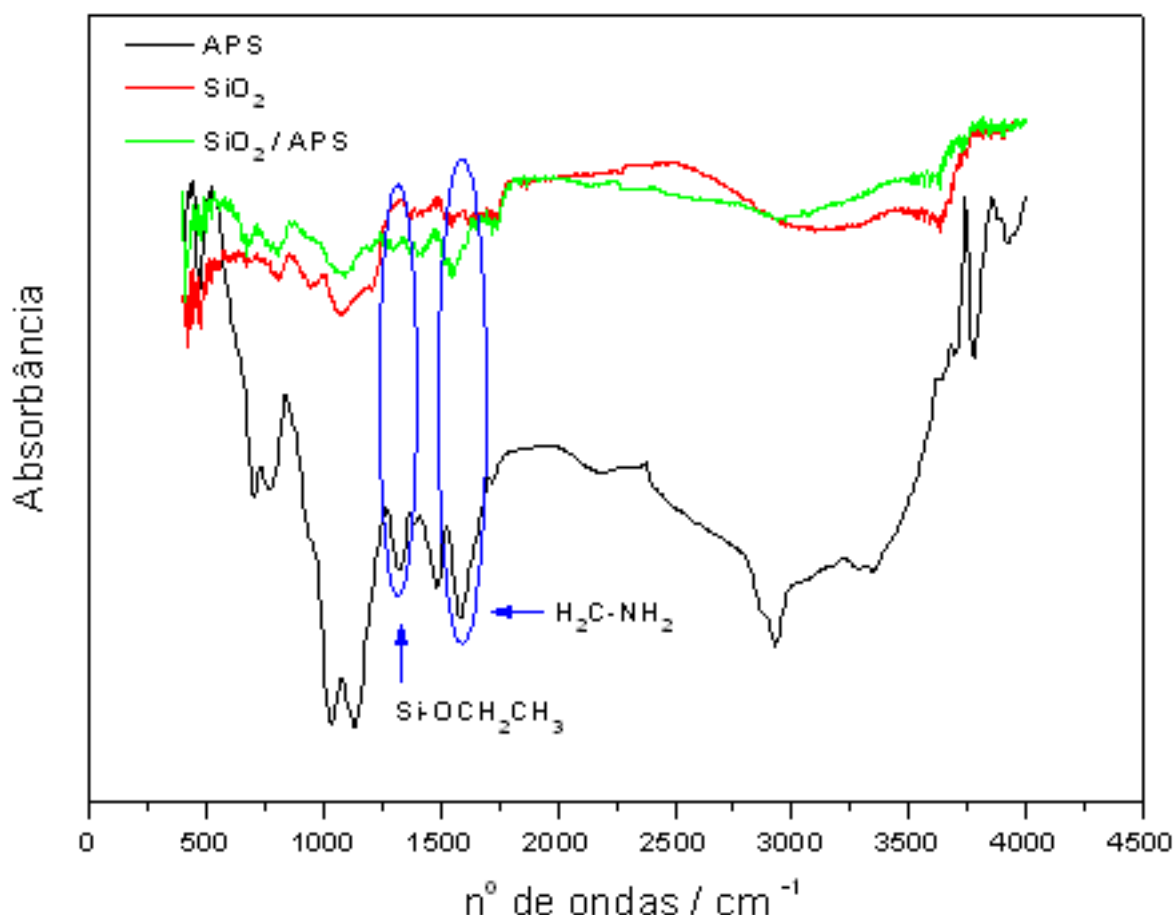


Figura 20: Espectros na região do infravermelho do APS,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{APS}$ .

Além disso, é possível observar no espectro na região do infravermelho da  $\text{SiO}_2$  funcionalizada com APS a presença de uma absorção em  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , que também é observada na espectro do APS. Esta absorção é referente a deformação axial da ligação  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ , ilustrando que as partículas de  $\text{SiO}_2/\text{APS}$  possuem este grupo funcional  $\text{NH}_2$ , o que confirma que as partículas foram funcionalizadas.

As partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  foram funcionalizadas com o siloxano APS (3-aminopropil trietoxissilano) utilizando a mesma metodologia

descrita para as partículas de  $\text{SiO}_2$ . A Figura 21 ilustra o espectro na região do infravermelho das partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  antes e depois da funcionalização com APS.

A Figura 21 ilustra que o espectro na região do infravermelho da partícula de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  apresenta as absorções características da  $\text{SiO}_2$ , sendo a principal em aproximadamente  $800\text{ cm}^{-1}$ , referente a ligação Si-O. Além desta, pode-se observar a absorção em  $1000\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação Si-O-Si.

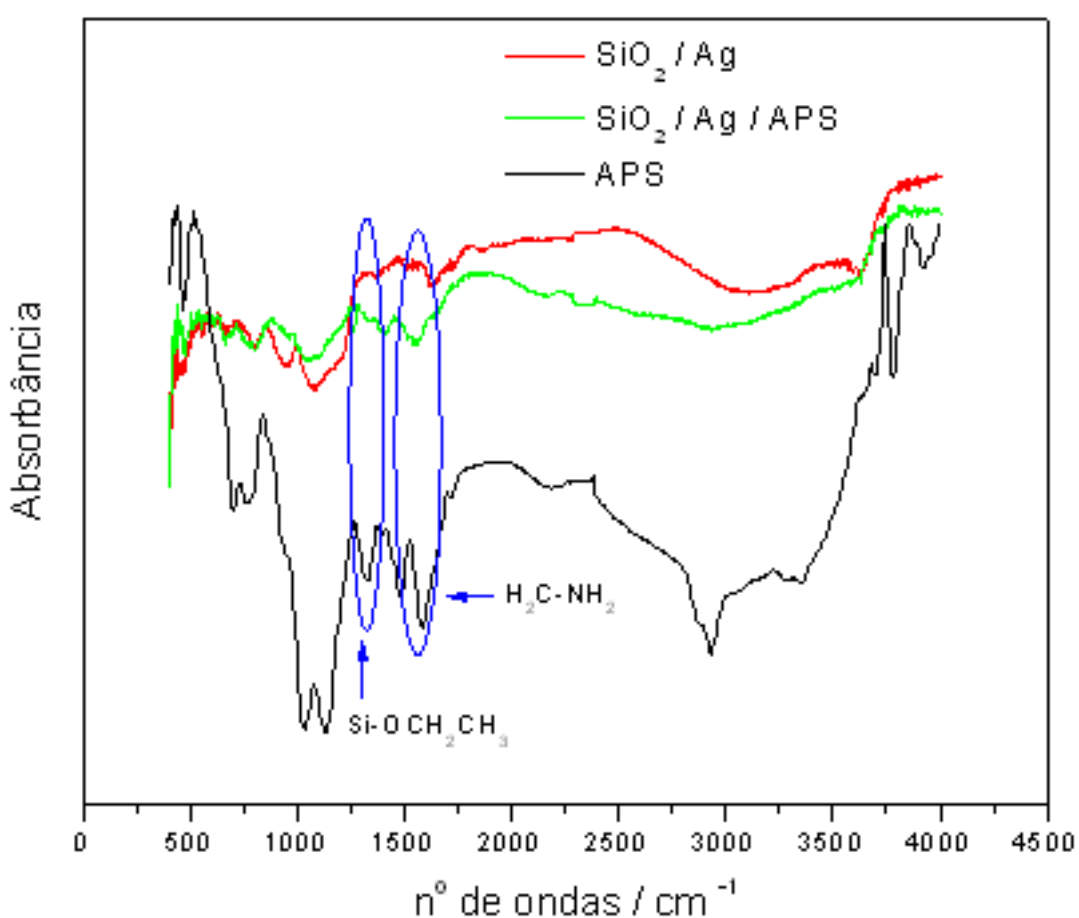


Figura 21: Espectros na região do infravermelho do APS,  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$

Os espectros na região do infravermelho ilustrados na Figura 21 ilustram a funcionalização do composto de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ , pois o espectro

das partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  não apresentam as absorções referentes aos grupos etóxi, na região de  $1300\text{ cm}^{-1}$  do APS.

#### 4.2.2 – $\text{TiO}_2$

A síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi realizada pelo método sol-gel, em que se utilizou um alcóxido como precursor de titânio. A Figura 22 ilustra o difratograma de raios X das partículas de  $\text{TiO}_2$  para diferentes tempos de reação. Os difratogramas foram realizados para amostras com os seguintes tempos: 1, 2, 4, 24, e 48 horas. Foi realizado este estudo para determinar nestas condições de síntese em que tempo de reação as partículas de  $\text{TiO}_2$  se cristalizam na fase anatase. A Figura 22 ilustra que as partículas formadas com 1 hora de reação apresentam os picos de difração, porém com certa desordem estrutural. A medida que o tempo de reação aumenta ocorre um aumento da organização do sistema, porém mesmo com 48 horas de reação os picos de difração são alargados, o que indica que o tamanho das partículas deve ser pequeno.

Para a confirmação do tamanho das partículas deverá ser realizada microscopia eletrônica de transmissão, em que se pode certificar o tamanho e forma das partículas.

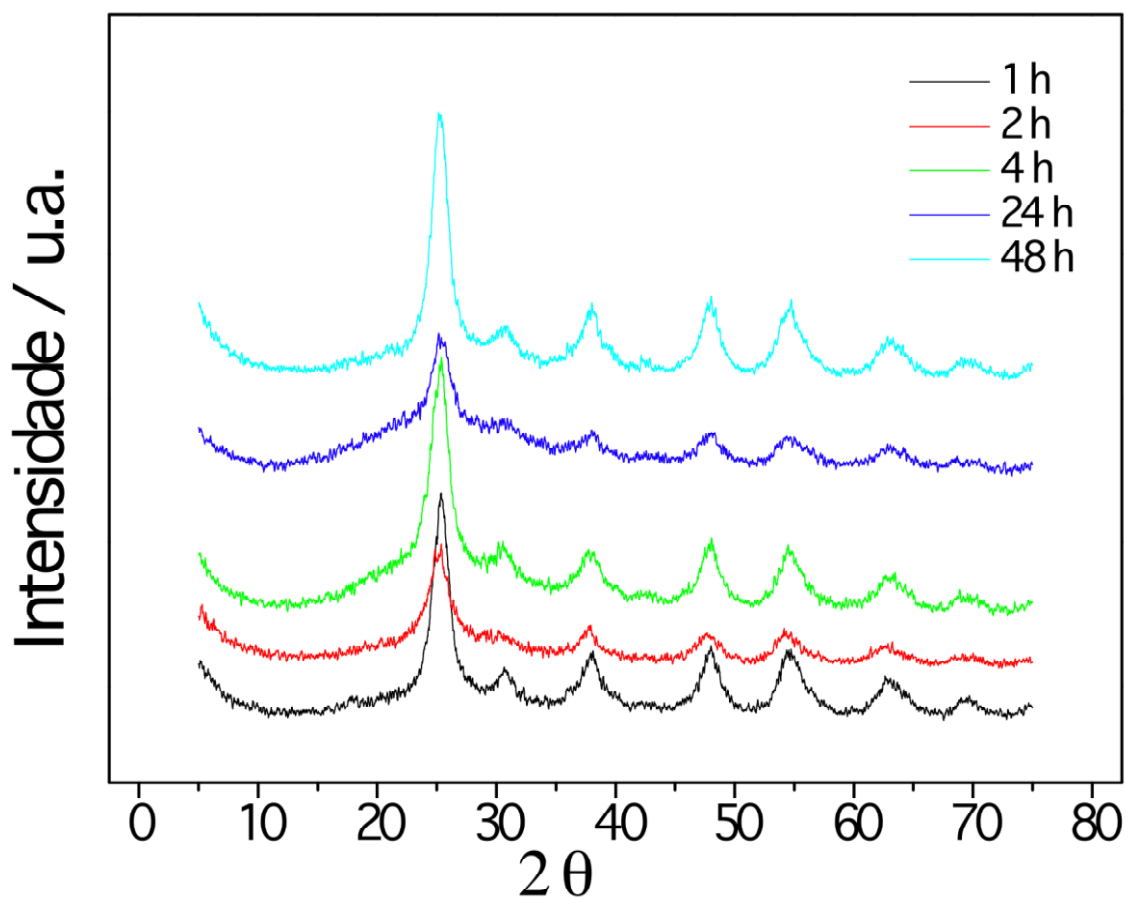


Figura 22: Difratoograma de raios X do TiO<sub>2</sub> nos tempos 1, 2, 4, 24 e 48 horas de reação.

Os picos difratados na Figura 22 pelas partículas de TiO<sub>2</sub> em função do tempo são atribuídos a fase anatase da titânia, como ilustra a Figura 23. Portanto, o método sol-gel foi eficiente para a formação de um material cristalino e monofásico na fase desejada, com 1 hora de reação.

A cinética de cristalização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foi estudada por Uekawa *et al* [22]. Os autores sintetizaram e estudaram de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtidas pelo método dos peróxidos oxidantes. Neste método o isopropóxido de titânio é solubilizado em meio alcoólico e em seguida é adicionado peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio atua como agente complexante dos íons titânio. Após a formação do complexo os autores deixaram a reação em refluxo a 75 °C por 1, 6, 12, 24 e 48 horas para a degradação do complexo e

foi observado que após 6 horas ocorre a formação de nanopartículas de anatase.

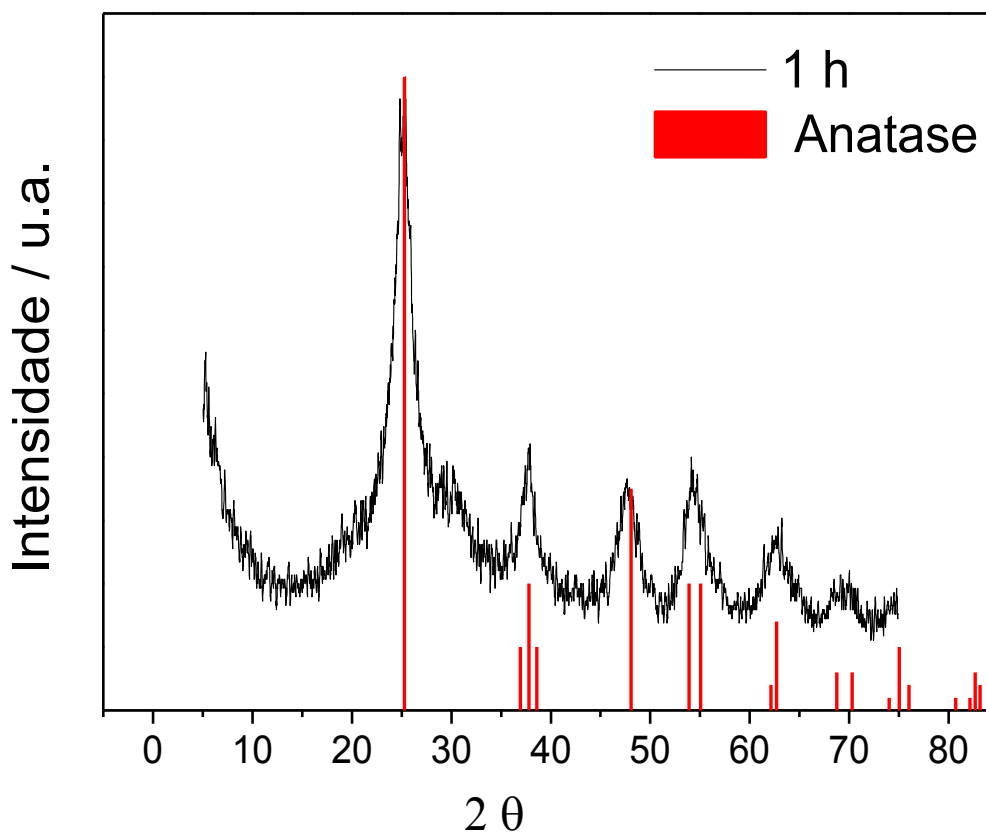


Figura 23: Difratoograma de raios X do  $\text{TiO}_2$  após 1 hora de reação.

O tamanho médio de cristalito foi calculado com base na equação de Scherrer (eq. 4).

$$D_{drx} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

em que:  $D$  é diâmetro médio de cristalito;  $\theta$  é o ângulo de difração no qual a intensidade é máxima;  $\beta$  (FWHM) é a largura a meia altura da amostra;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente ( $\text{CuK}\alpha$ ) e  $k$  uma constante de proporcionalidade. Neste caso considerou-se que  $K$  para partículas com geometria esférica, ou seja, igual a 0,9.

Para determinar a largura e meia altura das amostras utilizou como referência a largura meia altura de uma amostra referência, que foi a mica. Então a largura meia altura foi determinada de acordo com equação 5.

$$\beta^2 = \beta^2_{\text{amostra}} - \beta^2_{\text{padrão}} \quad (5)$$

A Tabela 8 ilustra os valores de tamanho médio de cristalito em função do tempo de reação. O tamanho médio de cristalito para a amostra com 1 hora de reação é de 38,7 nm e conforme o tempo de reação aumenta os cristalitos de TiO<sub>2</sub> aumentam.

Tabela 8: Tamanho médio de cristalito em função do tempo de síntese do TiO<sub>2</sub>.

<b>Tempo de Reação / h</b>	<b>Tamanho médio de cristalito / nm</b>
1	38,7
2	41,6
4	43,1
24	45,5
48	52,7

A Figura 24 ilustra o difratograma das partículas de TiO<sub>2</sub>/Ag após uma hora de reação. O espectro de difração de raios X, Figura 24, ilustra que o TiO<sub>2</sub> encontra-se ordenado na sua fase anatase muito semelhante ao difratograma ilustrado na Figura 23. Os picos de difração da prata não são apresentados no difratograma da Figura 24. A prata é adicionada na síntese do compósito na forma de nitrato de prata que, com o tempo de reação e temperatura, deve ser reduzido a prata elementar, formando nanopartículas de prata metálica na superfície da titânia. A concentração utilizada de prata foi 0,1 % mol de prata o que está abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios X.



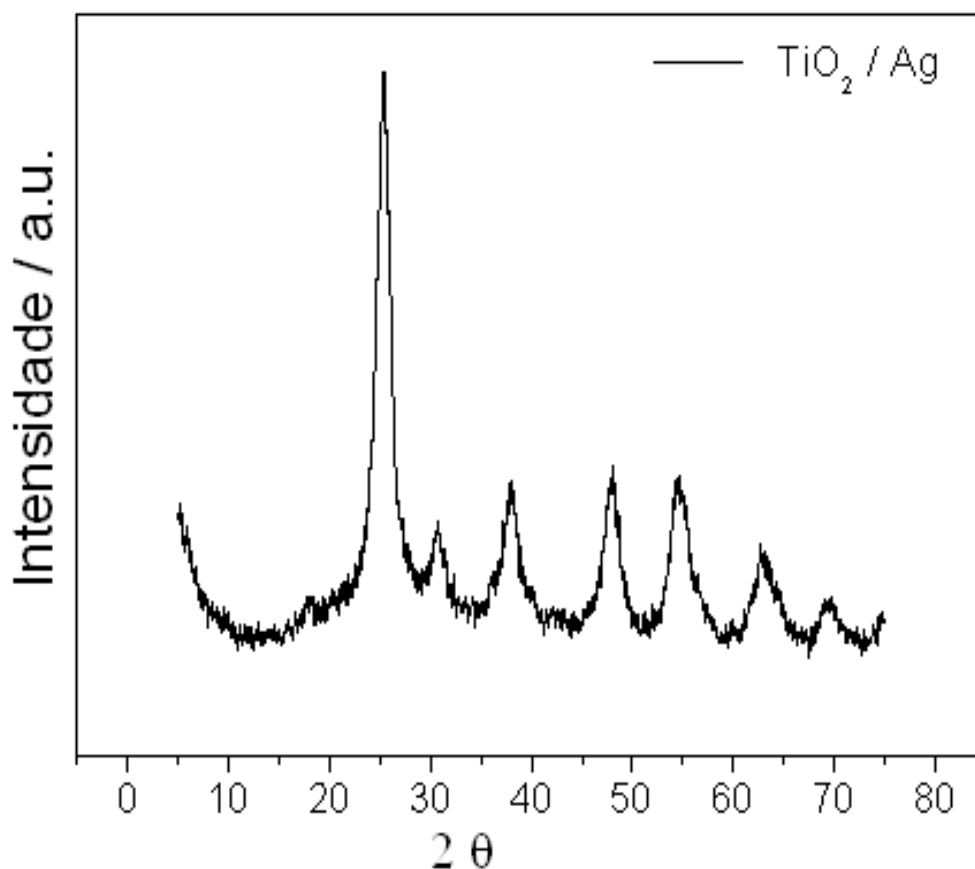


Figura 24: Difratoograma de raios X do  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  após 1 hora de reação.

Para determinar a morfologia e tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de elétrons por campo magnético (MEV-FEG). As Figuras 25 e 26 ilustram micrografias do material de  $\text{TiO}_2$  com uma hora de reação, em que observa-se as partículas encontram-se em escala nanométrica, com uma heterogeneidade grande no tamanho das partículas, pois pode-se encontrar partículas com aproximadamente 10 nm e partículas com 200 nm. As nanopartículas de anatase encontram-se aglomeradas e com uma morfologia esférica.

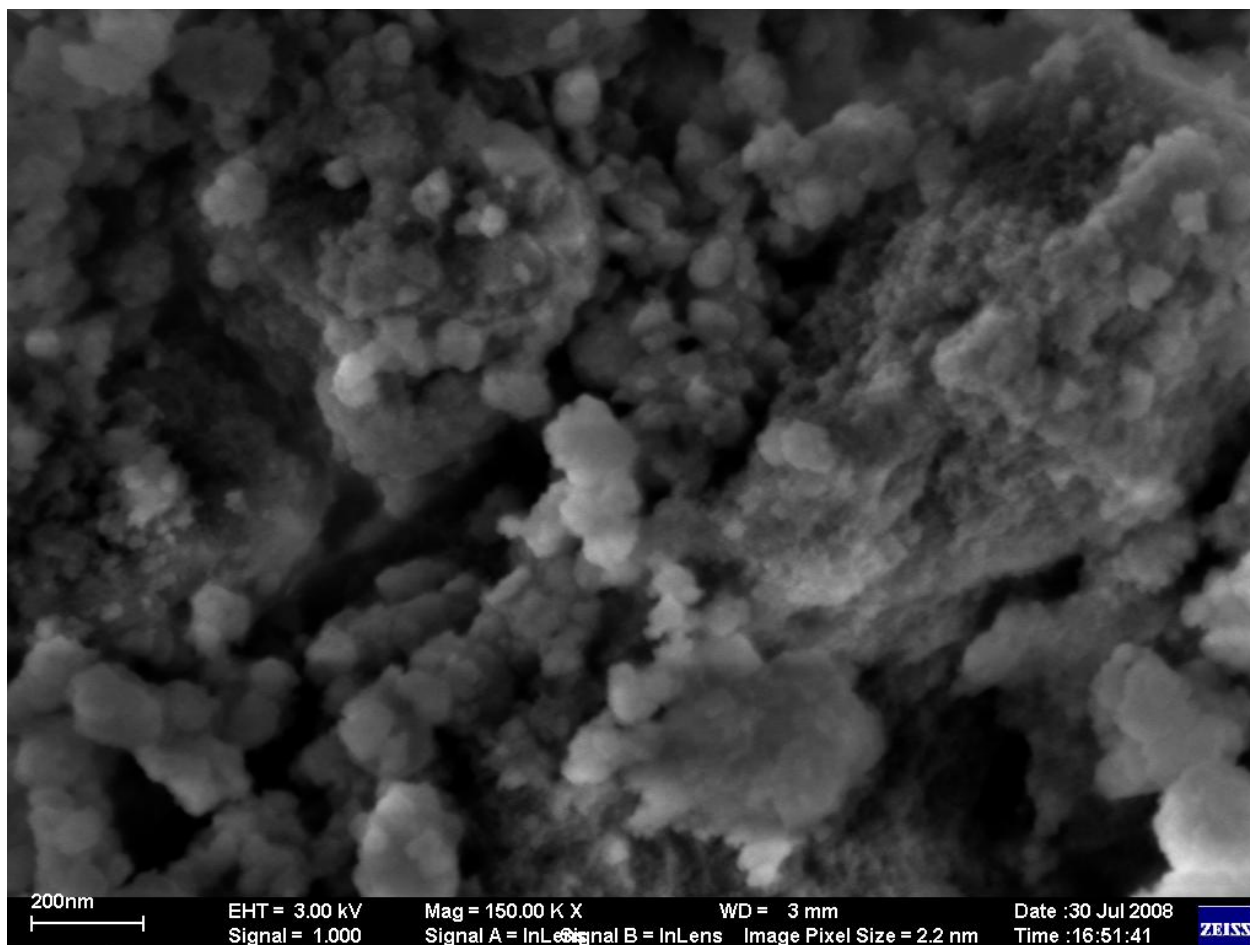


Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de  $\text{TiO}_2$ .

A Figura 26 ilustra a micrografia das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com uma hora de reação, em que pode-se determinar o tamanho médio das partículas como 50 nm. Nesta síntese o isopropóxido de titânio foi hidrolisado em meio orgânico e deixado em sistema de refluxo por uma hora a uma temperatura de 80 °C. Este tempo e temperatura foram suficiente para obter um material cristalino, fase anatase, e em escala nanométrica.

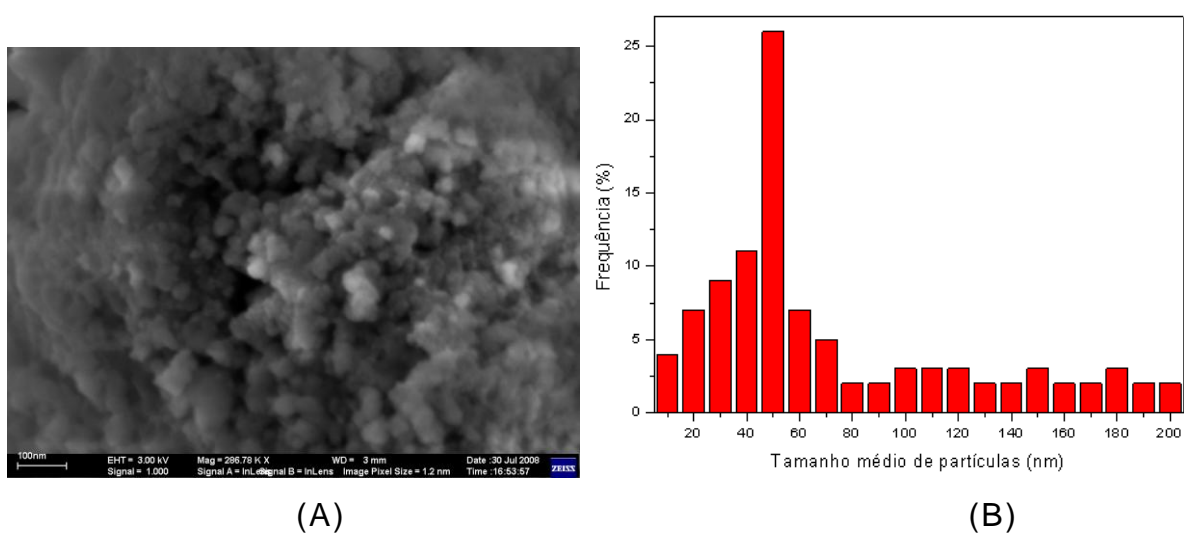


Figura 26: (A) Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de  $\text{TiO}_2$ ; (B) Distribuição do tamanho médio das partículas de  $\text{TiO}_2$ .

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de elétrons por campo magnético (MEV-FEG) para a  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . A Figura 27 ilustra as partículas de titânia/prata que possuem uma morfologia esférica e um tamanho médio de partícula de aproximadamente 80 nm.

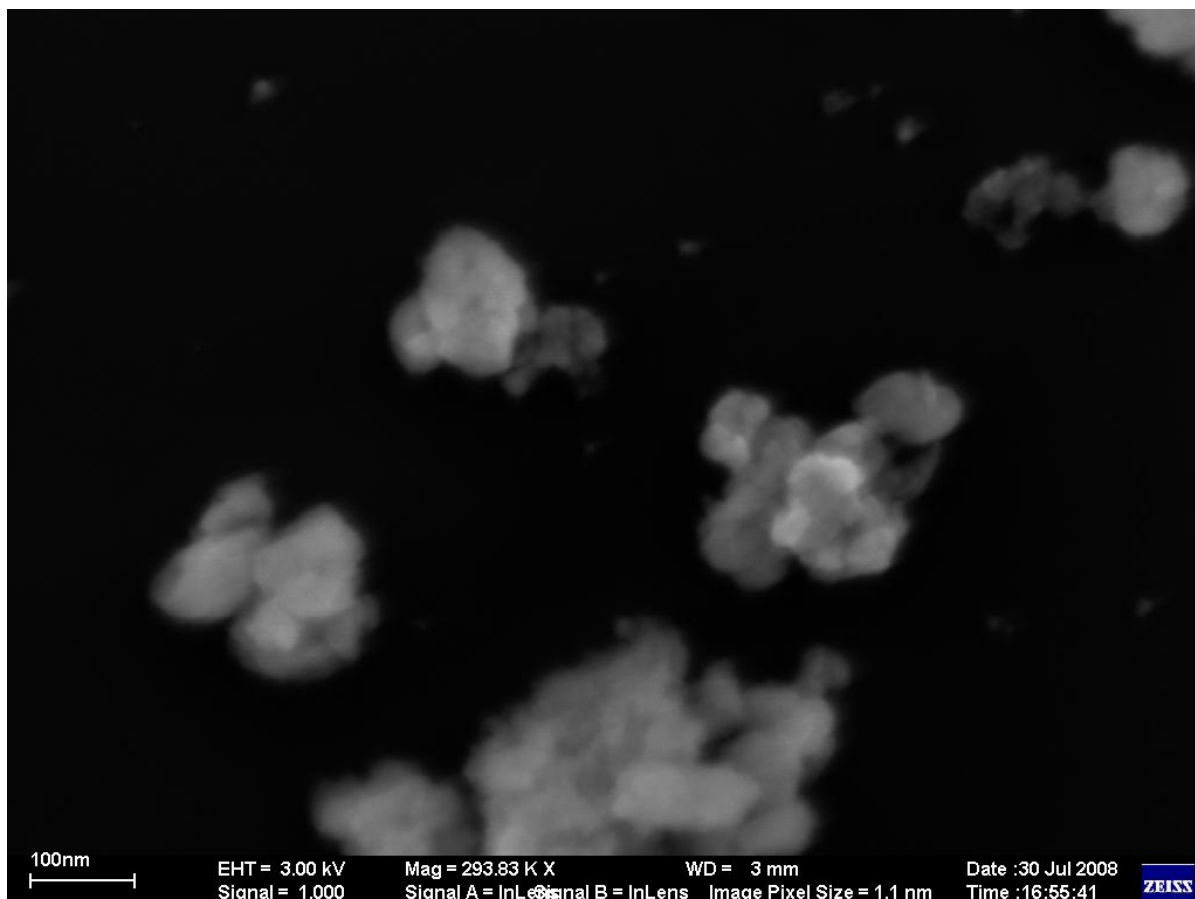


Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para amostra de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .

Para comprovar a presença de prata no sistema foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura com emissão elétrons por campo magnético acoplado com microanálise (EDS).

A Figura 28 ilustra o espectro da amostra de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  determinado por microscopia eletrônica de varredura com microanálise (EDS), em que se pode observar a presença de metais como silício e ouro, referente ao substrato que promoveu o suporte para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  e ao recobrimento realizado nas partículas para ser feita a análise microscópica, respectivamente. Além destes elementos na Figura 28 é possível observar os elementos titânio, prata e oxigênio, em que se observa o sistema de titânia e prata. O difratograma de raios X da  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  não havia mostrado os picos de difração referentes a prata, porém a microanálise indicou a presença do elemento prata.

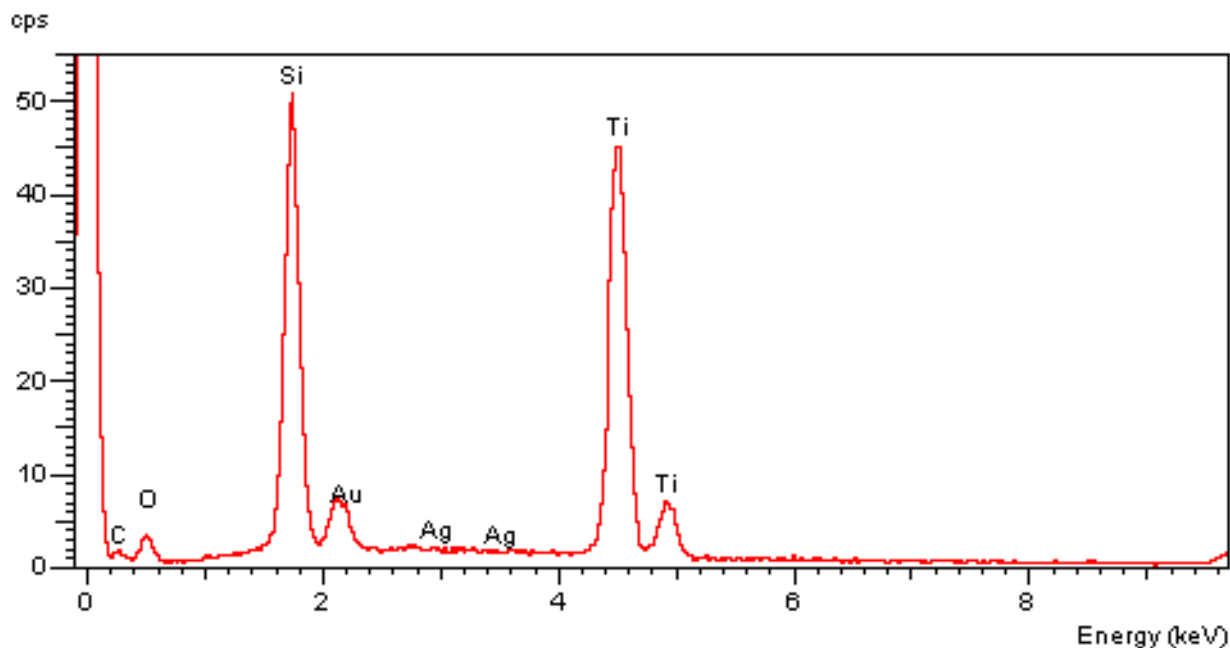


Figura 28: Microanálise do material TiO<sub>2</sub>/Ag determinada por MEV-FEG com EDS.

A presença de prata foi posteriormente confirmada com os resultados de testes microbiológicos, ou seja, os sistemas que apresentaram eficiência bactericida possuía prata, pois a prata é um agente bactericida.

As partículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag foram sintetizadas pelo método sol gel e tiveram suas superfícies modificadas em uma única reação, por intermédio da utilização de um agente funcionalizador, o siloxano APS.

Para avaliar a reação de funcionalização nas partículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag e formação do material híbrido (partículas cerâmica/APS) as partículas foram caracterizadas por análise elementar para determinar a quantidade de carbono antes e após serem submetidos à reação de funcionalização.

A Tabela 9 ilustra os valores de porcentagem de carbono e área superficial para o TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag antes e após o tratamento com o siloxano. A TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag antes do tratamento com APS possui uma porcentagem de carbono de aproximadamente 0,35 %, devido a traços

dos solventes orgânicos e do reagente de partida (isopropóxido de titânio) utilizados para sintetizar os materiais.

Tabela 9: Área superficial e % de carbono da  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  antes e após a reação de funcionalização.

<b>Amostra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>% de Carbono</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	121,40	0,35
<b>TiO<sub>2</sub> / APS</b>	122,30	1,27
<b>TiO<sub>2</sub> / Ag</b>	118,72	0,33
<b>TiO<sub>2</sub> / Ag / APS</b>	117,50	1,42

As amostras funcionalizadas apresentaram uma porcentagem de carbono bastante superior as amostras que não foram tratadas com siloxano APS, como ilustra da Tabela 9. Este aumento no teor de carbono das partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  se deve a reação entre as partículas e APS. A área superficial das partículas não sofreu alterações significativas, mostrando que o tratamento com o siloxano não aglomera as partículas.

Foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho das partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  antes e depois da funcionalização. Esta técnica é bastante eficiente para mostrar se nanopartículas óxidas foram funcionalizadas. A Figura 29 ilustra o espectro na região do infravermelho do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . Os espectros são bastantes semelhantes apresentando uma grande absorção na região próxima a  $3000\text{ cm}^{-1}$  referente a grupos O-H da superfície das partículas. A absorção que caracteriza o material encontra-se na região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , ou seja a absorção da ligação Ti-O ocorre em aproximadamente  $650\text{ cm}^{-1}$ .

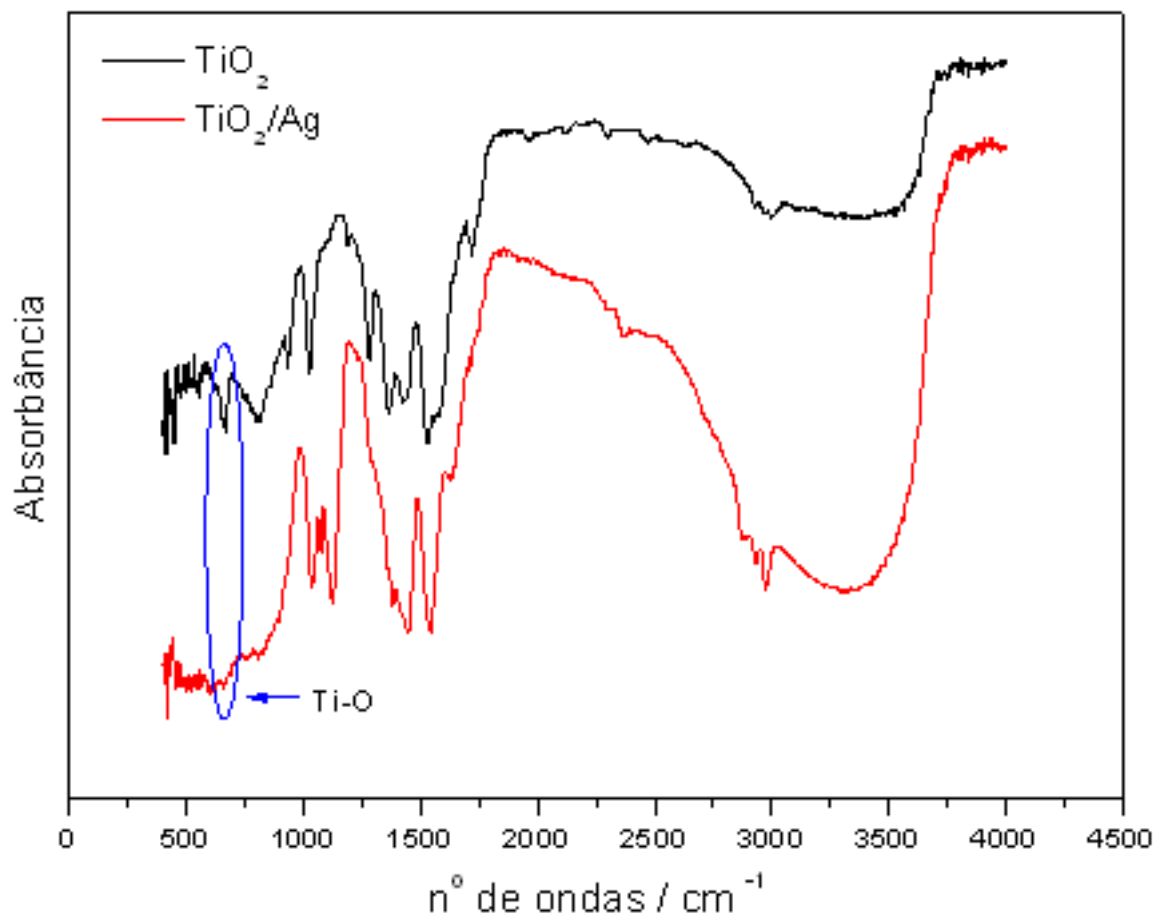


Figura 29: Espectros na região do infravermelho do TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag.

A absorção em 650 cm<sup>-1</sup> pode ser observada no espectro na região do infravermelho do TiO<sub>2</sub>/Ag. Mas os espectros dos dois materiais apresentam absorções na região de 1500 cm<sup>-1</sup>, que provavelmente devem ser atribuídos ao solvente da síntese, uma vez que as amostras foram secas a 80 °C em estufa.

As partículas de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas com APS foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 30 ilustra o espectro na região do infravermelho do APS, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/APS. A região que caracteriza a eliminação dos grupos etóxi do APS, em aproximadamente 1300 cm<sup>-1</sup> esta muito semelhante no espectro do APS, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/APS, o que dificulta afirmar que no TiO<sub>2</sub>/APS houve a funcionalização efetiva, como observou-se nos espectros da SiO<sub>2</sub>/APS.

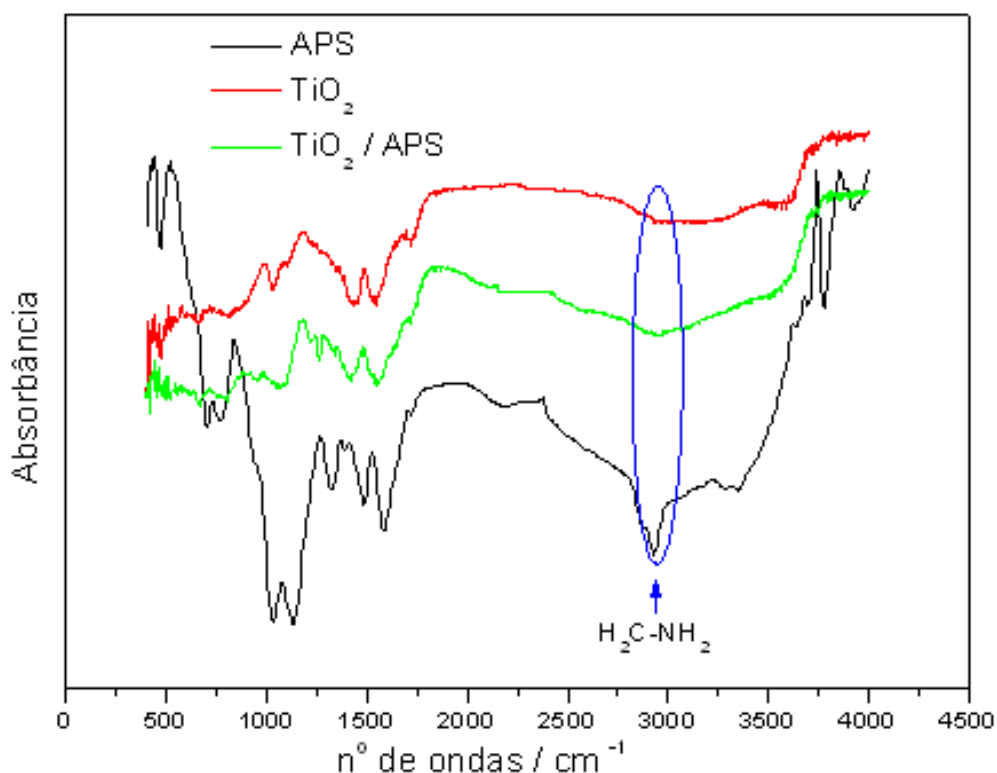


Figura 30: Espectros na região do infravermelho do APS, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/APS.

Porém, quando os espectros da Figura 30 são observados na região de 3000 cm<sup>-1</sup>, em que é possível ver a absorção referente a ligação H<sub>2</sub>C-NH<sub>2</sub> no espectro do APS e TiO<sub>2</sub>/APS. O espectro do TiO<sub>2</sub>, ilustrado na Figura 30 pelo espectro em vermelho, não observa-se esta absorção, mas no espectro do TiO<sub>2</sub>/APS pode-se observá-la, o que indica que o material foi funcionalizado.

A Figura 31 ilustra o espectro na região do infravermelho do APS e das partículas de TiO<sub>2</sub>/Ag antes e depois da funcionalização. O espectro na região do infravermelho das partículas de TiO<sub>2</sub>/Ag/APS ilustrado na Figura 31 (espectro verde) que este material foi funcionalizado, uma vez que o sistema apresenta o pico de absorção em aproximadamente 3000 cm<sup>-1</sup>.



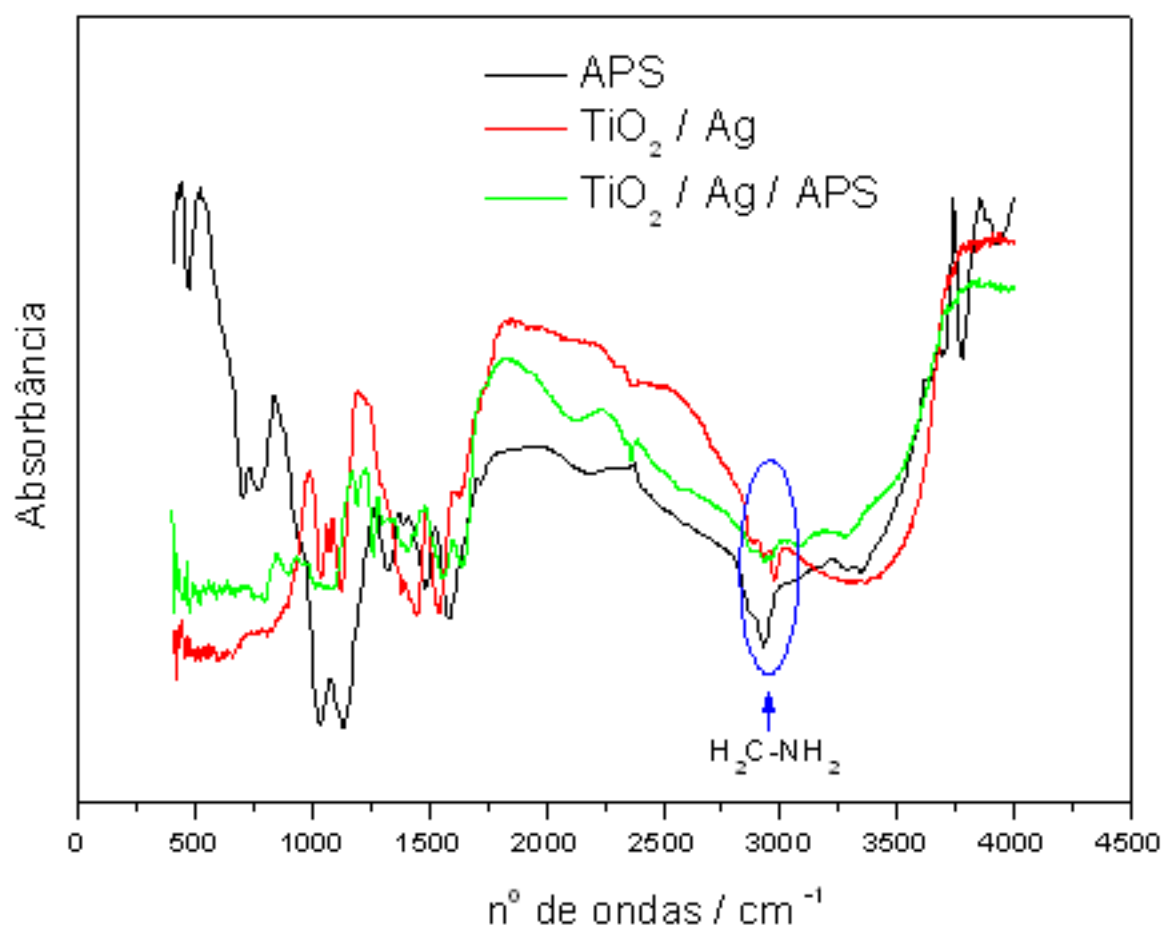


Figura 31: Espectros na região do infravermelho do APS, TiO<sub>2</sub>/Ag e TiO<sub>2</sub>/Ag/APS.

### 4.3 – Aplicações Tecnológicas

#### 4.3.1 – Filmes Finos

Uma grande aplicação dos materiais desenvolvidos acima é na forma de revestimentos ou filmes finos. Os óxidos nanométricos sintetizados e funcionalizados apresentam muitas aplicações, mas na forma de filmes finos podem apresentar duas grandes aplicações tecnológicas:

- filmes nanoestruturados bactericidas: Neste caso a prata é o agente bactericida e fungicida e pode ter como suporte a sílica e dióxido de titânio;

- filmes nanoestruturados auto-limpantes (self-clean): Este material utiliza as propriedades fotocatalíticas da titânia para degradar a matéria orgânica tornando as superfícies auto-limpantes;

Nestas duas aplicações tecnológicas os materiais funcionalizados ou com funções especiais são importantes, pois os agentes funcionalizadores ajudam os óxidos a ficarem compatíveis com as superfícies que serão aplicados e ainda podem agregar propriedades diferentes a superfície.

Os filmes finos nanoestruturados de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  foram aplicados sob substrato de vidro para conferir a propriedade bactericida. Para obter superfícies com propriedade auto-limpante foi aplicada resina de  $\text{TiO}_2$ -anatase/ APS em superfícies de vidro.

#### 4.3.1.1 - Bactericidas

Foram obtidos filmes com 1, 2 e 4 camadas por *dip coating* onde, não foi possível observar diferença visual entre as camadas aplicadas. Na figura 30 pode-se comparar a aparência dos filmes depositados.

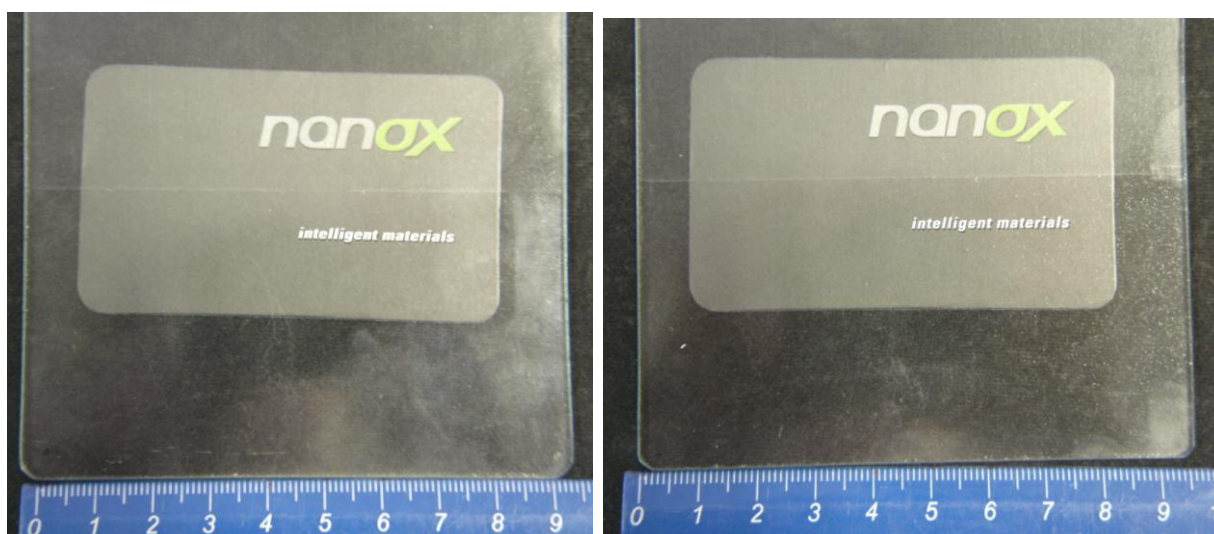


Figura 32: Vidros comerciais com aplicação de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  por *dip coating*, sendo a parte superior da amostra sem filme e parte inferior com filme.

A Figura 32 ilustra que os filmes apresentam excelente transparência e boa aderência ao substrato. As marcas brancas no meio dos vidro são devido a interrupção do processo de aplicação dos filmes. Em amostras em que foi aplicado o material em todo o substrato de vidro este efeito não foi observado.

A Figura 33 ilustra o espectro de UV-vísivel dos filmes nanoestruturados de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  com 1, 2 e 4 camadas de material. A Figura 33 ilustra que os filmes possuem elevada transparência, sendo pouco significativa a alteração na transparência em função do número de camadas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  depositadas. As amostras apresentam transparência em torno de 85 %, sendo o filme de 1 camada apresentando a melhor transparência, aproximadamente 90 %.

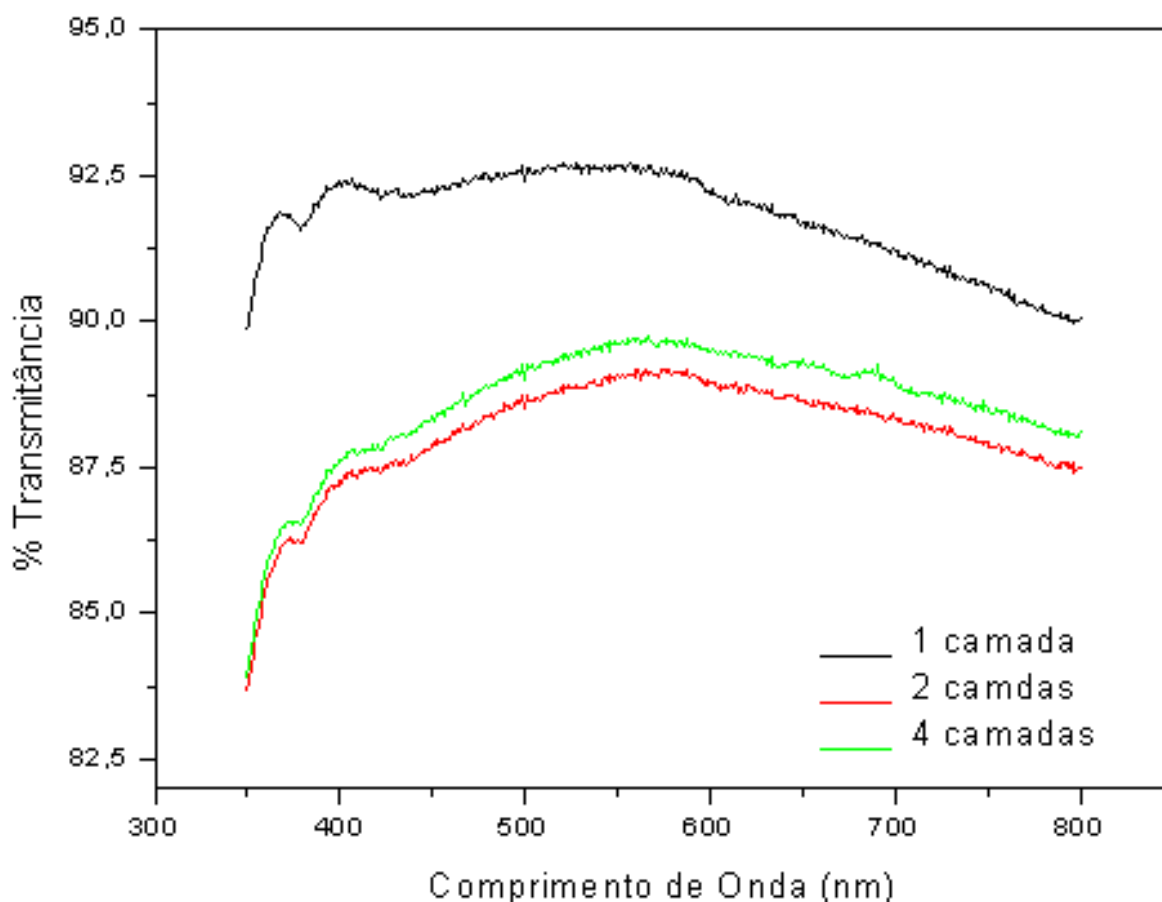


Figura 33: Espectro de UV-visível das amostras de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ .

Para determinar a espessura dos filmes nanoestruturados foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 34 ilustra a fotomicrografia do filme nanoestruturado de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS com 4 camadas. O filme de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS apresenta um espessura de aproximadamente 250 nm com elevada densidade. A Figura 34 ilustra que o tratamento térmico a 150 °C foi suficiente para o material aderir na superfície do vidro, uma vez que na Figura 34 não é possível observar deslocamento do filme.

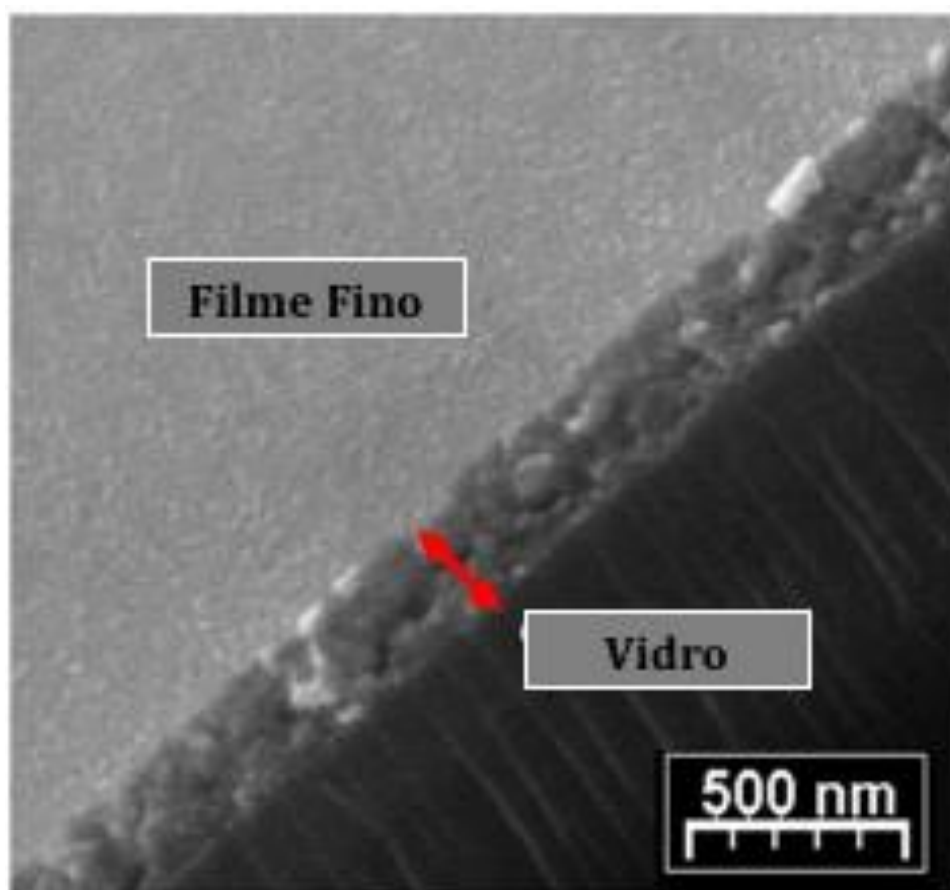


Figura 34: Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS com 4 camadas.

A Figura 35 ilustra os testes microbiológicos realizados com a bactéria *Serratia marcescens*, em amostras com uma camada e sem o filme nanoestruturado de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS. A Figura 35 ilustra que a

amostra que contém o coating nanoestruturado de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  não possui os pontos vermelhos, atribuídos a bactéria *Serratia marcescens*, Figura 35 (A). A amostra controle, ou seja, a amostra de vidro ilustrada na Figura 35 (B) sem o coating nanoestruturado de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  apresenta pontos vermelhos, ou seja, a bactéria *Serratia* não foi eliminada.

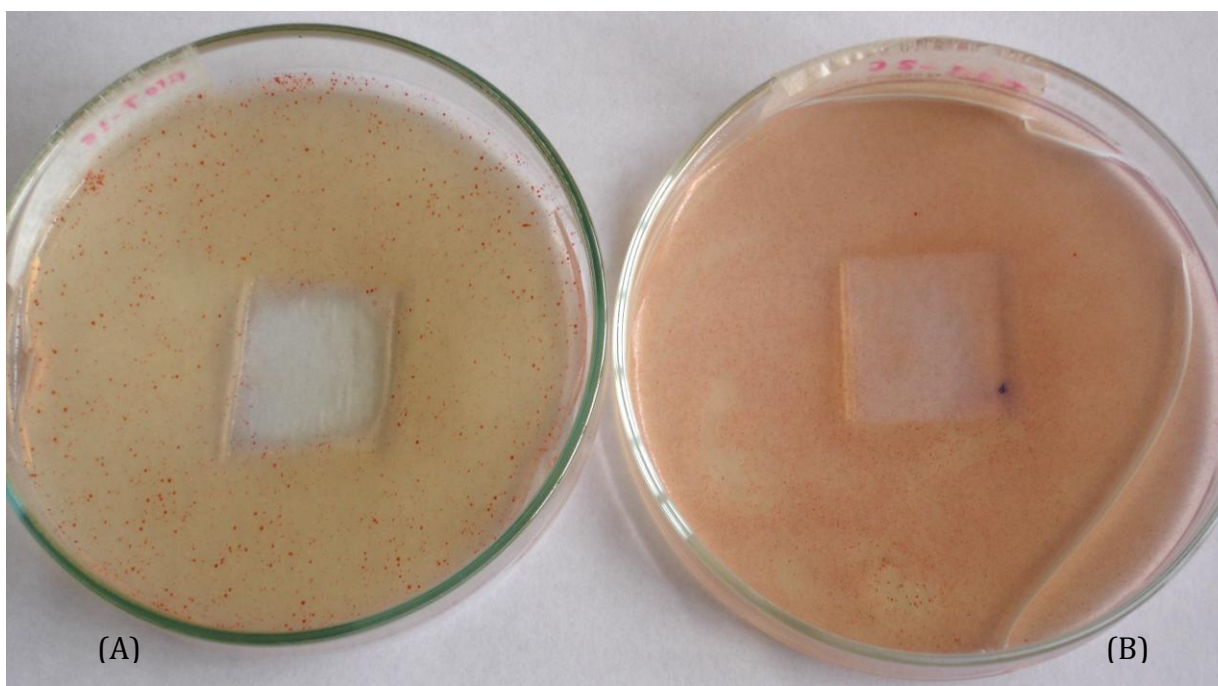


Figura 35: Teste microbiológico para amostras: (A) 1 camada de filme de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ ; (B) controle, sem filme de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ .

A Figura 36 ilustra os ensaios microbiológicos com a bactéria *Serratia marcescens* com amostras de superfície de vidro com 4 camadas e sem o filme nanoestruturado de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ . Na Figura 36 as placas de vidro com e sem coating de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  foram colocadas na mesma placa de Petri para avaliar o efeito antimicrobiano do filme nanoestruturado. A placa (A) é uma placa de vidro recoberta com o coating de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ , em que não observa-se a presença de bactérias *Serratia marcescens*, ou seja, as bactérias que foram colocadas no início do teste foram eliminadas pelo filme. A placa (B)

que é uma placa de vidro sem o recobrimento antimicrobiano apresenta a presença das bactérias.

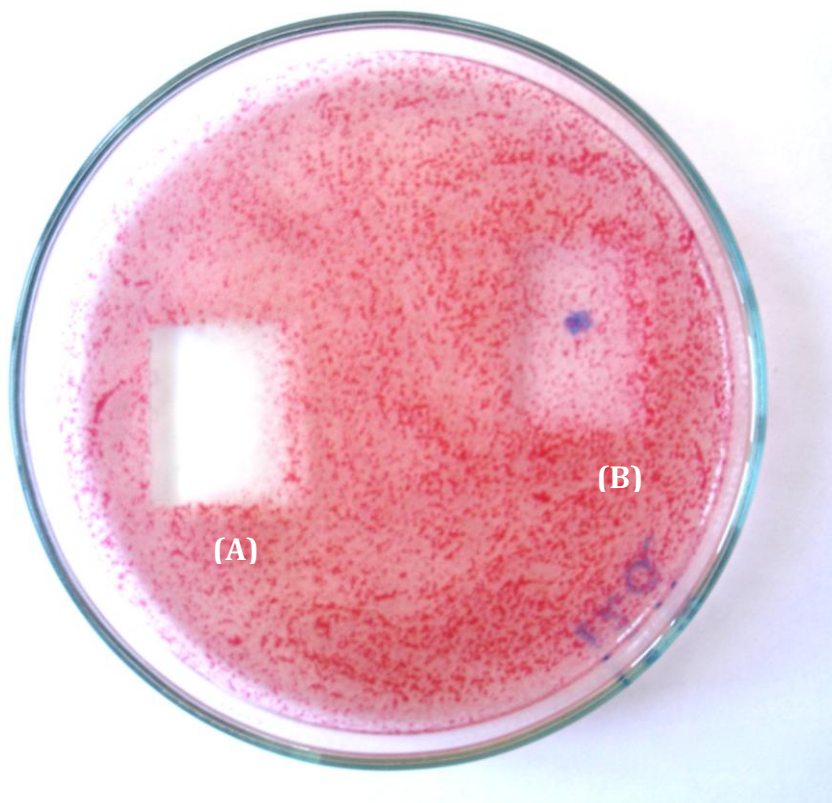


Figura 36: Teste microbiológico para amostras: (A) 4 camadas de filme de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ ; (B) controle, sem filme de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ .

Os testes microbiológicos apresentados acima mostraram que os filmes de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  apresentam eficiência antimicrobiana, porém são testes qualitativos.

Para comprovar a eficiência quantitativamente foram realizados testes de acordo com a norma JIS Z 2801.

As Tabelas 10 e 11 ilustram os resultados bactericidas para as amostras de vidro recobertas com filme nanoestruturado de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  com 1, 2 e 4 para a bactéria *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, respectivamente. Os coatings apresentaram elevada eficiência bactericida, ou seja, eliminaram 99,99 % e 100% das bactérias *Staphylococcus aureus*.

Tabela 10: Teste bactericida com a bactéria *Staphylococcus aureus* para os filmes de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS.

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero	Nº de bactérias após 24 horas de contato	Redução logarítmica	% de Redução
1 camada	$7,6 \times 10^5$	0	5,88	100
2 camadas	$7,6 \times 10^5$	210	4,56	99,99
4 camadas	$7,6 \times 10^5$	0	5,88	100

Para o bactéria *Escherichia coli* os coatings de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS eliminaram 99,5 % das bactérias e a amostra com 4 camadas de filme nanoestruturado eliminou 100% da bactérias de *Escherichia coli*.

Os filmes finos nanoestruturados de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS apresentaram um resultado mais satisfatório para a bactéria *Staphylococcus aureus* se comparada com a bactéria *Escherichia coli*, ou seja, os filmes de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS eliminaram mais as bactérias *Staphylococcus aureus* do que a bactéria *Escherichia coli*. A eficiência bactericida aumenta com o número de camadas, devido ao aumento da concentração de prata.

Tabela 11: Teste bactericida com a bactéria *Escherichia coli* para os filmes de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS.

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero	Nº de bactérias após 24 horas de contato	Redução logarítmica	% de Redução
1 camada	$1,3 \times 10^5$	600	2,34	99,53
2 camadas	$1,3 \times 10^5$	130	3,00	99,90
4 camadas	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	100

A Tabela 11 ilustra que o filme de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS independente do número de camadas apresentou resultado satisfatório, ou seja, os filmes apresentaram propriedades bactericidas de acordo com ensaio realizado com a norma JIS Z 2801.

#### 4.3.1.2 – Self-clean

A Figura 37 ilustra o espectro de transmitância no UV-vísivel dos filmes nanoestruturados com 1, 2 e 4 camadas de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$ , em que observa-se que os filmes finos de anatase apresentam-se transparentes no UV-visível.

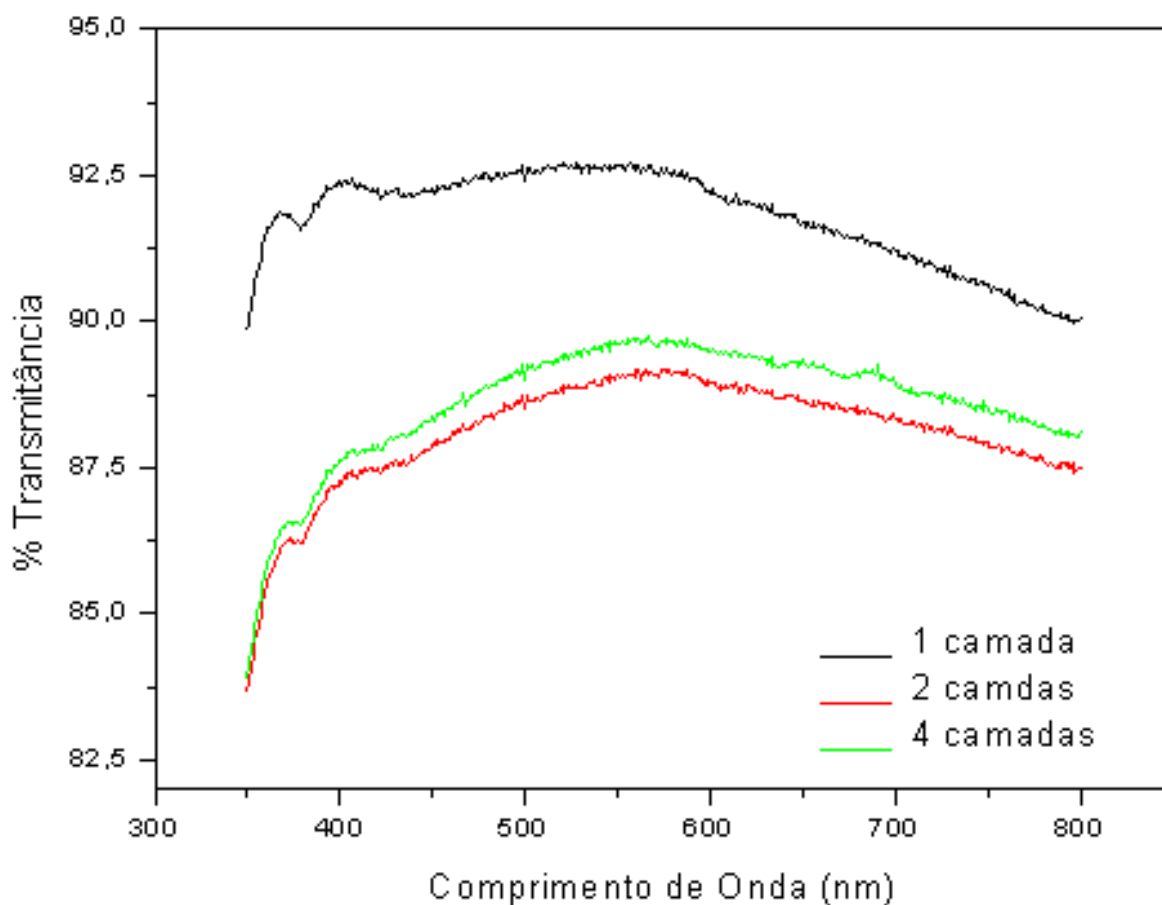


Figura 37: Espectro de UV-vísivel das amostras de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$ .

A Figura 37 ilustra que os filmes finos de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  apresentam transparência de aproximadamente 85 %, sendo que a transparência independe do número de camada de anatase/APS depositadas no substrato de vidro.

A Figura 38 ilustra uma fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme nanoestruturado de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 1 camada. Na Figura 38 pode-se observar que o filme



de titânia é contínuo e homogêneo, não apresentando deslocamento ou adesão ruim. O filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  nanoestruturado com uma camada possui uma espessura de aproximadamente 110 nm.

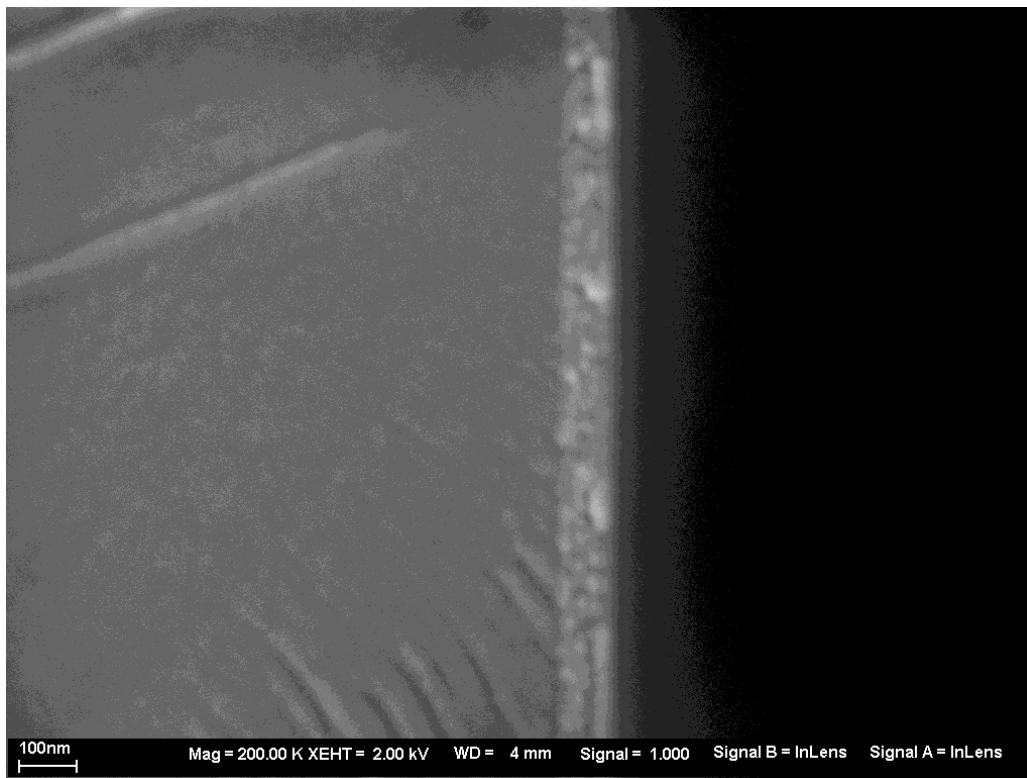


Figura 38: Fotomicrografia obtida por MEV-FEG para o filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 1 camada.

A Figura 39 ilustra uma fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal do filme nanoestruturado de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 4 camadas. A Figura 39 ilustra que a espessura do filme nanoestruturado com 4 camadas é superior ao filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 1 camada, tendo o filme de 4 camadas uma espessura média de aproximadamente 165 nm. As partículas que compõem o filme possuem um tamanho maior se comparado com o filme de 1 camada, mostrando que os tratamentos térmicos influenciaram no crescimento das nanopartículas, ou seja, os sucessivos tratamentos térmicos realizados no filme de 4 camadas, promoveram o crescimento das nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$ .

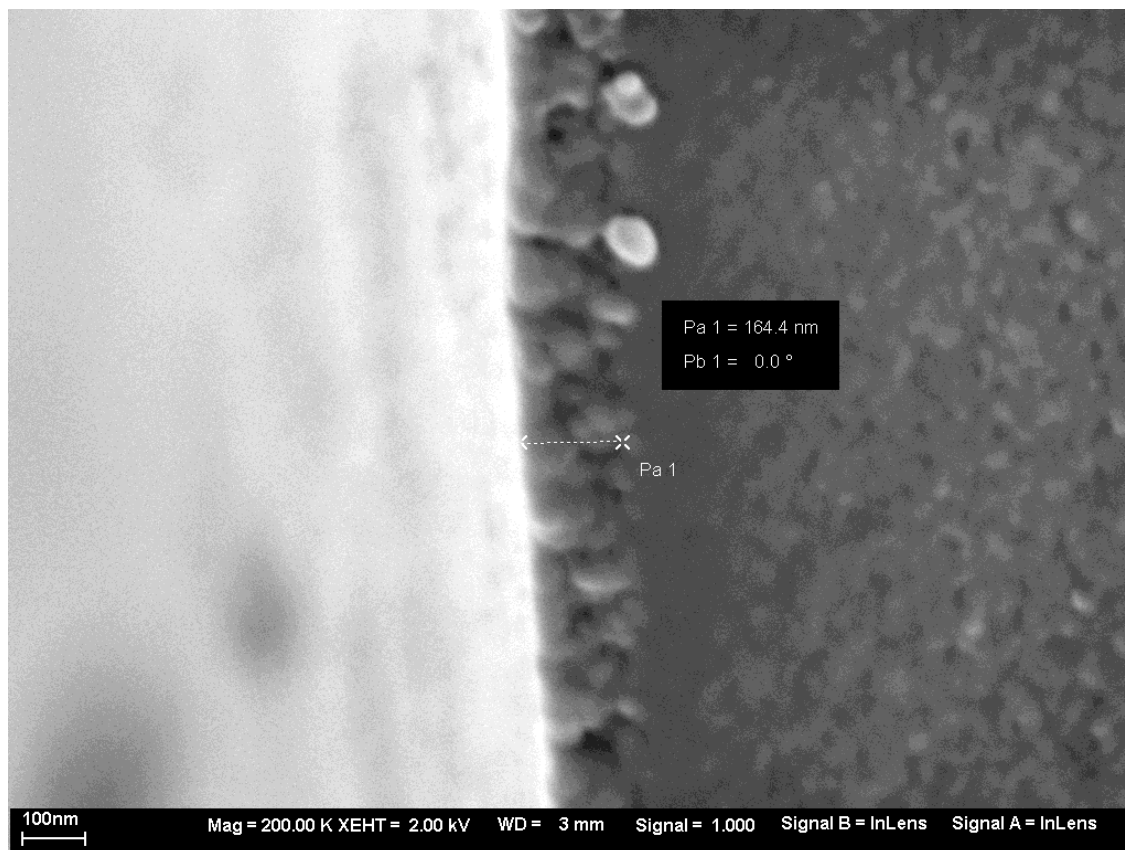


Figura 39: Fotomicrografia obtida por MEV-FEG para o filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 4 camadas.

A Figura 40 ilustra o espectro na região do UV-vísivel para a Rodamina B, em que observa-se uma absorção característica ao corante na região de 550 nm. Para avaliar a degradação da Rodamina com ação da luz é necessário acontecer uma diminuição na absorbância deste pico, o que indica a degradação do corante.

Na Figura 40, pode-se observar a curva de degradação da rodamina B, onde nota-se, que mesmo a um intervalo de tempo longo, 120 minutos, a absorbância (intensidade do pico) em aproximadamente 550 nm não sofreu alterações significativas, mostrando que a degradação da rodamina B apenas com a ação da luz é muito lenta.

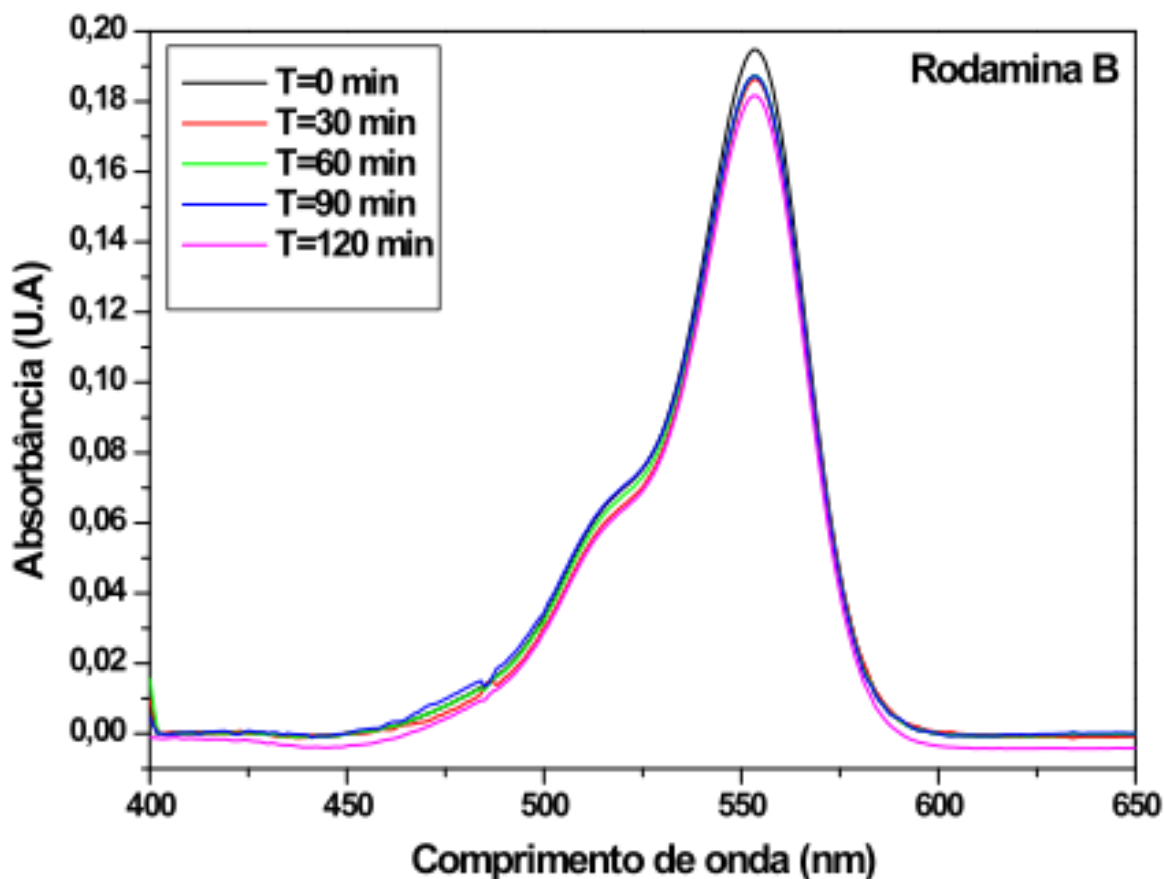


Figura 40: Espectro de degradação da Rodamina B com amostra de vidro sem filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$ .

A Figura 41 ilustra o espectro da Rodamina B exposta a luz e em contato com uma placa de vidro com filme nanoestruturado de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 1 camada. A Figura 41 ilustra que o filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 1 camada acelerou o processo de degradação da Rodamina B, sendo que o espectro da Rodamina B no tempo 30 minutos com o filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 1 camada possui uma absorvância aproximadamente 25 % menor se comparada com o espectro da rodamina b ilustrado na Figura 40.

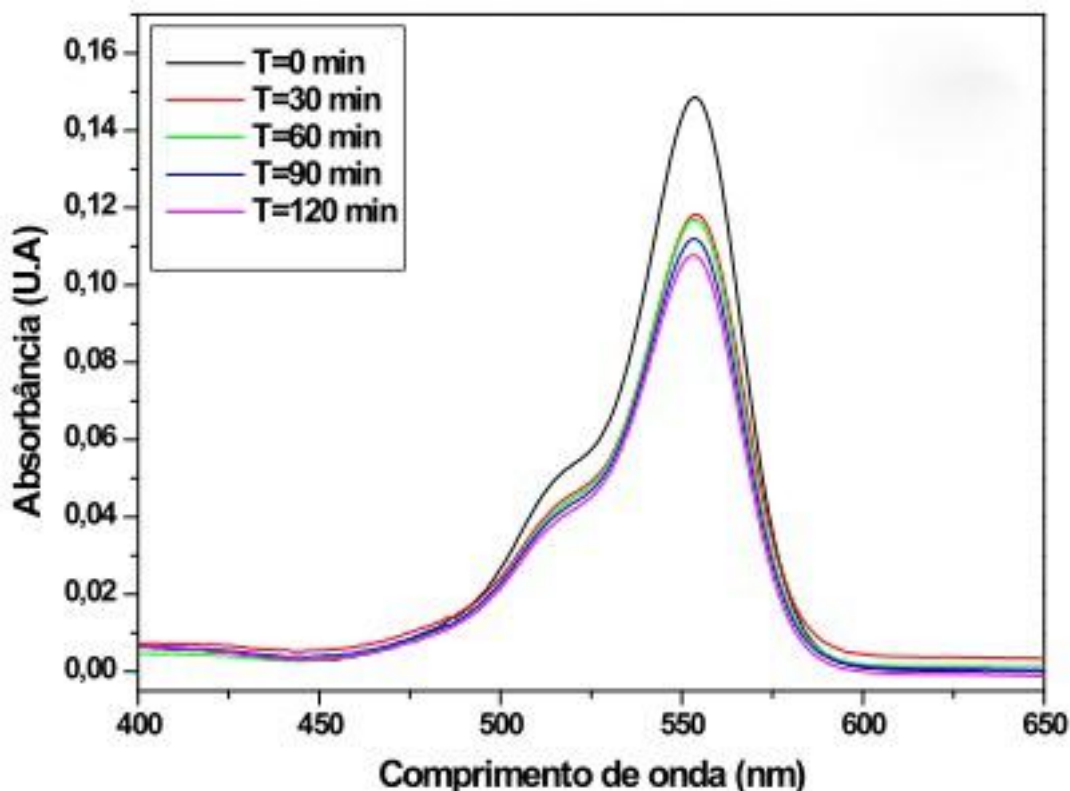


Figura 41: Espectro de degradação da Rodamina B para o filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com uma camada.

A Figura 42 ilustra o espectro da Rodamina B exposta a luz e em contato com uma placa de vidro com filme nanoestruturado de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 2 camadas. O filme nanoestruturado com duas camadas de anatase degradou a Rodamina B, sendo que no tempo de 120 minutos o filme de 2 camadas teve um desempenho superior ao filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 1 camada. O espectro de UV-vísivel da rodamina B ilustrado na Figura 24 apresenta uma absorvância 55 % menor que a absorvância da rodamina B, em contato com placas de vidro sem o filme de anatase.

Estes resultados mostram que o filme nanoestruturado de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  acelera o processo de degradação de materiais orgânicos, sendo que a degradação da rodamina B foi maior com o aumento do número de camadas de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$ , pois o filme com 2 camadas apresentou um resultado de degradação melhor que o filme de uma camada.

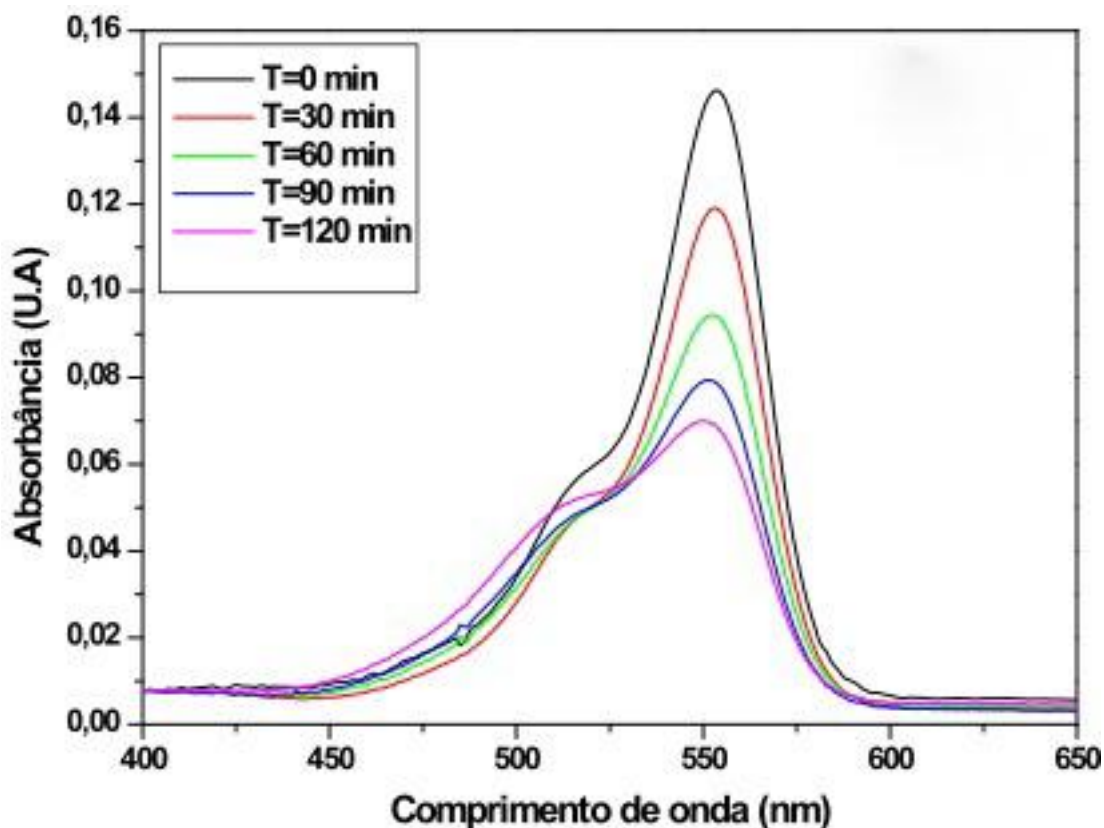


Figura 42: Espectro de degradação da Rodamina B para o filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 2 camadas.

A Figura 43 ilustra o espectro da Rodamina B exposta a luz e em contato com uma placa de vidro com filme nanoestruturado de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 4 camadas. Os resultados ilustrados na Figura 43 são semelhantes aos resultados apresentados para o filme com duas camadas de anatase, ou seja, o filme com 4 camadas degradou a rodamina B e para o tempo de 120 minutos apresentou praticamente a mesma degradação do filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com duas camadas. Porém para os tempos menores 30 minutos, o filme de 4 camadas degradou mais a rodamina B em relação ao filme com duas camadas de anatase.

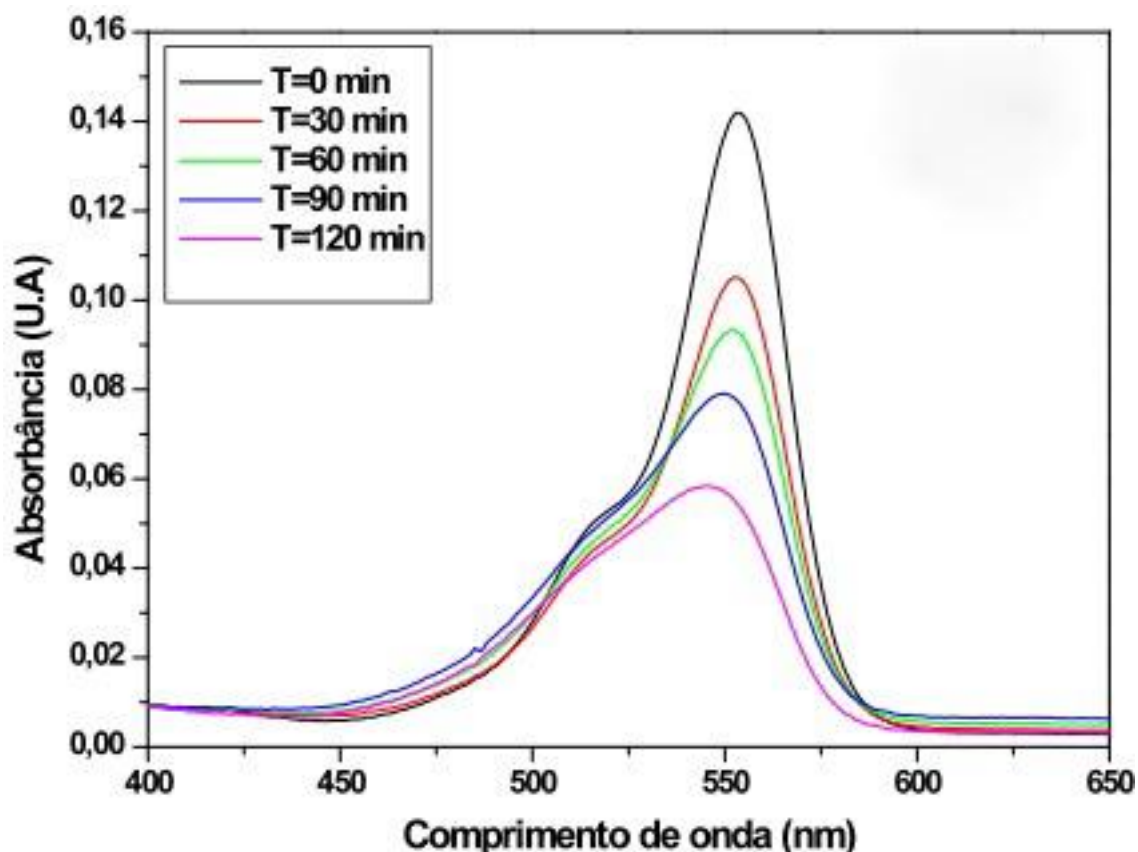


Figura 43: Espectro de degradação da Rodamina B para o filme de  $\text{TiO}_2/\text{APS}$  com 4 camadas.

A Figura 44 ilustra a curva cinética de degradação da Rodamina B em função do número de camadas de filme de  $\text{TiO}_2$  anatase. Na Figura 44 observa-se que o filme com uma camada degradou a Rodamina B nos primeiros 30 minutos de reação, porém a degradação praticamente se mantém constante ao longo do tempo. No caso dos filmes de 2 e 4 camadas com aumento do tempo de exposição do corante ao filmes de anatase ocorre um aumento da degradação da Rodamina B.

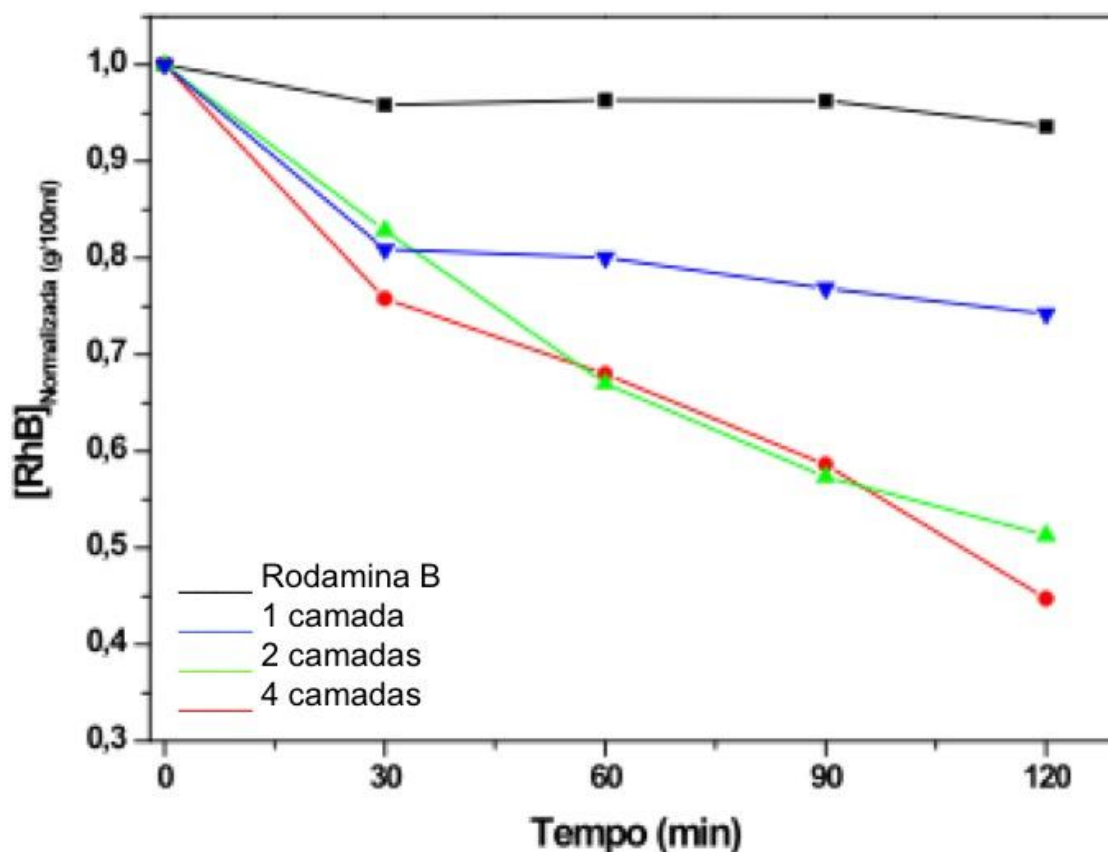


Figura 44: Curva cinética de degradação da Rodamina B.

#### 4.3.2 – Incorporação de nanocargas em Polímeros

Os materiais desenvolvidos de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  modificados com o siloxano 3-aminopropil trietoxisilano (APS) possuem grande aplicação quando incorporados em polímeros [74]. A principal dificuldade de incorporar cargas cerâmicas ou metálicas em polímeros com polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno (PE) e outros polímeros é que as cerâmicas e metais não são compatíveis quimicamente com a matriz polimérica, o que dificulta a sua dispersão e homogeneização.

No caso de nanocargas esta dificuldade é potencializada pela área superficial da partículas nanométricas, ou seja, quantidades muitas vezes baixas 1 a 5 % de nanocarga em massa representam um

volume muito grande, o que dificulta e/ou inviabiliza o processo de incorporação das nanocargas em matrizes poliméricas.

Para avaliar o efeito da agente funcionalizador na incorporação e compatibilização das nanopartículas com o PP foram realizados testes antimicrobianos em amostras de PP com SiO<sub>2</sub>/Ag e SiO<sub>2</sub>/Ag/APS.

A Tabela 12 e 13 ilustram os resultados bactericidas para o polímero PP com SiO<sub>2</sub>/Ag, realizado segundo a norma “JIS Z 2801”, para a bactéria *Staphylococcus* e *Escherichia coli*, respectivamente. Os resultados ilustrados nas Tabelas 12 e 13 mostram que a eficiência bactericida do produto foi muito baixa, ou seja, após 24 horas o material eliminou poucas bactérias.

Tabela 12: Teste bactericida com a bactéria *Staphylococcus aureus* para o SiO<sub>2</sub>/Ag incorporado em PP.

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero	Nº de bactérias após 24 horas de contato	Redução logarítmica	% de Redução
SiO <sub>2</sub> /Ag	1,8 x 10 <sup>6</sup>	1,9 x 10 <sup>5</sup>	0,98	89,44

Os resultados de eliminação de bactérias são baixos para as duas bactérias testadas *Staphylococcus aureus* (Tabela 12) e *Escherichia coli* (Tabela 13). Os resultados de % de redução de bactérias de 89 e 85 % são devidos a baixa homogeneidade do material SiO<sub>2</sub>/Ag no polímero.

Tabela 13: Teste bactericida com a bactéria *Escherichia coli* para o SiO<sub>2</sub>/Ag incorporado em PP.

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero	Nº de bactérias após 24 horas de contato	Redução logarítmica	% de Redução
SiO <sub>2</sub> /Ag	5,2 x 10 <sup>6</sup>	7,4 x 10 <sup>5</sup>	0,84	85,77

A Tabela 14 ilustra os resultados do teste bactericida para o polímero de PP com SiO<sub>2</sub>/Ag/APS, realizado segundo a norma “JIS Z



2801”, para a bactéria *Staphylococcus aureus*. A concentração de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS adicionada no polímero via masterbatch foi suficiente para eliminar 99,99% das bactérias *Staphylococcus aureus*.

Tabela 14: Teste bactericida com a bactéria *Staphylococcus aureus* para o SiO<sub>2</sub>/Ag/APS incorporado em PP.

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero	Nº de bactérias após 24 horas de contato	Redução logarítmica	% de Redução
SiO <sub>2</sub> /Ag/APS	5,2 x 10 <sup>5</sup>	0	5,71	99,99

A Tabela 15 ilustra resultados do teste bactericida para o polímero de PP com SiO<sub>2</sub>/Ag/APS, realizado segundo a norma “JIS Z 2801”, para a bactéria *Escherichia coli*. O material teve o mesmo efeito obtido para bactéria *Staphylococcus aureus* com a bactéria *Escherichia coli*, ou seja, eliminou 99,99 % das bactérias.

Tabela 15: Teste bactericida com a bactéria *Escherichia coli* para o SiO<sub>2</sub>/Ag/APS incorporado em PP.

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero	Nº de bactérias após 24 horas de contato	Redução logarítmica	% de Redução
SiO <sub>2</sub> /Ag/APS	2,5 x 10 <sup>5</sup>	0	5,39	99,99

Os resultados apresentados nas Tabelas 14 e 15 ilustram que incorporação de 0,01 % de SiO<sub>2</sub>/Ag/APS foi suficiente para que o PP apresenta-se propriedade bactericida, devido a nanopartículas de Ag incorporadas no polímero. O APS teve um pape fundamental no sistema para ajudar a compatibilizar e melhor a dispersão das nanopartículas híbridas na matriz polimérica.

Para avaliar o tempo de vida do efeito bactericida foram realizados testes de envelhecimento de acelerado por radiação ultravioleta (UV). Os testes foram realizados no departamento de

engenharia de materiais da UFSCar. As amostras de polímeros foram mantidas por 1.200 horas em uma câmara rotativa com uma lâmpada de xenônio de 6500W (fonte de radiação) com controles automáticos de temperatura e umidade. Esse período de 1.200 horas equivale a um período de 1 ano exposto a intempéries [86].

Após esse período, as amostras foram encaminhadas para a realização dos testes bactericidas pela norma JIS Z 2801:2000. As Tabelas 16 e 17 ilustram o resultado da norma JIS Z 2801:2000 para o polímero de PP com SiO<sub>2</sub>/Ag/APS após os testes de envelhecimento. Os resultados mostram que o material continua apresentando a propriedade bactericida, com uma pequena perda de eficiência.

Tabela 16: Teste bactericida com a bactéria *Staphylococcus aureus* para o SiO<sub>2</sub>/Ag/APS incorporado em PP, após ensaio de degradação.

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero	Nº de bactérias após 24 horas de contato	Redução logarítmica	% de Redução
SiO <sub>2</sub> /Ag/APS	1,7 x 10 <sup>5</sup>	60	3,45	99,96

Tabela 17: Teste bactericida com a bactéria *Escherichia coli* para o SiO<sub>2</sub>/Ag/APS incorporado em PP, após ensaio de degradação.

Amostra	Nº de bactérias no tempo zero	Nº de bactérias após 24 horas de contato	Redução logarítmica	% de Redução
SiO <sub>2</sub> /Ag/APS	2,2 x 10 <sup>5</sup>	1000	2,34	99,55

#### 4.4 Produtos Gerados

As Figuras 45, 46 e 47 ilustram algumas aplicações dos materiais que foram desenvolvidos nestes trabalhos. Estes materiais estão sendo usados em cubas de armazenamento de água de purificadores de água e embalagens rígidas.

A Figura 45 ilustra o purificador de água na qual a cuba de armazenamento de água utiliza as partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ . Neste caso as partículas desenvolvidas neste trabalho conferem ao purificador um grande diferencial, pois os purificadores que não possuem as partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  aplicadas na forma de filme fino ou incorporada no polipropileno a água não pode ser armazenada por mais que 2 dias. Nos purificadores que não contém estas partículas após 2 dias a água fica imprópria para consumo. Utilizando as partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  a água pode ser armazenada por até 7 dias.



Figura 45: Purificador de água que possui cuba de armazenamento de água em PP com  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ .

As Figuras 46 e 47 ilustram embalagens rígidas sem e com as partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ , respectivamente. As partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  evitam a degradação do morango, ou seja, aumentam o tempo de prateleira (shelf life) do morango. As embalagens que não possuem as partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  com 7 dias de armazenagem os morangos estão impróprios para serem consumidos (Figura 46). Quando as partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  são incorporadas no polipropileno, polímero na qual as embalagens são constituídas, com 7

dias de armazenagem os morangos não apresentam degradação, ou seja, estão em condições de serem consumidos.

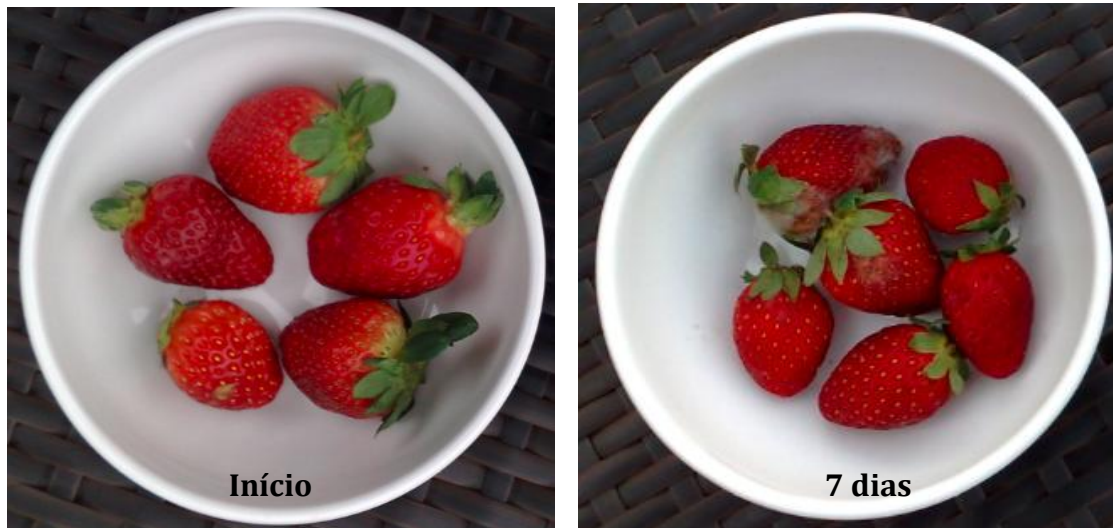


Figura 46: Embalagens de PP sem partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ .

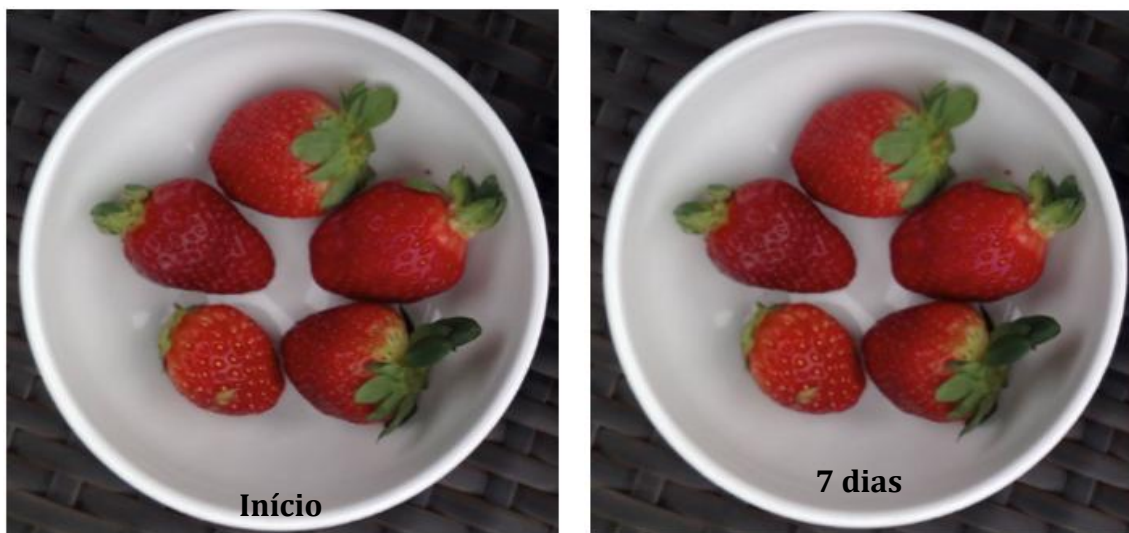


Figura 47: Embalagens de PP com partículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$ .

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais pode-se concluir que:

- O processo de funcionalização de nanopartículas pode ser realizado em nanopartículas comerciais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  utilizando o 3-aminopropil trietoxisilano (APS), onde este processo não interfere no tamanho e na área superficial das partículas;
- O processo sol-gel foi eficiente para obter nanomateriais puros e compósitos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ , conforme ilustrados nos dados difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia na região do infra-vermelho;
- Os dados de análise elementar de carbono e espectroscopia na região do infra-vermelho mostraram que pode-se obter materiais híbridos de cerâmica e compósito com APS. A reação de modificação da superfície do  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  pode ser realizada praticamente ao mesmo tempo que a formação dos materiais;
- As resinas obtidas das nanopartículas com a superfície modificada puderam ser aplicadas em superfícies vítreas para formar filmes finos com uma temperatura de tratamento térmico de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Os filmes finos nanoestruturados de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  apresentaram propriedade bactericida, de acordo com resultados da norma JIZ 2801 com excelente transparência, o que habilita o revestimento para uma aplicação no setor hospitalar, construção civil e equipamentos ópticos;
- Os filmes finos nanoestruturados de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  apresentaram propriedade self-clean (auto-limpante), de acordo com os resultados de degradação de rodamina B. Este resultado viabiliza a aplicação da resina para vidros da construção civil com baixa temperatura e tecnologia nacional.

- As nanopartículas de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{APS}$  podem ser incorporadas em polipropileno (PP) em concentrações baixas (0,01%) e este material passa a ter a propriedade bactericida, com durabilidade de 1 ano exposta a intempéries.
- A funcionalização com APS é fundamental para conseguir obter nanopartículas do compósito de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  dispersas em polímeros.

## REFERÊNCIAS

- 1 ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **Journal Physics Chemical**, Washington, v. 100, n. 32, p. 13226-13239, Aug. 1996.
- 2 ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, Washington, v. 271, p. 933-937, Feb. 1996.
- 3 GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, Amsterdam, v. 48, p. 1-29, Jan. 2000.
- 4 LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub> Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, London, v. 21, n. 3, p. 143-152, Feb. 1995.
- 5 LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>, part II. Particle and agglomerate morphologies. **Ceramics International**, London, v. 21, p. 153-158, Mar. 1995.
- 6 LEITE, E. R. Nanocrystals assembled from the bottom up. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. Washington: American Scientific Publishers, 2004. v. 6, p. 537-554.
- 7 BRANDLEY, J. S. et al. Surface chemistry on colloidal metals: a high-resolution nuclear magnetic resonance study of carbon monoxide adsorbed on metallic palladium crystallites in colloidal suspension. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 113, p. 4016-4017, Feb. 1991.
- 8 TERANISHI, T. et al. Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 10, p. 594-600, Nov. 1998.

9 DINEGA, D. P. et al. A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt. **Angewandte Chemie, International Edition**, Cambridge, v. 38, n. 12, p. 1788-1791, Nov. 1999.

10 THOMAS, J. R. Preparation and magnetic properties of colloidal cobalt particles. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 37, n. 7, p. 2914, Jan. 1966.

11 PUNTES, V. F. et al. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. **Science**, Washington, v. 291, n. 5511, p. 2115-2117, Mar. 2001.

12 YING, Y. Sol-gel derived materials. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 9, n. 11, p. 2247, Mar. 1997.

13 CAO, Y. et al. A bicomponent  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  particulate film for photocatalysis. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 12, p. 3445-3448, Aug. 2000.

14 NÜTZ, T. et al. Wet-chemical synthesis of doped nanoparticles: optical properties of oxygen-deficient and antimony-doped colloidal  $\text{SnO}_2$ . **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 104, p. 8430-8437, Mar. 2000.

15 PANG, G. et al. Controlling the particle size of calcined  $\text{SnO}_2$  nanocrystals. **Nano Letters**, Washington, v. 1, n.12, p. 723-726, Oct. 2001.

16 GOEBBERT, C. et al. Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions. **Thin Solid Films**, London, v. 351, p. 79-84, Oct. 1999.

17 MEULENKAMP, E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 102, p. 5566-5572, May 1998.



- 18 SINGHAL, A. Structure and growth kinetics of zirconium hydrous polymers in organic solutions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 246, n. 3, p. 197-208, May 1999.
- 19 GEDANKEN, A. et al. Sonochemical preparation and characterization of europium oxide doped in and coated on ZrO<sub>2</sub> and yttrium-stabilized zirconium (YSZ). **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 104, n. 30, p. 7057-7065, Aug. 2000.
- 20 TRENTLER, T. J. et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals by nonhydrolytic solution-based reactions. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 121, p. 1613-1614, Sept. 1999.
- 21 CAMARGO, E. R. et al. Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 13, p. 1181-1184, Oct. 2001.
- 22 UEKAWA, N. et al. Low temperature synthesis and characterization of porous anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 250, p. 285-290, Mar. 2002.
- 23 SEOK, S. I. et al. Photoluminescence probing of the formation of titanium dioxide sols from a titanium peroxide solution. **Journal American Ceramic Society**, Washington, v. 85, n. 7, p. 1888-1890, July 2002.
- 24 SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 11 July 1967.
- 25 KAKIHANA, M. T. Sol-gel preparation of high temperature superconducting. **Journal Sol-Gel Science Technology**, Amsterdam, v. 6, n. 1, p. 7-55, May 1996.

26 KAKIHANA, M. T. et al. Polymerized complex synthesis of perovskite lead titanate at reduced temperatures: possible formation of heterometallic (Pb,Ti)-citric acid complex. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 9, p. 451-456, Nov. 1997.

27 CERQUEIRA, M. et al. Synthesis of ultra-fine crystalline  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  powder by polymeric precursor method. **Materials Letters**, London, v. 22, p. 181-185, Feb. 1995.

28 NOBRE, M. A. L. et al. Synthesis and sintering of ultra fine  $NaNbO_3$  powder by use of polymeric precursors. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 28, p. 215-220, Sept. 1996.

29 QUINELATO, A. L. et al. Synthesis of nanocrystalline tetragonal zirconia by a polymeric organometallic method. **Applied Organometallic Chemistry**, Sussex, v. 13, n. 7, p. 501-507, July 1999.

30 NEOUZE, M. A. et al. Surface modification and functionalizations of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands. **Monatshefte fuer Chemie**, Amsterdam, v. 139, n. 3, p. 183-195, Feb. 2008.

31 PUKANSZKY, B. et al. Adhesion and surface modification. **Mineral Fillers in Thermoplastics**, Berlin, v. 139, p. 109-153, Aug. 1999.

32 GRANCHAROV, S. G. et al. Bio-functionalization of monodisperse magnetic nanoparticles and their use as biomolecular labels in a tunnel junction based sensor. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 109, n. 26, p. 13030-13035, July 2005.

33 DOTY, R. C. et al. Extremely stable water-soluble Ag nanoparticles. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 17, n. 18, p. 4630-4635, Aug. 2005.

34 MOON, J. H. et al. A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: I. Photo-initiator effects. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, London, v. 25, p. 301-312, Apr. 2005.

35 FRANTZ, R. et al. Triisopropoxysilyl-functionalized oxide nanoparticles using a di-tert-butyl phosphonate ester as the surface grafting agent. **Tetrahedron Letters**, Washington, v.45, p. 2935-2937, Feb. 2004.

36 KICKELBICK, G.; SCHUBERT, U. Organic functionalization of metal oxide nanoparticles. In: BARATON, M. I. (Ed.). **Synthesis, functionalization and surface treatment of nanoparticles**. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, 2003. p. 91-102.

37 PORTNEY, N. G. et al. Organic and inorganic nanoparticles hybrids. **Langmuir**, Washington, v. 21, p. 2098-2103, Jan. 2005.

38 YANG, Y. et al. Preparation of surface modifications of mesoporous titania with monosubstituted Keggin units and their catalytic performance for organochlorine pesticide and dyes under UV irradiation. **Applied Catalysis A: General**, New York, v. 273, p. 201-210, July 2004.

39 DOBRICK, M. S. et al. Surfactant-free synthesis and functionalization of gold nanoparticles. **Journal American Chemical Society**, Washington, v. 127, p. 12816-12817, Aug. 2005.

40 ZAYATS, M. Reconstitution of apo-glucose dehydrogenase on pyrroloquinoline quinone-functionalized Au nanoparticles yields an electrically contacted biocatalyst. **Journal American Chemical Society**, Washington, v. 127, p. 12400-12406, Aug. 2005.

41 KISAILUS, D. et al. Functionalized gold nanoparticles mimic catalytic activity of a polysiloxane-synthesizing enzyme. **Advanced Materials**, New York, v. 17, p. 1234-1235, May 2005.

- 42 PRICE, R. et al. All-aromatic, nanometer-scale, gold-cluster thiolate complexes. **Journal American Chemical Society**, Washington, v. 127, p. 13750-13751, June 2005.
- 43 HOSTETLER, M. J. et al. Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size. **Langmuir**, Washington, v. 14, p. 17-30, May 1998.
- 44 CLIFFEL, D. E. et al. Mercaptoammonium-monolayer-protected, water-soluble gold, silver, and palladium clusters. **Langmuir**, Washington, v. 16, p. 9699-9702, Oct. 2000.
- 45 CHEN, S. et al. Water soluble silver nanoparticles functionalized with thiolate. **Chinese Chemical Letters**, Tokio, v. 11, p. 1169-1170, Nov. 1999.
- 46 CHEN, S. et al. Synthesis and characterization of carboxylate-modified gold nanoparticle powders dispersible in water. **Langmuir**, Washington, v. 15, p. 1075-1082, Jan. 1999.
- 47 WARNER, M. G. Synthesis and assembly of functionalized gold nanoparticles. In: BARATON, M. I. (Ed.). **Synthesis, functionalization and surface treatment of nanoparticles**. Stevenson Ranch: American Scientific Publisher, 2003. p. 67.
- 48 BRUST, M. et al. Synthesis and reactions of functionalized gold nanoparticles. **Chemical Communication**, Cambridge, v. 16, p. 1655-1656, Aug. 1995.
- 49 JIANG, H. et al. Synthesis and thermal and wetting properties of Tin/Silver alloy nanoparticles for low melting point lead-free solders. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 19, p. 4482-4485, Nov. 2007.
- 50 KOLLIPOULOU, S. et al. Hybrid silicon: organic nanoparticle memory device. **Journal Applied Physics**, New York, v. 94, p. 5234-5239, Oct. 2003.

51 LEE, M. S. et al. Synthesis of photocatalytic nanosized  $\text{TiO}_2$ -Ag particles with sol-gel method using reduction agent. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 242, p. 135-140, Dec. 2005.

52 SEN, S. et al. Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped  $\text{TiO}_2$  cermet thin films. **Thin Films Solid**, Lausanne, v.447, p.245-249, Mar. 2005.

53 GERD, H. et al. Thiol-functionalized undecagold clusters by ligand exchange: synthesis, mechanism, and properties. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 44, p. 6149-6158, June 2005.

54 RAMIREZ, E. et al. Influence of organic ligands on the stabilization of palladium nanoparticles. **Journal of Organometallic Chemistry**. Lausanne, v. 689, p. 4601-4610, Nov. 2004.

55 ULMAN, A. Formation and structure of self-assembled monolayers. **Chemical Reviews**, Washington, v. 96, p. 1533-1554, Apr. 1996.

56 ROTHON, R. N. **Particulate-filled polymer composites**. Harlow: Longman, 1995. p. 123.

57 ZHANG, Q. L. et al. Particle-size-dependent distribution of carboxylate adsorption sites on  $\text{TiO}_2$  nanoparticle surfaces: Insights into the surface modification of nanostructured  $\text{TiO}_2$  electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 108, p. 15077-15083, Sept. 2004.

58 SUBBIAH, A. et al. A family of microporous materials formed by Sn(IV) phosphonate nanoparticles. **Journal American Chemical Society**, Washington, v.127, p. 10826-10827, Jan. 2005.

59 MUTIN, P. H. Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules. **Journal Materials Chemistry**, Cambridge, v. 15, p. 3761-3768, May 2005.

60 HOQUE, E. et al. Alkylphosphonate modified aluminum oxide surfaces. **Journal Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, p. 10855-10861, June 2006.

61 WHITE, M. A. et al. Toward the syntheses of universal ligands for metal oxide surfaces: controlling surface functionality through click chemistry. **Journal American Chemical Society**, Washington, v. 128, p. 11356-11357, Aug. 2006.

62 FORGET, L. et al. Surface modification of aluminum by n-pentane phosphonic acid: XPS and electrochemical evaluation. **Applied Surface Science**, Oxford, v. 205, p. 44-55, Jan. 2003.

63 SILVA, C. R. et al. Influence of the TiO<sub>2</sub> content on the chromatographic performance and high pH stability of C-18 titanized phases. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1114, p. 45-52, May 2006.

64 SILVA, C. R. et al. New stationary phases based on silica for high performance liquid chromatography. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 270-276, maio 2004.

65 SILVA, C. R. et al. Preparation and characterization of a new C<sub>18</sub> urea phase based on titanized silica. **Journal of Chromatography A**, New York, v. 1087, p. 29-37, Apr. 2005.

66 SILVA, C. R. et al. Titanized silicas, modified by C18, as promising stationary phases for high pH separations. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1073, p. 155-162, Feb. 2005.

67 SILVA, R. B. et al. Chromatographic evaluation of radiation-immobilized poly(methyloctylsiloxane) on titanium-grafted silica. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 845, p. 417-422, July 1999.

- 68 ALLEN, C. G. et al. Surface modification of ZnO using triethoxysilane-based molecules. **Langmuir**, Washington, v. 24, p. 13393-13398, Oct. 2008.
- 69 BAUER, F. et al. Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 1 FTIR and multi-nuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting. **Macromolecular Chemistry and Physic**, Weinheim, v. 201, p. 2654-2659, Aug. 2000.
- 70 BAUER, F. et al. Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 47, p. 147-153, Aug. 2003.
- 71 GLASEL, H. J. et al. Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 2 - Characterization of radiation-cured polymeric nanocomposites. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Weinheim, v. 201, p. 2765-2770, Dec. 2000.
- 72 BAUER, F. et al. Functionalized inorganic/organic nanocomposites as new basic raw materials for adhesives and sealants Part 1. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Amsterdam, v. 24, p. 519-522, Jan. 2006.
- 73 BAUER, F. et al. Functionalized inorganic/organic nanocomposites as new basic raw materials for adhesives and sealants Part 2. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Amsterdam, v. 26, p. 567-570, May 2006.
- 74 CHENG, Q. et al. Surface-modified antibacterial TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> nanoparticles: preparation and properties. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, p. 4154-4160, Apr. 2006.
- 75 POSTHUMUS, W. et al. Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 269, p. 109-116, Mar. 2004.

76 WANG, S. et al. Antibacterial activity of nano-SiO<sub>2</sub> antibacterial agent grafted on wool surface. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdam, v. 202, p. 460-465, Dec. 2007.

77 LIU, S. et al. Gram-scale synthesis and biofunctionalization of silica-coated silver nanoparticles for fast colorimetric DNA detection. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 77, p. 2595-2600, Mar. 2005.

78 SOLOUKHIN, V. et al. Mechanical properties of silica – (meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate. **Polymer**, Amsterdam, v. 43, p. 6169-6181, Aug. 2002.

79 LI, F. et al. Effects of preparation method on microstructure and properties of UV-curable nanocomposite coatings containing silica. **Journal of Applied Polymer Science**, Cambridge, v. 98, p. 1119-1124, Mar. 2005.

80 LUO, X. et al. Photosensitivity of titania-doped hybrid polymer prepared by an anhydrous sol-gel process. **Optical Materials**, New York, v. 27, p. 1461-1466, Apr. 2005.

81 JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. **JIS Z 2801**: Antimicrobial products – test for antimicrobial activity and efficacy. Tokio, 2000. 11p.

82 PPG INDUSTRIES OHIO (United States). C. B. Greenberg. **Photocatalytically-activated self-cleaning article and method of making same**. US 641358, 4 Jan. 1999, 7 Feb. 2002.

83 NOGUEIRA, R. F. P. et al. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 69-72, fev. 1998.

84 TAYLOR, P. L. et al. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings: Part II: physical properties. **Biomaterials**, Oxford, v. 26, p. 7230-7240, Dec. 2005.



85 LIBANORI, R. et al. Effect of TiO<sub>2</sub> surface modification in Rhodamine B photodegradation. **Journal Sol-Gel Science Technology**, Amsterdam, v. 49, p. 95-100, Aug. 2008.

86 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G 155**: Standard practice for operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metallic Materials. New York, 1996. 5 p.