



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

## **TESE DE DOUTORADO**

**CELULOSE E/OU POLIANILINA E/OU NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS COM A APLICAÇÃO: BACTERICIDA E  
SISTEMAS CAPACITIVOS**

Inês Maria de Souza Araújo  
Doutoranda

Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior  
Orientador

Teresina - PI, Julho de 2017

**INÊS MARIA DE SOUZA ARAÚJO**

**CELULOSE E/OU POLIANILINA E/OU NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS COM A APLICAÇÃO: BACTERICIDA E  
SISTEMAS CAPACITIVOS**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior

Teresina - PI, Julho de 2017

**CELULOSE E/OU POLIANILINA E/OU NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS COM A APLICAÇÃO: BACTERICIDA E  
SISTEMAS CAPACITIVOS**

**INÊS MARIA DE SOUZA ARAÚJO**

Aprovada por:

---

Prof. Dr. JOSÉ RIBEIRO DOS SANTOS JUNIOR  
Universidade Federal do Piauí – UFPI (Presidente)

---

Prof. Dr. JOSE MILTON ELIAS DE MATOS  
Universidade Federal do Piauí – UFPI (Titular)

---

Profa. Dr. DANIEL DIAS RUFINO ARCANJO (Titular)  
Universidade Federal do Piauí – UFPI

---

Profa. Dra. ALDEÍDIA PEREIRA DE OLIVEIRA (Titular)  
Universidade Federal do Piauí – UFPI

---

Profa. Dr. BARTOLOMEU CRUZ VIANA NETO (Titular)  
Universidade Federal do Piauí – UFPI

Teresina - PI, Julho de 2017

## *DEDICATÓRIA*

*“A Deus, Maria e aos meus pais, Francisca Alves de Araújo Sousa e José de Ribamar Souza Sobrinho pelas orações, apoio e amor”.*

*“Obrigada por tudo”!*

*“E quando tudo começou era muito lindo. Sempre foi tudo perfeito, pois Deus nunca falha. O tempo foi passando, mas sempre tive a certeza de que tudo daria certo, conforme os planos de Deus, a Vitória.*

*Em um belo dia, veio o vento, de repente a ventania e o vendaval, logo em seguida a tempestade e bruscamente o furacão. Tudo balançou, a entropia do sistema aumentou. A prova foi dura, mas eu como uma filha de Deus que crer mesmo sem ver e acreditando nas promessas do meu Pai, tudo passou. E hoje eu estou aqui de pé, como Deus me prometeu e eu acreditei e para dizer a todos que devemos seguir sempre confiantes em Deus, por que a vitória pertence aqueles que permanecem mais tempo firme na Fé:”*

**OBRIGADA MEU DEUS POR TUDO!  
OBRIGADA VIRGEM MARIA POR SEU OLHAR  
MISERICORDIOSO!**

*Eu sou Inês Maria de Souza Araújo. Sou filha de Deus!*

## **AGRADECIMENTOS**

*Primeiramente agradeço a **Deus** pela vida e por todas as bênçãos recebidas, por me fortalecer e me manter firme na fé, pois foi pela Fé em Deus e por seu amor incondicional, que venci.*

*À **Nossa Senhora** pela sua intercessão por mim ao Pai.*

*À minha mãe **Francisca** pelas orações e por estar sempre do meu lado. Te amo vida.*

*Ao meu pai **José** pela a oportunidade que me proporcionou nos estudos.*

*Ao meu orientador Prof. Dr. **José Ribeiro dos Santos Júnior** pela orientação, compreensão e amizade.*

*Aos meus **irmãos** e sobrinhos pelo apoio.*

*Aos meus avós **Luzia Moura** e **Luis Pereira** (In Memorin) pelo amor recebido.*

*Aos amigos que surgiram nos últimos minutos do segundo tempo: **Lindalva Moura** e **Leanne Sousa**.*

*Aos colegas do Laboratório de Bioeletroquímica e em especial **Hugo Leandro, Figuerêido, Dy Napoles, Jéssica e Natália**.*

*Aos técnicos do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) e em especial **Marli**, por quase 10 anos de amizade, dedicação e ajuda.*

*Ao **Instituto de Química de São Carlos** (CAQI/IQSC/USP), pelas as análises realizadas que contribuíram para o sucesso deste trabalho.*

*Aos professores da Universidade Federal do Piauí pelo conhecimento adquirido durante a academia.*

*À **Capex** e **CNPQ** pela bolsa de estudos durante a iniciação científica, mestrado e de doutorado.*

*Enfim agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional e para a realização deste trabalho.*

**Muito obrigada!**

## RESUMO

A celulose é um material abundante e de baixo custo, que se apresenta em diversas formas seja pura, combinada ou modificada. Entre as formas a celulose bacteriana (CB) e a celulose microcristalina (CM) foram utilizadas. No Capítulo 1, apresenta-se o estudo dos nanocompósitos de celulose/cobre obtidos por deposição hidrotérmica do metal sobre os hidrogéis de celulose. A produção e aplicação de CB tem sido objeto de estudos e apresentados em diversos trabalhos. Entre as aplicações destacam-se as da área médicas e correlatas. Entretanto, sua aplicação bactericida foi limitada por não possuir atividade antimicrobiana. O hidrogel de CB possui afinidade para adsorção de metais, na forma de íons, ou reduzidos, na forma de óxidos ou de nanopartículas metálicas. Entre os metais, destaca-se o cobre devido às suas propriedades antimicrobianas. As nanopartículas do metal sobre CB, foram obtidas pelo processo hidrotérmico. As membranas foram submetidas ao processo de síntese hidrotérmica a uma temperatura de 150 °C, variando-se o tempo de exposição de 3, 6, 24 e 48 horas, obtendo-se os nanocompositos de CB-Cu que foram caracterizados por FTIR, MEV, AFM, DRX e TGA. Os filmes apresentaram características dependentes do tempo de aquecimento com diferentes fases de  $Cu_xO_y$ . As amostras das várias sínteses foram submetidas ao teste de difusão de disco mostrando excelentes atividades bactericidas para os diversos microorganismos testados. No Capítulo 2, a CM foi utilizada para a redução do metal, pelo processo hidrotermico em temperatura fixa de 150 °C e concentração variável de Cu (250 mg, 500 mg e 750 mg), formando compósitos CM-Cu. A CM e o compósito CM-Cu foram utilizados na síntese da polianilina (PANI). Os materiais CM, PANI, PANI-CM, PANI-CM-Cu foram caracterizados por FTIR, MEV, DRX, TGA e verificado a condutividade por medidas de impedância espectroscópica. Os valores de condutividades obtidos variaram de acordo com o tipo de amostra, sendo crescente da  $CM < CM-Cu < PANI-CM < PANI < PANI-CM-Cu$ . Pastilhas obtidas dos materiais: CM, PANI, PANI-CM e PANI-CM-Cu foram submetidas ao teste de difusão de disco mostrando excelentes atividades bactericidas para bactérias gram-negativas, gram-positivas e para o fungo *Candida albicans*. A presença da celulose nos compositos de PANI-CM melhorou as propriedades da PANI aumentando sua resistência mecânica e a presença de metais (PANI-CM-Cu), aumentou a condutividade dos compósitos. A CM foi utilizada para estabilizar metais no processo hidrotermal, por isso foi feito um teste em meio alcalino de produção de nanopartículas de diversos metais. Por outro lado, anilina foi utilizada para redução dos metais e obtenção de nanopartículas. No Capítulo 3 apresentamos uma nova metodologia para síntese de nanopartículas a partir de sais de ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $C_2H_3O_2^-$ ) dos metais (Ag, Au, Fe, Co, Cu, Ni e Zn). Diversos modos de preparo são encontrados na literatura e o controle do tamanho das nanopartículas durante sua síntese é de importância fundamental para desenvolvimento de novos dispositivos e nanomateriais. Nesta etapa foi sintetizada nanopartículas de cobre, zinco, níquel, cobalto, prata e ferro. Os resultados de UV-vis mostraram picos característicos das bandas plamônicas das nanopartículas e as imagens de MET mostraram nanopartículas em tamanho nanométricos que variaram de 4 nm a 100 nm.

**Palavras-chave:** celulose, síntese hidrotermal, nanopartículas e polianilina.

## ABSTRACT

Cellulose is an abundant and low-cost material, which comes in many forms pure, blended or modified. Among these forms, bacterial cellulose (BC) and microcrystalline cellulose (MC) were used in this research. In Chapter 1, shows the study of copper/cellulose nanocomposites obtained by hydrothermal deposition of metal on cellulose hydrogels. The production and application of BC has been the object of studies, and presented in several works. Among the applications highlighted are the medical and related areas. However, its bactericidal application was limited due to its lack of antimicrobial activity. The BC hydrogel has affinity for adsorption of metals, in the form of ions, or reduced, in the form of oxides or metallic nanoparticles. Among the metals, copper stands out due to its antimicrobial properties. The copper nanoparticles on BC were obtained by hydrothermal process. The membranes were submitted to hydrothermal synthesis processing at a temperature 150°C, varying the exposure time of 3, 6, 24 and 48 hours, obtaining the BC-Cu nanocomposites that were characterized by FTIR, MEV, AFM, XRD and TGA. The layers showed characteristics dependent on the heating time with different phases of  $Cu_xO_y$ . The samples of several synthesis were submitted to disk diffusion test showing superior bactericidal activity for the several microorganisms tested. In Chapter 2, MC was used to metal reduction, by the hydrothermal process, with a fixed temperature at a 150°C and variable concentration of Cu (250 mg, 500 mg e 750 mg), forming MC-Cu composites. MC and the MC-Cu composite were used in the synthesis of polyaniline (PANI). The materials MC, PANI, PANI-MC, PANi-MC-Cu were characterized by FTIR, MEV, DRX, TGA and verified the conductivity by spectroscopic impedance measurements. The obtained conductivity values varied according to the type of sample, being increased by CM <CM-Cu <PANI-CM <PANI <PANI-CM-Cu. Pastille obtained from the materials: CM, PANI, PANI-CM and PANI-CM-Cu were submitted to the disc diffusion test showing excellent bactericidal activities for gram-negative and gram-positive bacteria and for the fungus *Candida albicans*. The presence of the cellulose in the PANi-MC composites improved the PANi properties and the presence of metals (PANi-MC-Cu) raised the composite conductivity. The MC was used to stabilize metals in the hydrothermal process, therefore was carried out a test in alkaline medium of the production of nanoparticles of several metals. By the way, aniline was used to reduce the metals and to obtain nanoparticles. In chapter 3, it is showed a new methodology to nanoparticles synthesis from salts ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $C_2H_3O_2^-$ ) and metals (Ag, Au, Fe, Co, Cu, Ni e Zn). Several methods of preparation are found in the literature and the control of the size of the nanoparticles during their synthesis is of fundamental importance for the development of new devices and nanomaterials. In this step nanoparticles of copper, zinc, nickel, cobalt, silver and iron were synthesized. The UV-vis results showed characteristic peaks of the plasmonic bands of the nanoparticles and the TEM images showed nano-sized nanoparticles ranging from 4 nm to 100 nm.

**Keywords:** cellulose, hydrothermal synthesis, nanoparticles and polyaniline.



## LISTA DE ABREVIATURAS

- AC-** Acetato de celulose
- AFM-** Microscopia de Força Atômica
- APS-** aminopropiltriétoxissilano
- CB-** Celulose Bacteria
- CB-Cu-** Membrana com Nanopartículas de Cobre
- CIMS-** concentração inibitória mínima
- CNF-** Nanofibras de celulose
- CM-** Celulose Microcristalina
- CNW-** nanowhiskers de celulose
- CSA-** ácido canforsulfônico
- CPs-** polímeros condutores
- CuNPs-** Nanopartículas de Cobre
- DBSA-** ácido dodecilbenzenossulfônico
- EDS-** Espectroscopia de Energia Dispersiva
- DRX -** Difração de Raios-X
- FTIR-** Espectroscopia de infravermelho por transformação de Fourier
- GO-** Óxido de grafeno
- HT-** Hidrotermal
- HT-CB-Cu-** Hidrotermal das Membranas de Celulose Bacteriana com Nanopartículas de Cobre
- MDD-** Método de difusão em disco
- MET-** Microscopia de Transmissão eletrônica
- MEV -** Microscopia Eletrônica de Varredura
- NPs-** Nanopartículas
- PANI-** Polianilina
- PANi-CM -** Polímero (PANi + CM)
- PANi-CM-Cu -** Polímero (PANi + CM+Cu)
- PPy-** polipirrol
- PSA -** persulfato de amônia
- PSS-** poliestireno
- RGO-** Óxido de grafeno reduzido
- SH-** Síntese Hidrotermal
- TG -** Análise termogravimétrica
- UV-vis-** espectroscopia no ultravioleta visível

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática da celulose (NULTSCH, 2008).....21
- Figura 2.** Esquema das possíveis ligações de hidrogênio existentes na molécula de celulose. As ligações de hidrogênio intermoleculares estão representadas por linhas tracejadas e as ligações de hidrogênio intramoleculares, por linhas pontilhadas. (Adaptado de (PINKERT *et al.*, 2009; DOMINI, 2010 e RAVEN, EVERT e EICHHORN, 2010).....23
- Figura 3.** A) Membrana de CB pura não submetida à síntese; (B) Membrana de CB pura submetida à síntese hidrotermal na ausência de cobre; (C), (D), (E) e (F) Membrana de CB submetida à síntese hidrotermal na presença de cobre, por 3, 6, 24 e 48 horas respectivamente, a 150 °C.....33
- Figura 4.** Espectro de FT-IR da CB pura e CB-Cu em diferentes tempos: (a) CB pura, (b) BC-Cu HT 3 h, (c) BC-Cu HT 24h e (d) BC-Cu HT 48h.....35
- Figura 5.** DRX da membrana de CB-pura.....36
- Figura 6.** DRX para as membranas de: HT de BC-Cu 3h, BC-Cu 6 h, BC-Cu 24 h e BC-Cu 48h.....36
- Figura 7.** Imagens de MEV (A) CB pura e HT de (B) BC-Cu 3h, (C) BC-Cu 6 h (D) BC-Cu 24h e (E) BC-Cu 48h.....39
- Figura 8.** Imagens de (AFM): A) CB-Pura e HT de B) CB-Cu-3H e C) CB-Cu-48H.....40
- Figura 9.** TGA e DTG da CB-pura na faixa de temperatura de 25 a 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante (Ar).....42
- Figura 10.** Curvas de TGA e DTG para Celulose Bacteriana com cobre, síntese Hidrotermal em: A) 3; B) 6; D) 24 e E) 48 h, temperatura de 25 a 600, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera oxidante (Ar).....43
- Figura 11.** Atividade antimicrobiana CB-Cu contra bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus*, *Enterococcus sp.*, *Staphylococcus epidermidis*) e Gram-negativas (*Escherichia coli.*, *Salmonella enterica*, *Pseudomonas aeruginosa*) e para o fungo *Candida albicans*.....45
- Figura 12.** Mecanismo de ação do cobre na membrana da bactéria. OBS: ÁGUA\*: água extracelular; ÁGUA\*\*: água periplasmática das bactérias Gram Negativas; ÁGUA\*\*\*: água intracelular; SOD: enzima superóxido dismutase.....47
- Figura 13.** Estruturas químicas de alguns polímeros condutores (XIA e WEI, 2010) ..... 63

<b>Figura 14.</b> Áreas de aplicação dos polímeros condutores (JANG, 2006).....	64
<b>Figura 15.</b> Estrutura geral da Polianilina (PANI), mostrando as unidades reduzidas e oxidadas.....	65
<b>Figura 16.</b> Polimerização oxidativa em meio ácido, doping/dedoping da PANI (HAN, et al., 2017).....	66
<b>Figura 17.</b> Condutividade de polímeros eletrônicos. A condutividade aumenta com o aumento da dopagem (MACDIARMID, 2001).....	68
<b>Figura 18.</b> Representação esquemática da celulose e polimerização oxidativa da PANI (JANAKI et al., 2013).....	70
<b>Figura 19.</b> Ilustração das etapas da síntese da polianilina em: A) Síntese hidrotermal de CM-Cu; B) Síntese da polianilina e C) Polímero (sal de esmeraldina).....	80
<b>Figura 20.</b> Espectros no UV-vis de A) PANI e PANI-CM-Cu dopada e B) PANI, 1:3 de PANI-CM e PANI-CM-Cu desdopada.....	82
<b>Figura 21.</b> Espectro de infravermelho de A) CM pura; B) CM-Cu; C) PANI pura; D, E e F) PANI-CM-Cu.....	83
<b>Figura 22.</b> DRX das amostras de A) MC pura, B) 1:1 MC-PANI, C) 1:2 MC-PANI, D) 1:3 MC-PANI e E) PANI pura desdopada..	86
<b>Figura 23.</b> DRX das amostras desdopadas de (A) PANI pura, (B) MC pura, (C) CM-PANI-Cu (250 mg de Cu/10 g de celulose) e (D)CM-PANI-Cu (500 mg de Cu/10 g de celulose).....	87
<b>Figura 24.</b> Imagens de MEV da celulose microcristalina pura.....	88
<b>Figura 25.</b> Imagens de MEV PANI-CM desdopada.....	88
<b>Figura 26.</b> Imagens de MEV de PANI-CM-Cu dopada.....	89
<b>Figura 27.</b> Imagens de MEV de PANI-CM-Cu desdopada.....	89
<b>Figura 28.</b> Imagens de MEV de PANI pura desdopada.....	90
<b>Figura 29.</b> Análise de EDS para as amostras dopada e desdopada de PANi-CM-Cu.....	91
<b>Figura 30.</b> Condutividade dos polímeros de PANI pura, CM-Cu e PANI-CM-Cu na forma dopada.....	92

<b>Figura 31.</b> Atividade antimicrobiana PANI e CM pura, PANI/CM e PANI-CM-Cu contra bacterias gram-positivas, gram-negativas e para o fungo Candida albicans.....	94
<b>Figura 32.</b> Materiais e partículas em escala nanométrica.....	106
<b>Figura 33.</b> Espectros de UV-vis (a) Celulose, nitrato de cobre e anilina (b) nanopartículas de cobre.....	113
<b>Figura 34.</b> Imagens de MET de nanopartículas de cobre, estabilizadas com celulose microcristalina.....	115
<b>Figura 35.</b> Imagens de MET de nanopartículas de zinco, estabilizadas com celulose microcristalina.....	116

## LISTA DE TABELA

- Tabela 1.** Graus de cristalinidade das membranas de CB pura e HT de CB-Cu.....38.....
- Tabela 2.** EDS das amostras de CB-Cu obtidas por síntese hidrotermal em diferentes tempos.....40.....
- Tabela 3.** Valores médios das zonas de inibição em relação às diferentes estirpes para as membranas CB-Cu, incluindo o diâmetro do disco em mm.....44.
- Tabela 4.** Valores médios das zonas de inibição em relação às diferentes estirpes para as amostras de PANI, CM e PANI-CM com e sem Cu incluindo o diâmetro do disco em mm.....93...
- Tabela 5.** Valores de absorção no UV-vis para os metais Ag, Au, Co, Cu, Ni e Zn....114

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: SÍNTESE HIDROTERMAL DE CELULOSE BACTERIANA NA PRESENÇA DE ÍONS COBRE: CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE BACTERICIDA.....	17
1.1. INTRODUÇÃO.....	18
1.2. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
1.2.1. CELULOSE BACTERIANA.....	21
1.2.2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	24
1.2.3. SÍNTESE HIDROTERMAL.....	26
1.2.4. ATIVIDADE ANTIBACTERIANA.....	27
1.3. OBJETIVOS.....	28
1.3.1. OBJETIVO GERAL.....	28
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
1.4. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
1.4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
1.4.2. SÍNTESE DE CUNPS NA MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA.....	29
1.5. CARACTERIZAÇÃO.....	29
1.5.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	29
1.5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	30
1.5.3. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	30
1.5.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATOMICA (AFM).....	30
1.5.5. ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX).....	30
1.5.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	31
1.5.7. ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	31
1.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
1.6.1. SÍNTESE HIDROTERMAL.....	32
1.6.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	34
1.6.3. ANÁLISE DE DRX.....	35
1.6.4. MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV).....	38
1.6.5. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	40
1.6.6. MECANISMO DE HIDROLISE E FORMAÇÃO DE ÓXIDO.....	41
1.6.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	41

1.6.8. ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	43
1.7. CONCLUSÕES.....	48
1.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
CAPÍTULO 2: SÍNTESE DE POLIANILINAS/CELULOSE COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS, UTILIZADAS COMO BACTERICIDA E SISTEMAS CAPACITIVOS.....	59
2.1. INTRODUÇÃO.....	60
2.2. REVISÃO DA LITERATURA.....	62
2.2.1. POLIMEROS CONDUTORES: POLIANILINA.....	62
2.2.2. SÍNTESE DE POLIANILINA COM CELULOSE.....	69
2.3. OBJETIVOS.....	75
2.3.1. OBJETIVO GERAL.....	75
2.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	75
2.4. PARTE EXPERIMENTAL.....	76
2.4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
2.4.2. REDUÇÃO DO COBRE NA PRESENÇA DE CM POR SÍNTESE HIDROTERMAL.....	76
2.4.3. SÍNTESE DA POLIANILINA (PANI).....	76
2.4.4. SÍNTESE DE POLIANILINA NA PRESENÇA DE CELULOSE.....	77
2.5. CARACTERIZAÇÃO.....	77
2.5.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	77
2.5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	77
2.5.3. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	78
2.5.4. ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	78
2.5.5. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE.....	78
2.5.5.1. DEPOSIÇÃO DOS ELETRODOS E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA AC.....	78
2.5.6. ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	79
2.7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	80
2.7.1. SÍNTESE HIDROTERMAL.....	80
2.7.2. ESPECTROSCOPIA NO UV- VIS.....	80
2.7.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	83
2.7.4. ANÁLISE DE DRX.....	84

2.7.5. MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV).....	87
2.8. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE.....	87
2.9. ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	92
2.10. CONCLUSÃO.....	95
2.11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	96
CAPÍTULO 3: NOVA METODOLOGIA PARA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	102
3.1. INTRODUÇÃO.....	103
3.2. REVISÃO DA LITERATURA.....	105
3.2.1. 3.2.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	105
3.3. OBJETIVOS.....	113
3.3.1. GERAL.....	113
3.3.2. ESPECIFICOS.....	113
3.4. METODOLOGIA.....	114
3.4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	114
3.4.2. CARACTERIZAÇÃO.....	115
3.4.2.1.ESPECTROCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	115
3.4.2.2 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA (MET).....	115
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	116
3.5.1. NANOPARTÍCULAS DE OURO, PRATA, COBALTO, NIQUEL, FERRO E ZINCO.....	117
3.5.2 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA (MET).....	118
3.6. CONCLUSÕES.....	120
3.7. REFERÊNCIAS BLIOGRÁFICAS.....	121



## **Capítulo 1**

# **SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE CELULOSE BACTERIANA NA PRESENÇA DE ÍONS COBRE: CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE BACTERICIDA**

## 1.1. INTRODUÇÃO

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> é o polissacarídeo de maior abundância presente na natureza (CZAJA, ROMANOVICZ e BROWN, 2004; DOMINI et al., 2010; FU, ZHANG e YANG et al., 2013; ESA, TASIRIN e RAHMAN, 2014; THAKUR e VOICU, 2016) e um dos principais constituintes estruturais da parede celular de plantas (TSOUKO et al., 2015), no entanto, pode ser produzida por vários organismos vivos como algas e alguns tipos de organismos procariontes, a exemplo as cianobactérias (CZAJA, ROMANOVICZ e BROWN, 2004).

A celulose bacteriana (CB) é um material biológico produzida em grande escala em meio de cultura apropriado, rico em carbono e nitrogênio (JIPA et al., 2012; IGUCHI, YAMANAKA e BUDHINO, 2000), através de rotas de biossíntese de bactérias dos gêneros: *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Azotobacter* e *Salmonella*, mas os maiores rendimentos de CB são obtidos pela *Gluconacetobacter* e a forma de obtenção desta a torna livre de impurezas (DOMINI et al., 2010; CASTRO et al., 2013; RAJWADE, PAKNIKAR e KUMBHAR, 2015).

A fórmula estrutural da CB é idêntica a da celulose vegetal, no entanto, ela caracteriza-se por apresentar alto grau de pureza, isenta de lignina e hemicelulose o que a torna um material promissor em aplicações no campo tecnológico. Como características, a celulose produzida por bactérias apresenta propriedades físicas e químicas específicas como elevada estabilidade mecânica, alta cristalinidade (de 70 a 80%), elevado grau de polimerização e excelente capacidade de retenção de água. As fibras de CB são cerca de 100 vezes mais finas do que as de celulose vegetal, tornando-a um biomaterial altamente poroso. Além disso, a CB é um polímero biodegradável, biocompatível, não tóxico e não alergênico (WANG, LU e ZHANG, 2016; KIZILTAS et al., 2015; TSOUKO et al., 2015; YANG et al., 2013; JIPA et al., 2012; PINEDA, MESA e RIASCO, 2012; DOMINI et al., 2010; NISHIYAMA, 2009; IGUCHI, YAMANAKA, e BUDHINO, 2000; CZAJA, ROMANOVICZ e BROWN, 2004; CZAJA et al., 2006, LIN e DUFRESNE, 2014; LIN et al., 2013).

Quimicamente a celulose é composta de monômeros de glicose (unidades de D-glicose), unidos por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1→4) na qual cada unidade de

D-glicose contém três hidroxilas livres ligadas aos carbonos 2, 3 e 6 (LIN e DUFRESNE, 2014), e uma estrutura 3D que consiste em uma rede ultrafina de fibras entrelaçadas ao longo de todo o polímero, unidas por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, as quais são responsáveis pela sua insolubilidade em água (MANEERUNG, TOKURA e RUJIRAVANIT, 2008; DOMINI et al., 2010; RAVEN, EVERT e EICHHORN, 2010), tornando-se um biomaterial favorável para adsorção de metais, na forma de íons, ou reduzidos, como óxidos e/ou nanopartículas metálicas (KIZILTAS et al., 2015; PINTO et al., 2007), e utilizada como matriz hidrofílica, devida a disponibilidade de grupos hidroxilas que proporcionam a sua estrutura rígidez, estabilidade e resistência à tração (KLEMM et al., 2001; HEINZE e LIEBERT, 2001).

A celulose bacteriana tem sido tema de discussões em diversos campos do conhecimento, com aplicações na indústria de cosméticos, têxtil, alimentos, papel e na medicina, dependendo da aplicação biomédica (ANDRADE et al., 2010; WEI, YANGA e HONGA, 2011; WOEHL et al., 2010; DOMINI et al., 2010; LIN et al., 2013; CAVKA et al., 2013). Na área médica, com diversas aplicações, a CB tem sido utilizada em implantes cirúrgicos, *scaffolds*, implantes de cartilagens e meniscos (FONTANA et al., 1990; BACKDAHL et al., 2008; GAO et al., 2011; KESHK, 2014; SVENSSON et al., 2005; BODIN et al., 2007; BODIN et al., 2010; ZABOROWSKA et al., 2010; LOPES et al., 2011; MARTÍNEZ, et al., 2012; ANDERSSON et al., 2010; NEGRÃO et al., 2006), implantes cardiovasculares (YANG, CHEN, e WANG, 2014; KLEMM et al., 2001; WIPPERMANN et al., 2009; SCHUMANN et al., 2009); tratamento de ferimentos crônicos (CHAWLA et al., 2009); revestimento de stents e material de regeneração óssea e está disponível comercialmente em forma de membranas para a cicatrização de feridas, mesmo não apresentando caráter bactericida (YANG et al., 2012; MANEERUNG, TOKURA e RUJIRAVANIT, 2008), por substituição natural da pele. Além disso, a CB também tem sido utilizada em aplicações tecnológicas, como dispositivos de áudio, membranas de células combustíveis, papel eletrônico e nanocompósitos ópticos transparentes, incluindo regeneração tecidual, sistemas de liberação de fármacos, enxertos vasculares, e suportes para engenharia de tecidos *in vitro* e *in vivo* (TROVATTI et al., 2012; WEI, YANGA e HONGA, 2011; CZAJA et al., 2006). Recentemente a CB também teve seu uso voltado para deposição de metais

(CHEN et al., 2013; JIAZHI et al., 2013; YANG et al., 2012; PINTO et al., 2012; SONG, BIRBACH e HINESTROZA, 2012; MANEERUNG, TOKURA e RUJIRAVANIT, 2008; HU et al., 2010), com a finalidade de se obter uma membrana bactericida. (JIAZHI et al., 2013). Entre os diferentes metais que podem ser incorporados em membranas de CB, o cobre tem se destacado devido às suas propriedades antimicrobianas. (O'GORMAN e HUMPHREYS, 2012; GOULD et al., 2009). A atividade antimicrobiana do cobre é conhecida para diversos tipos de micro-organismos patogênicos como *Salmonella typhimuri* e contra *Listeria monocytogenes*. O cobre metálico e ligas de cobre têm mostrado também atividade antibacteriana contra *S. entérica* e *Campylobacter jejuni* (ZHU et al., 2012). Na forma de NPs o cobre apresenta excelente atividade antibacteriana, atividade catalítica, óptica e propriedades magnéticas, em comparação com os metais como ouro, prata ou paládio (UMER et al., 2014; YAO, HUO e JIN, 2011).

Neste sentido, nanopartículas de cobre podem ser produzidos por diversos métodos físicos e químicos, entre os quais, podemos citar ablação a laser pulsado, deposição a vapor, moagem mecânica de alta energia, redução química, por técnicas de micro-emulsão, por redução sonoquímica, eletroquímica, micro-ondas assistida e por síntese hidrotermica (LIU e BANDO, 2003; ETHIRAJ e KANG, 2012; UMER et al., 2014).

A síntese hidrotermica (SH) é caracterizada pela reação de soluções aquosas ácidas ou básicas em recipientes fechados com temperatura controlada. A SH tem se tornado cada vez mais atrativa, isso se deve as vantagens apresentadas e principalmente pela a utilização de aparatos experimentais simples e de fácil manipulação; pela formação de fases condensadas mais estáveis e pela a obtenção de compostos com alto rendimento além de baixo consumo de energia. O controle de parâmetros para a síntese como temperatura e tempo, pH, concentração do precursor entre outros é chave fundamental para o sucesso na preparação de nanoestruturas de alta qualidade (SHI, SONG e ZHANG, 2013). Assim, neste trabalho foi realizada a deposição química de cobre sobre CB utilizando-se a SH, em solução alcalina de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Os filmes de CB com depósitos de cobre foram obtidos em diferentes tempos de sínteses e aplicados em meios de cultura, para teste bacteriano.

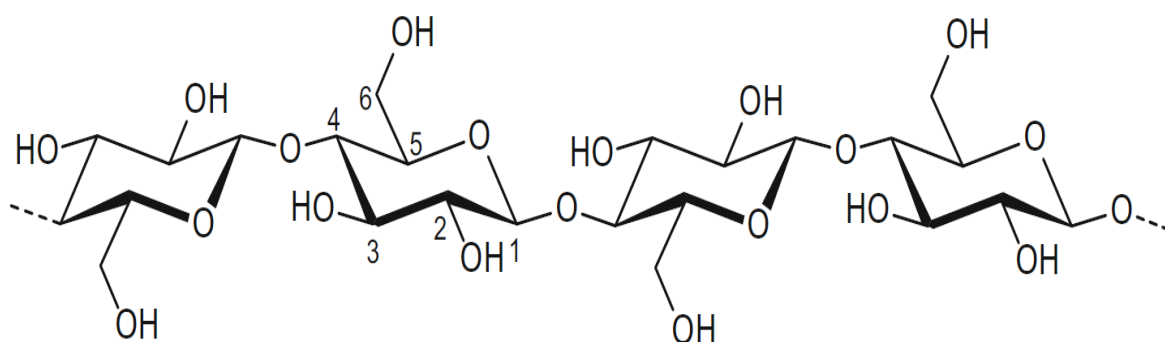
## 1.2. REVISÃO DA LITERATURA

### 1.2.1. CELULOSE BACTERIANA

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> é o polímero de maior abundância presente na natureza (CZAJA, ROMANOVICZ e BROWN, 2004; DOMINI et al., 2010), e um dos principais constituintes estruturais da parede celular de plantas. No entanto, pode ser produzida por outros organismos vivos como algas e alguns tipos de organismos procariontes, a exemplo as cianobactérias (CZAJA, ROMANOVICZ e BROWN, 2004). Quimicamente a celulose é um polissacarídeo formado por monômeros de glicose (unidades de D-glicose), unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) onde cada unidade de D-glicose contém três hidroxilas livres ligadas aos carbonos 2, 3 e 6 (RAVEN, EVERT e EICHHORN, 2008; NULTSCH, 2008), FIGURA 1.

A molécula de celulose é formada por uma cadeia de seis átomos de carbono se diferenciando dos demais polissacarídeos, como o amido e o glicogênio, pelo fato de ser inteiramente formada por subunidades de  $\beta$ -glicose, as quais influenciam na estrutura tridimensional das moléculas, que são longas e não-ramificadas (RAVEN, EVERT e EICHHORN, 2008).

**FIGURA 1.** Representação esquemática da celulose (NULTSCH, 2008).



Devida sua estabilidade e disponibilidade na natureza, a celulose tem despertado o interesse de inúmeros pesquisadores (ZHANG et al., 2010), e neste sentido, a celulose produzida por bactérias tem ocupado posição de destaque,

atuando como um dos biomateriais mais prósperos na área biomédica (DONINI et al., 2010).

A celulose bacteriana (CB) é um material biológico produzida em grande escala por rotas da biossíntese de bactérias dos gêneros: *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Azotobacter* e *Salmonella*, mas os maiores rendimentos de CB são obtidas pela bactéria do gênero *Gluconacetobacter* e a forma de como é obtida a torna livre de impurezas (DONINI et al., 2010, CASTRO et al., 2013).

A bactéria sintetiza a celulose em condições biológicas controladas em um meio de cultura rico em carbono (glicose, frutose, sacarose, manitol e outros) (RAMANAKA, TOMAR e SINGH, 2000; HESTRIN e SCHRAMM, 1954) e nitrogênio (JIPA et al., 2012; IGUCHI, YAMANA e BUDHINO, 2000). A formação das membranas de CB também pode ocorrer em meio de cultura estático, o que resulta na formação de uma película gelatinosa de celulose na interface meio de cultura e atmosfera e em meio de cultura que ocorre sobre agitação mecânica onde se tem um material na forma de *pellet* ou como um emaranhado de fibras (CZAJA, ROMANOVICZ e BROWN, 2004; DOMINÍ et al., 2010). A bactéria sintetiza a celulose como mecanismo de proteção contra a radiação ultravioleta e inimigos naturais, criando uma película ao seu redor que impede o ataque de microorganismos, permitindo apenas a passagem dos nutrientes que são fornecidos por mecanismos de difusão (IGUCHI, YAMANA e BUDHINO, 2000).

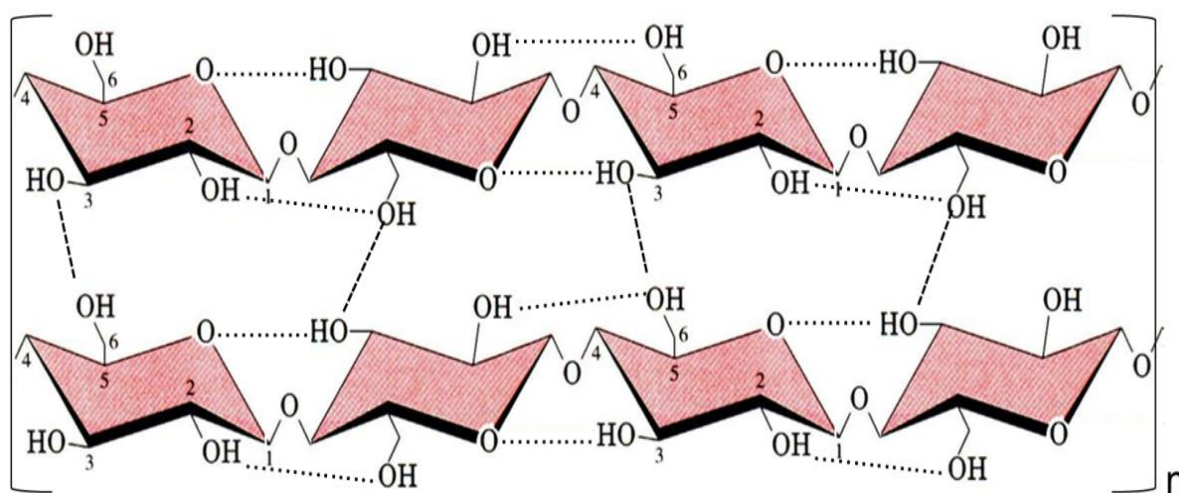
Diversos trabalhos descrevem a utilização de resíduos agroindustriais como suco de frutas, cana-de-açúcar como meio de cultura para a produção de CB na indústria em larga escala. Esses meios são fontes ricas em carbono e nitrogênio que são propícios para o desenvolvimento de bactérias que sintetizam a CB (CASTRO et al., 2013).

Em termos de fórmula molecular a CB possui estrutura idêntica à celulose vegetal, no entanto, ela é livre de lignina e hemicelulose o que a torna um material promissor em diferentes campos tecnológicos. Como características, a celulose produzida por bactérias apresenta propriedades físicas e químicas específicas como elevada estabilidade mecânica, alta cristalinidade (de 70 a 80%), elevado grau de polimerização e excelente capacidade de retenção de água. As fibras de CB são cerca de 100 vezes mais finas do que as de celulose vegetal, o que a

torna um biomaterial altamente poroso. Além disso, a CB é um polímero biodegradável, biocompatível, não tóxico e não alergênico (YANG, XIAOLI e LIYONG, 2013; JIPA et al., 2012; WANG et al., 2011; DOMINI et al., 2010; NISHIYAMA, 2009; IGUCHI, YAMANA e BUDHINO, 2000; CZAJA, ROMANOVICZ e BROWN, 2004; CZAJA et al., 2006).

Na FIGURA 2, tem-se a estrutura da cadeia  $\beta(1\rightarrow4)$ -glicana e as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares da celulose. A CB apresenta uma estrutura 3D que consiste em uma rede de fibras ultrafinas, entrelaçadas ao longo de todo o polímero, unidas por ligações de hidrogênio intra (dentro de cada resíduo de glicose) e intermoleculares (liga as diferentes cadeias de celulose) as quais são responsáveis por sua insolubilidade em água. (MANEERUNG, TOKURA e RUJIRAVANIT, 2008; DOMINI, 2010 e RAVEN, EVERT e EICHHORN, 2010), o que a torna um material favorável para a incorporação de nanopartículas inorgânicas (PINTO et al., 2007).

**FIGURA 2.** Esquema das possíveis ligações de hidrogênio existentes na molécula de celulose. As ligações de hidrogênio intermoleculares estão representadas por linhas tracejadas e as ligações de hidrogênio intramoleculares, por linhas pontilhadas. (Adaptado de (PINKERT et al., 2009; DOMINI, 2010 e RAVEN, EVERT e EICHHORN, 2010).



Fonte: o autor

A celulose tem aplicação em diversos campos, tais como: na indústria de papel, na indústria têxtil, na indústria alimentícia, mas, atualmente uma variedade de celulose, a bacteriana, devida as suas propriedades exclusivas, têm sido utilizada principalmente na área médica com grande interesse biotecnológico. Os relatos sobre o polímero indicam que este vem sendo utilizados em curativos, implantes, liberação de drogas, enxertos vasculares e engenharia de tecidos (BÄCKDAHL et al., 2006; TROVATTI et al., 2012); tratamento de feridas, pele artificial, implantes dentários e vasos sanguíneos artificiais (KOWALSKA-LUDWICKA et al., 2013; KESHK, 2014; FONTANA et al., 1990); *scaffolds*, implantes de cartilagens e meniscos; revestimento de stents e material de regeneração óssea (FONTANA et al., 1990; BACKDAHL et al., 2008; GAO et al., 2011; KESHK, 2014; SVENSSON et al., 2005; BODIN et al., 2007; LOPES et al., 2011; MARTÍNEZ et al., 2012; ANDERSSON et al., 2010; NEGRÃO et al., 2006); implantes cardiovasculares (KLEMM et al., 2001; WIPPERMANN et al., 2009; SCHUMANN et al., 2009); tratamento de ferimentos crônicos (CHAWLA et al., 2009); alimento (nata de coco, nas Filipinas sorvetes de baixas calorias, aperitivos, doces, espessante e soro para redução do colesterol) (ESA, TASIRIN e RAHMAN, 2014); indústria têxtil, de papel, alimentícia, farmacêutica, tratamento de efluentes, mineração e refinarias (CZAJA et al., 2006; SHAH e BROWN, 2005); aplicações em eletrônica (YOON et al., 2006; NOGI et al., 2009) e células combustíveis (BARBARA et al., 2003; YANG et al., 2009).

Nanocompósitos de celulose bacteriana e nanopartículas de metais têm despertado interesse em diversos campos de pesquisas, principalmente pelo fato de que suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, são geralmente diferentes quando comparado ao material isolado, em tamanho macroscópico, o que facilita sua aplicação em uma ampla área de estudos e sua utilização em diversas áreas do conhecimento.

### **1.2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Nanopartículas são materiais com dimensões menores que 100 nm e tem sido objeto de estudo em diversas áreas do conhecimento. Em dimensões nanométricas, as propriedades físicas, químicas e biológicas desses materiais



são potencializadas em relação aos átomos individuais, pois, à medida que o tamanho da partícula diminui, as propriedades são significativamente alteradas com relação à molécula (KUMAR et al., 2009; EDMUNDSON, CAPENESS e HORSFALL, 2014; BETANCOURT-GALINDO et al., 2014; PARVEEN et al., 2016). As nanopartículas podem ser de compostos inorgânicos e orgânicos. Diversos modos de preparo são encontrados na literatura e o controle do tamanho das nanopartículas durante sua síntese é de importância fundamental para desenvolvimento de novos dispositivos e nanomateriais (BETANCOURT-GALINDO et al., 2014).

A busca incessante pelas nanopartículas metálicas, têm-se dado por suas diversas aplicações tecnológicas e por suas características exclusivas (eletrônicas, mecânicas, magnéticas e químicas), que as tornam materiais únicos quando comparados aos materiais na forma macroscópica. Por estas razões as nanopartículas metálicas têm encontrado aplicações em diferentes áreas, tais como eletrônica, térmica, catálise, fotônica, biossensores e optoeletrônica o qual possibilita uma vasta aplicação como em catálise, em sensores e em dispositivos ópticos. (DURAN et al., 2016; PARVEEN et al., 2016; BETANCOURT-GALINDO et al., 2014; JAIN et al., 2015; LIZ-MARZÁN, 2004).

As nanopartículas de metais tais como ouro, prata, zinco e cobre por apresentarem um amplo espectro de atividade antimicrobiana contra muitas espécies de bactérias como *Staphylococcus aureus* e *E. coli.*, têm aplicados devido as suas propriedades inibitórias para estes microrganismos (JIPA et al., 2012; BETANCOURT-GALINDO et al., 2014; DONG et al., 2014; JANPETCH et al., 2016; MA et al., 2016). Em especial, as nanopartículas de cobre, por apresentar certo grau de toxicidade contra uma variedade de bactérias e fungos por meio de diferentes mecanismos tais como ruptura da membrana, bloqueio da via bioquímica, síntese proteica e pela formação de um complexo que cause danos ao DNA da bactéria (BAGCHI et al., 2012).

As nanopartículas de cobre (CuNPs) podem ser obtidas de diversas maneiras como micro-emulsões e síntese eletroquímica (PARVEEN et al., 2016), eletrodeposição, redução de sais de Cu ou precursores organometálicos, decomposição térmica, ablação por laser ou reações fotoquímicas (DURAN et al., 2016).

As nanopartículas sozinhas não conseguem ter uma aplicação, para isso necessitam de uma superfície para atuar como matriz ou substrato. Diversos substratos são utilizados para imobilizar as nanopartículas na superfície ou in situ e também para encapsulação.

Muitos trabalhos descrevem a formação de nanopartículas de metais e óxidos utilizando a CB, ou como base para a incorporação de metais ou para redução de metais in situ (ZHANG et al., 2004; ASHORI et al., 2012; HU et al., 2010; ZHANG et al., 2010; YANG et al., 2012; BAGCHI et al., 2012; MARIA et al., 2009; CAI et al., 2009; SONG, BIRBACH e HINESTROZA, 2012; HU et al., 2010; LI et al., 2012; JIAZHI et al., 2013). Como por exemplo: destacam-se a redução de sais de metais utilizando borohidreto de sódio como agente redutor (MANEERUNG, TOKURA e RUJIRAVANIT, 2008) e por síntese hidrotermica em meio alcalino (LI et al., 2012).

### **1.2.3 SÍNTESE HIDROTERMAL (SH)**

O crescente interesse pela síntese hidrotermica se deve as suas vantagens em termos de simplicidade, alta reatividade dos reagentes, controle das reações em solução ou de interface, baixo consumo de energia (FENG e XU, 2001).

Na síntese hidrotérmal as reações ocorrem sob temperatura e pressão controlada e utilizam como solvente a água, onde os reagentes são colocados nas proporções desejadas em um reator de teflon embutido em uma camisa de aço (RUEFF et al., 2016). Os reatores são aquecidos por meios de fornos convencionais (efeito Joule) ou levados diretamente a um forno de micro-ondas. Deve-se considerar na utilização do método hidrotérmico (MH) o solvente, a natureza dos precursores inorgânicos e orgânicos, o uso de bases ou agentes mineralizantes. Dependendo da natureza do solvente, é possível mudar a polaridade, a solubilidade dos precursores, o ponto de ebulição ou pH do meio, a fim de aumentar a cristalinidade dos materiais obtidos (RUEFF et al., 2016; SHI, SONG e ZHANG, 2013; FENG e XU, 2001).

O interesse crescente pela MH se deve pela simplicidade da técnica e pela obtenção de materiais nano-estruturados, o qual vem sendo muito utilizado para a

síntese de óxidos e metais (VALODKAR, PAL e THAKORE, 2011; GIANNOUSI et al., 2014; ZHOU, YAN e HAN, 2014; LI et al., 2012; YAO, HUO e JIN, 2011).

Pelo método hidrotérmico, pode-se sintetizar nanopartículas de metais usando como matriz a celulose bacteriana e o material obtido poder ser usado como antimicrobiano para diversos tipos de bactérias.

#### **1.2.4 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA**

Várias pesquisas vêm sendo direcionadas para o desenvolvimento de agentes antimicrobianos (BAGCHI et al., 2012; SONG, BIRBACH e HINESTROZA 2012; HU et al., 2010; LI et al., 2012; JIAZHI et al., 2013). Atualmente, existem vários métodos para avaliar a atividade antibacteriana. Os métodos mais conhecidos são: método de difusão em ágar (MDD), método de macrodiluição e microdiluição (OSTROSKY et al., 2008).

O MDD em ágar é usado para testar patógenos de crescimento rápido e determinadas bactérias fastidiosas. Os testes de MDD baseiam-se na presença ou ausência de um halo de inibição onde podem ser obtidos resultados confiáveis que usam o princípio da metodologia padronizada e medidas do diâmetro do halo de inibição correlacionadas às concentrações inibitórias mínimas (CIMs) com cepas reconhecidamente sensíveis e resistentes a diversos agentes antimicrobianos (Norma M2-A8, NCCLS, 2003).

Diversos trabalhos utilizam o MDD em ágar para avaliar a atividade antimicrobiana de nanopartículas de metais e de membranas de celulose bacteriana modificada (JANPETCH, SAITB e RUJIRAVANIT, 2016; MA et al., 2016; HU e WANG, 2016; DONG et al., 2014; LI et al., 2013; YANG et al., 2012; UL-ISLAM et al., 2013; YANG et al., 2012; MANEERUNG, TOKURA e RUJIRAVANIT, 2008).

## 1.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSSON, J.; STENHAMRE, H.; BÄCKDAHL, H.; GATENHOLM P. Behavior of human chondrocytes in engineered porous bacterial cellulose scaffolds. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 94A, n. 4, p.1124-1132, 2010.
- ANDRADE, F. K.; COSTA, R.; DOMINGUES, L.; SOARES, R.; GAMA, M. Improving bacterial cellulose for blood vessel replacement: functionalization with a chimeric protein containing a cellulose-binding module and an adhesion peptide. **Acta Biomaterialia**, v.6, n.10, p. 4034-4041, 2010.
- ASHORI, A.; SHEYKHNAZARI, S.; TABARSA, T.; SHAKERI, A.; GOLALIPOUR, M. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**. v. 90, n. 1, p. 413-418, 2012.
- AJIBOYE, T.O.; HABIBU, R.S.; SAIDU, K.; HALIRU, F.Z.; AJIBOYE, H.O.; ALIYU, N.O.; IBITOYE, O.B.; UWAZIE, J.N.; MURITALA, H.F.; BELLO, S.A.; YUSUF, I.I.; MOHAMMED, A.O. Involvement of oxidative stress in protocatechuic acid-mediated bacterial lethality. **Microbiologyopen**, v.27, n. 1. P. 1-10, 2017.
- BÄCKDAHL, H.; ESGUERRA, M.; DELBRO, D.; RISBERG, B.; GATENHOLM, P. Engineering microporosity in bacterial cellulose scaffolds. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v.2, n.6, p. 320-330, 2008.
- BÄCKDAHL, H.; HELENIUS, G.; BODIN, A.; NANNMARK, U.; JOHANSSON, BR.; RISBERG, B.; GATENHOLM, P. Mechanical properties of bacterial cellulose and interactions with smooth muscle cells. **Biomaterials**, v. 27, n. 9, p. 2141-2149, 2006.
- BAGCHI, B.; DEY, S.; BHANDARY, S.; DAS, S.; BHATTACHARY, A.; BASU, R.; NANDY, P. Antimicrobial efficacy and biocompatibility study of copper nanoparticle adsorbed mullite aggregates. **Materials Science and Engineering C**, v.32, n.7, p. 1897–1905, 2012.
- EVANS, B. R.; O'NEILL, H. M.; MALYVANH, V. P.; LEE, I.; WOODWARD, J. Palladium-bacterial cellulose membranes for fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 18, n. 7, p. 917–923, 2003.
- BETANCOURT-GALINDO, R.; REYES-RODRIGUEZ, P.Y.; PUENTE-URBINA, B.A.; AVILA-ORTA, C.A.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, O.S.; CADENAS- PLIEGO, G.; LIRA-SALDIVAR, R.H.; GARCÍA-CERDA, L. A. Synthesis of copper nanoparticles by thermal decomposition and their antimicrobial properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, 2014.
- BOBLETER, O. HYDROTHERMAL DEGRADATION OF POLYMERS DERIVED FROM PLANTS. **Progress Polymer Science**, v. 19, p. 797-841, 1994.

BODIN, A.; CONCARO, S.; BRITTEBERG, M.; GATENHOLM, P. Bacterial cellulose as a potential meniscus implant. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 1, n. 5, p. 406-408, 2007.

BODIN, A.; BHARADWAJ, S.; WU, S.; GATENHOLM, P.; ATALA, A.; ZHANG, Y. Tissue-engineered conduit using urine-derived stem cells seeded bacterial cellulose polymer in urinary reconstruction and diversion. **Biomaterials**, v. 31, n. 34, p. 8889-8901, 2010.

CAI, J.; KIMURA, S.; WADA, M.; KUGA, S. Nanoporous Cellulose as Metal Nanoparticles Support. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 87-94, 2009.

CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. **Synthetic Metals**, v.48, p.91-97, 1992.

CASTRO, C.; CLEENWERCK, I.; TRCEK, J.; ZULUAGA, R.; VOS, P. D.; CARO, G.; AGUIRRE, R.; PUTAUX, J.; GANAN, P. Gluconacetobacter medellinensis sp. nov., cellulose and non-cellulose-producing acetic acid bacteria isolated from vinegar. **Internat. J. of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 63, p. 1119-1125, 2013.

CHAWLA, P. R.; BAJAJ, I. B.; SURVASE, S. A.; SINGHAL, R. S. Microbial cellulose: Fermentative production and applications (Review). **Food Technology and Biotechnology**, v. 47, n. 2, p. 107-124, 2009.

CHEN, S.; ZHOU, B.; HU, W.; ZHANG, W.; YIN, N.; WANG, H. Polyol mediated synthesis of ZnO nanoparticles templated by bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1953-1959, 2013.

CAVKA, A.; GUO, X.; TANG, S.; WINESTRAND, S.; JÖNSSON, L. J.; HONG, F. Production of bacterial cellulose and enzyme from waste fiber sludge. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 25, 2013.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous cellulose – structure and Characterization. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, n. 1-2, p. 13-21, 2011.

CZAJA, W.; ROMANOVICZ, D.; BROWN R. M. Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture. **Cellulose**, v. 11, n. 3, p. 403-411, 2004.

CZAJA, W.; KRYSZYNOWICZ, A.; BIELECKI, S.; BROWN JR., R. M. Microbial cellulose—the natural power to heal wounds. **Biomaterials**, v. 27, n. 2, p. 145-151, 2006.

DOMINI, Í. A. N.; SALVI, D. T. B.; FUKUMOTO, F.K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Biossíntese e recentes

avanços na produção de celulose bactéria. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p.165-178, 2010.

DONG, Y. Y; DENG, F.; ZHAO, J.; HE, J.; MA, M.; XU, F.; SUN, R. Environmentally friendly ultrasound synthesis and antibacterial activity of cellulose/Ag/AgCl hybrids. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 166– 172, 2014.  
DURAN, G. M.; BENAVIDEZ, T. E.; GIULIANI, J. G.; RIOS, A.; GARCIA, C. D. Synthesis of CuNP-modified carbon electrodes obtained by pyrolysis of paper. **Sensors and Actuators B**, v. 227, p. 626-633, 2016.

EDMUNDSON, M. C.; CAPENESS, M.; HORSFALL, L. Exploring the potential of metallic nanoparticles within synthetic biology. **New Biotechnology**, v. 31, n. 6, p. 572-578, 2014.

ESA, F.; TASIRIN, S. M; RAHMAN, N. A. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 113 -119, 2014.

ETHIRAJ, A. S.; KANG, D. J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. **Nanoscale Research Letters**, v.7, n.70, 2012.

FENG, S.; XU, R. New materials in hydrothermal synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v.34, n.3, p.239-247, 2001.

FONTANA, J. D., DE SOUZA, A. M., FONTANA, C. K., TORRIANI, I. L., MORESCHI, J. C., GALLOTTI, B. J., DE SOUZA, S. J., NARCISCO, G. P., BICHARA, J. A., & FARAH, L. F. Acetobacter cellulose pellicle as a temporary skin substitute. **Applied Biochemistry and Biotechnology Spring-Summer**, v. 24, n. 25, p. 253-64, 1990.

FU, L.; ZHANG, J.; YANG, G. Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p.1432- 1442, 2013.

GAO, C.; WAN, Y.; YANG, C.; DAI, K.; TANG, T.; LUO, H.; WANG, J. Preparation and characterization of bacterial cellulose sponge with hierarchical pore structure as tissue engineering scaffold. **Journal of Porous Materials**, v. 18, n. 2, p. 139-145, 2011.

GIANNOUSI, K.; LAFZANIS, K.; ARVANITIDIS, J.; PANTAZAKI, A.; DENDRINOUS-SAMARA, C. Hydrothermal synthesis of copper based nanoparticles: Antimicrobial screening and interaction with DNA. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.133, p.24-32, 2014.

GOH, W.N., ROSMA, A., KAUR, B., FAZILAH, A., KARIM, A. A.; BHAT, R. Microstructure and physical properties of microbial cellulose produced during fermentation of black tea broth (Kombucha). II. **International Food Research Journal**, v.19, n.1, p.153-158, 2012.

GOULD, S. W. J.; FIELDER, M. D.; KELLY, A. F.; MORGAN, M.; KENNY, J. NAUGHTON DP. The antimicrobial properties of copper surfaces against a range of important nosocomial pathogens. **Annals of Microbiology**, v. 59, n.1, p. 151-156, 2009.

GRUBE, M.; SHVIRKSTS, K.; DENINA, I.; RUKLISA, M.; SEMJONOV, P. Fourier-transform infrared spectroscopic analyses of cellulose from different bacterial cultivations using microspectroscopy and a high-throughput screening device. **Vibrational Spectroscopy**, v. 84 p. 53–57, 2016.

HÁJKOVÁ, A.; BAREK, J.; VYSKOČIL, V. Biossensor de DNA eletroquímico para detecção de danos no DNA induzidos por radicais hidroxila. **Bioeletroquímica**, v. 116, n.1, 2017.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1689-1762, 2001.

HESTRIN, S.; SCHRAMM, M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. 2. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose. **Biochemical Journal**, v.58, n.2, p. 345–352, 1954.

HU, W.; CHEN, S.; ZHOU, B.; WANG, H. Facile synthesis of ZnO nanoparticles based on bacterial cellulose. **Materials Science and Engineering B**, v. 170, p.88-92, 2010.

HU, D.; WANG, L. Preparation and characterization of antibacterial films based on polyvinyl alcohol/quaternized cellulose. **Reactive and Functional Polymers**, v.101, p. 90-98, 2016.

IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHINO, A. Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 2, p. 261-270, 2000.

JAIN, S.; JAIN, A.; KACHHAWAH, P.; DEVRA, V. Synthesis and size control of copper nanoparticles and their catalytic application. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 12, p. 3995–4000, 2015.

JANPETCH, N.; SAITB, N.; RUJIRAVANIT, R. Fabrication of bacterial cellulose-ZnO composite via solution plasma process for antibacterial applications. **Carbohydrate Polymers**, v.148, p. 335–344, 2016.

JIAZHI, Y.; XIAOLI, L.; LIYONG, H.; DONGPING, S. Antibacterial Properties of Novel Bacterial Cellulose Nanofiber Containing Silver Nanoparticles. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n.12, p. 1419-1424, 2013.

JIPA, I. M.; DOBRE, L.; STROESCU, M.; STOICA-GUZUN, A.; JINGA, S.; DOBRE, T. Preparation and characterization of bacterial cellulose-poly(vinyl alcohol) films with antimicrobial properties. **Materials Letters**, v. 66, p. 125-127, 2012.

KESHK, S. M. Bacterial Cellulose Production and its Industrial Applications. **Bioprocessing e Biotechniques**, v. 4, n. 2, 2014.

KIZILTAS, E. E.; KIZILTAS, A.; BLUMENTRITT, M.; GARDNER, D. J. Biosynthesis of bacterial cellulose in the presence of different nanoparticles to create novel hybrid materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 148–155, 2015.  
KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; UDHARDT, U.; MARSCH, S. Bacterial synthesized cellulose-artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p.1561-1603, 2001.

KIM, M.S.; KIM, H.H.; LEE, K.M.; LEE, H.J.; LEE, C. Oxidation of microcystin-LR by ferrous-tetrapolyphosphate in the presence of oxygen and hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 114, n. 1, p. 277-285. Feb. 2017.

KOWALSKA-LUDWICKA, K.; CALA, J.; GROBELSKI, B.; SYGUT, D.; JESIONEK-KUPNICKA, D.; KOLODZIEJCZYK, M.; BIELECKI, S.; PASIEKA, Z. Modified bacterial cellulose tubes for regeneration of damaged peripheral nerves. **Archives of Medical science**, v. 9, n. 3, p. 527-534, 2013.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 6, p.479–515, 2009.

LI, Q.; YAO, G.; ZENG, X.; JING, Z.; HUO, Z.; JIN, F. Facile and Green Production of Cu from CuO Using Cellulose under Hydrothermal Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 7, p.3129-3136, 2012.

LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals: formation and color. **Material today**, v. 7, n. 2, p. 26-31, 2004.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future Prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p.302–325, 2014.

LIN, SP, CALVAR, I. L.; CATCHMARK, J. M.; LIU, JR.; DEMIRCI, A.; Cheng, KC. Biosynthesis, production and applications of bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2191-2219, 2013.

LIU, Z.; BANDO, Y. “A Novel Method for Preparing Copper Nanorods and Nanowires”. **Advanced Materials**, v. 15, n. 4, p.303-305, 2003.

LOPES, J. L.; MACHADO, J. M.; CASTANHEIRA, L.; GRANJA, P. L.; GAMA, F. M.; DOURADO, F.; GOMES, J. R. Friction and wear behaviour of bacterial cellulose against articular cartilage. **Wear**, v. 271, n. 9-10, p. 2328-2333, 2011.

MA, B.; HUANG, Y.; ZHU, C.; CHEN, C.; CHEN, X.; FAN, M.; SUN, D. Novel Cu@SiO<sub>2</sub>/bacterial cellulose nanofibers: Preparation and excellent performance in antibacterial activity. **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 656-661, 2016.



MARIA, L. C. S.; SANTOS, A. L. C.; OLIVEIRA, P. C.; BARUD, H. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Synthesis and characterization of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose. **Materials Letters**, v.63, n. 9-10, p. 797-799, 2009.

MARTÍNEZ, H.; BRACKMANN, C.; ENEJDER, A.; GATENHOLM, P. Mechanical stimulation of fibroblasts in micro-channeled bacterial cellulose scaffolds enhances production of oriented collagen fibers. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 100, n.4, p. 948-957, 2012.

MANEERUNG, T.; TOKURA, S.; RUJIRAVANIT, R. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 43–51, 2008.

NCCLS. **Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests**; Approved Standard – Eighth Edition. NCCLS document M2-A8 [ISBN 1-56238-485-6]. NCCLS, 940 West Valley Road, Suite 1400, Wayne, Pennsylvania 19087-1898 USA, 2003.

NEGRÃO, S. W.; BUENO, R. R. L.; GUÉRIOS, E. E.; ULTRAMARI, F. T.; FAIDIGA, A. M.; ANDRADE, P. M. P.; NERCOLINI, D. C.; TARAŠTCHUCK, J. C.; FARAH, L. F. A eficácia do stent recoberto com celulose biossintética comparado ao stent convencional em angioplastia em coelhos. **Revista Brasileira de Cardiologia Invasiva**, v.14, n.1, p.10-19. 2006.

NISHIYAMA, Y. Structure and properties of the cellulose microfibril. **Journal of Wood Science**, v.55, n.4, p. 241-249, 2009.

NOGI, M.; IFUKU, S.; ABE, K.; HANDA, K.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites. **Applied Physics Letters**, v.133124, n. 2006, p. 2004–2007, 2009.

NULTSCH, W. **Botânica geral**. 10 ed. Porto Alegre: Artes Médicas Sul, 2000. 489 p.

O'GORMAN, J. e HUMPHREYS, H. Application of copper to prevent and control infection. Where are we now? **Journal of Hospital Infection**, v.81, n.4, p. 217-223, 2012.

OSTROSKY, E. A.; MIZUMOTO, M. K.; LIMA, M. E. L.; KANEKO, T. M.; NISHIKAWA, S. O.; FREITAS, B. R. Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração mínima inibitória (CMI) de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 2, p. 301-307, 2008.

PARVEEN, F.; SANNAKKI, B.; MANDKE, M. V.; PATHAN, H. M. Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 144, p. 371–382, 2016.

PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S.; STAIGER, M. P. Ionic liquids and their interaction with cellulose. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6712–6728, 2009.

PINEDA, L. D. C.; MESA, L. A. C.; RIASCO, C. A. M. Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión. **Ingeniería y Ciencia**, v. 8, n. 16, p. 307–335, 2012.

PINTO, R. J. B.; MARQUES, P. A. A. P.; MARTINS, M. A.; NETO, C. P.; TRINDADE, T. Electrostatic assembly and growth of gold nanoparticles in cellulosic fibres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 312, n. 2, p. 506–512, 2007.

PINTO, R. J. B.; NEVES, M. C.; NETO, C. P.; TRINDADE, T. Growth and Chemical Stability of Copper Nanostructures on Cellulosic Fibers. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. v. 2012, n. 31, p. 5043–5049, 2012.

RAJWADE, J. M.; PAKNIKAR, K. M.; KUMBHAR, J. V. Applications of bacterial cellulose and its composites in biomedicine. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 6, p. 2491–2511, 2015.

RAMANAKA, K.; TOMAR, A.; SINGH, L. Effect of various carbon and nitrogen sources on cellulose synthesis by *Acetobacter xylinum* in world. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 16, n. 3, p. 245–248, 2000.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**, 5 ed. Rio de Janeiro: 2008. 830p.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**, 7 ed. Rio de Janeiro: 2010. 830p.

RUPARELIA, J. P.; CHATTERJEE, A. K.; DUTTAGUPTA, S. P.; MUKHERJI, S. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. **Acta Biomaterialia**, v. 4, p. 707–716, 2008.

RUEFF, J.; POIENAR, M.; GUESDON, A.; MARTIN, C.; MAIGNAN, A.; JAFFRÈS, P. Hydrothermal synthesis for new multifunctional materials: A few examples of phosphates and phosphonate-based hybrid materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 236, p. 236–245, 2016.

SANTOS, S. M.; CARBAJO, J. M.; QUINTANA, E.; IBARRA, D.; GOMEZ, N.; LADERO, M.; EUGENIO, M. E.; VILLAR, J. C. Characterization of purified bacterial cellulose focused on its use on paper restoration. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 173–181, 2015.

SHAH, J.; BROWN, R. M. Towards electronic paper displays made from microbial cellulose. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, n. 4, p. 352–355, 2005.

SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5714-43, 2013.

SCHUMANN, D. A.; WIPPERMANN, J.; KLEMM, D. O.; KRAMER, F.; KOTH, D.; KOSMEHL, H.; WAHLERS, T.; SALEHI-GELANI, S. Artificial vascular implants from bacterial cellulose: preliminary results of small arterial substitutes. **Cellulose**, v. 16, n. 5, p. 877-885, 2009.

SONG, J.; BIRBACH, N. L.; HINESTROZA, J. P. Deposition of silver nanoparticles on cellulosic fibers via stabilization of carboxymethyl groups. **Cellulose**, v. 19, n. 2, p. 411-424, 2012.

SVENSSON, A.; NICKLASSON, E.; HARRAH, T.; PANI LAITIS, B.; KAPLAN, D. L.; BRITTBURG, M.; GATENHOLM, P.. Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage. **Biomaterials**, v. 26, n. 4, 419-431, 2005.

THAKUR, V. K. E.; VOICU, S. I. Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: A concise review. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, 148-165, 2016.

TOMÉ, L. C.; BRANDÃO, L.; MENDES, A. M.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P.; GANDINI, A. FREIRE, C. S. R.; MARRUCHO, I. M. Preparation and characterization of bacterial cellulose membranes with tailored surface and barrier properties. **Cellulose**, v.17, n. 6, p. 1203-1211, 2010.

TROVATTI, E.; FERNANDES, S. C. M. RUBATAT, L.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P. Sustainable nanocomposite films based on bacterial cellulose and pullulan. **Cellulose**, v.19, n. 3, p. 729-737, 2012.

TSOUKO, E.; KOURMENTZA, C.; LADAKIS, D.; KOPSAHELIS, N.; MANDALA, I.; PAPANIKOLAOU, S.; PALOUKIS, F.; ALVES, V.; KOUTINAS. A. BACTERIAL CELLULOSE PRODUCTION FROM INDUSTRIAL WASTE AND BY-PRODUCT STREAMS. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, p.14832-14849, 2015.

UL-ISLAM, M.; KHAN, T.; KHATTAK, W. A.; PARK, J. K. Bacterial cellulose-MMTs nanoreinforced composite films: novel wound dressing material with antibacterial properties. **Cellulose**, v. 20, p. 589-596, 2013.

UMER, A.; NAVEED, S.; RAMZAN, N.; RAFIQUE, M. S.; IMRAN, M.A green method for the synthesis of Copper Nanoparticles using L-ascorbic acid. **Revista Matéria**, v.19, n.3, p.197-203, 2014.

VALODKAR, M.; PAL, A.; THAKORE, S. Synthesis and characterization of cuprous oxide dendrites: New simplified green hydrothermal route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n.12, p. 523–528, 2011.

- VO, J.; INWOOD, W.; HAYES, J.M.; KUSTU, S. Mechanism for nitrogen isotope fractionation during ammonium assimilation by *Escherichia coli* K12. **Proc Natl Acad Sci USA**, v. 110, n. 21, p. 8696-701, 2013.
- WANG, W.; ZHANG, T.; ZHANG, D.; LI, H.; MA, Y.; QI, L.; ZHOU, Y.; ZHANG, X.. Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on the immobilization of heme proteins on gold nanoparticles–bacteria cellulose nanofibers nanocomposite. **Talanta**, v. 84, p. 71–77, 2011.
- WANG, S.; LU, A.; ZHANG, L. Recent advances in regenerated cellulose materials. **Progress in Polymer Science**, v. 53, p.169-206, 2016.
- WARNES, S. L. & KEEVIL, C. W., Mechanism of Copper Surface Toxicity in Vancomycin-Resistant Enterococci following Wet or Dry Surface Contact. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, n. 17, p. 6049–6059, 2011.
- WEI, B.; YANG, G.; HONG, F. Preparation and evaluation of a kind of bacterial cellulose dry films with antibacterial property. **Carbohydrate Polymers**, v.84, p.533-538, 2011.
- WIPPERMANN, J.; SCHUMANN, D.; KLEMM, D.; KOSMEHL, H.; SATEHI-GELANI, S. WAHLERS, T. Preliminary results of small arterial substitute performed with a new cylindrical biomaterial composed of bacterial cellulose. **European Journal of Vascular e Endovascular Surgery**, v. 37, n. 5, p. 592-96, 2009.
- WOEHL, M. A.; CANESTRARO, C. D.; MIKOWSKI, A.; SEERAKOWSKI, M. R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Bionanocomposites of thermoplastic starch reinforced with bacterial cellulose nanofibres: effect of enzymatic treatment on mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 866-873, 2010.
- WZOREK, J.S.; LEE, J.; TOMASEK, D.; HAGAN, C.L.; KAHNE, D.E. Membrane integration of an essential  $\beta$ -barrel protein requires burial of an extracellular loop. **Proc Natl Acad Sci USA**, v. 114, n. 10, p. 2598-2603, 2017.
- YANG, J. X., CHEN, S. Y., & WANG, H. P. Facile preparation of gradient structure bacterial cellulose using potato starch. **Materials Science Forum**, v. 789, p. 95–99, 2014.
- YANG, G.; XIE, J.; HONG, F.; CAO, Z.; YANG, X. Antimicrobial activity of silver nanoparticle impregnated bacterial cellulose membrane: Effect of fermentation carbon sources of bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 839-845, 2012.
- YANG, J.; XIAOLI, L.; LIYONG, H.; DONGPING, S. Antibacterial Properties of Novel Bacterial Cellulose Nanofiber Containing Silver Nanoparticles. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 12, p. 1419-1424, 2013.
- YANG, J.; SUN, D.; LI, J.; YANG, X.; YU, J.; HAO, Q.; LIU, W.; LIU, J.; ZOU, Z.; GU, J. In situ deposition of platinum nanoparticles on bacterial cellulose

membranes and evaluation of PEM fuel cell performance. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6300-6305, 2009.

YAO, G; HUO, Z; JIN, F. Direct reduction of copper oxide into copper under hydrothermal conditions. **Research on Chemical Intermediates**, v. 37, p. 351-358, 2011.

YOON, S. H.; JIN, HJ. KOOK, MC, PYUN, Y. R. Electrically Conductive Bacterial Cellulose by Incorporation of Carbon Nanotubes. **Biomacromolecule**, v. 4, n. 7, p. 1280–1284, 2006.

ZABOROWESKA, M.; BODIN, A.; BACKDAHI, H.; POPP, J.; GOLDSTEIN, A.; GATENHOLM, P. Microporous Bacterial Cellulose as a Potential Scaffold for Bone Regeneration. **Acta Biomaterialia**, v.6, p.2540-2547, 2010.

ZHANG, B. T.; WANG, W.; ZHANG, D.; ZHANG, X.; MA, Y.; ZHOU, Y.; QI, L. Biotemplated Synthesis of Gold Nanoparticle–Bacteria Cellulose Nanofiber Nanocomposites and Their Application in Biosensing. **Advanced Functional Materials**, v.20, p. 1152-1160, 2010.

ZHANG, S.; FU, R.; WU, D.; XU, W.; YE, Q.; CHEN, Z. Preparation and characterization of anti-bacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. **Carbon**, v. 42, p. 3209-3216, 2004.

ZHOU, X.; YAN, Z.; HAN, X. From ascorbic acid to oxalate: Hydrothermal synthesis of copper oxalate microspheres and conversion to oxide. **Materials Letters**, v. 118, p. 39-42, 2014.

ZHU, L.; ELGUINDI, J.; RENSING, C.; RAVISHANKAR, S. Antimicrobial activity of different copper alloy surfaces against copper resistant and sensitive *Salmonella* entérica. **Food Microbiology**, v.30, p.303-310, 2012.

## **Capítulo 2**

# **SÍNTESE DE POLIANILINA/CELULOSE COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS, UTILIZADAS COMO BACTERICIDA E SISTEMAS CAPACITIVOS**

## 2.1 INTRODUÇÃO

A polianilina (PANI) é um polímero condutor amplamente explorado devido suas cadeias poliméricas altamente conjugadas, alta estabilidade, elevada capacitância, baixo custo do monômero, boa condutividade, facilidade de polimerização e dopagem, diferentes estados redox que podem ser obtidos e pela simplicidade com que é sintetizada, o que a torna um material atraente para aplicação em sensores químicos e revestimentos antiestáticos e também como um polímero condutor utilizado em supercapacitores (LIU et al., 2017; CHEN et al., 2017; XIA et al., 2015; SHI et al., 2014; JIA et al., 2012). Estas propriedades consideradas exclusivas dá polianilina uma posição de destaque entre a classe de polímeros condutores.

Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e a processabilidade dessa nova classe de materiais, diversas estratégias de síntese vêm sendo realizadas. O principal objetivo é dar processabilidade a polianilina, neste sentido outros materiais são incorporados na síntese do polímero. Materiais isolantes têm sido incorporados a estrutura do polímero condutor devido sua baixa densidade, flexibilidade e versatilidade (SCHNEPP, 2013; LIU et al., 2017; BHADRA, SINGHA e KHASTGIR, 2008).

Em alguns casos os materiais adicionados à polianilina levam a materiais com baixa condutividade, para melhorar essa característica procurou-se adicionar metais. Polímeros condutores que possuem em sua estrutura partículas metálicas são de grande interesse. Nanocompositos de PANI e metais têm sido amplamente estudados devido suas propriedades que as tornam materiais atrativos a serem utilizados como catalizadores, sensores, células combustíveis entre outras (JIA et al., 2012), para se obter desempenho catalítico melhorado, com tensão relativamente grande, alta condutividade elétrica e com avançadas propriedades químicas e mecânicas.

A aplicação dos polímeros condutores tem sido bastante diversificada e mais recentemente tem sido utilizado em estudos de materiais bactericidas (BOOMI et al., 2014; SHALINE et al., 2016). A incorporação de nanopartículas metálicas em polímeros naturais (celulose e outros), mostrou-se promissora. As

nanopartículas de cobre têm notáveis propriedades antimicrobianas. A atividade antibacteriana de polímeros condutores e suas composições com ou sem metais têm sido objeto de intenso interesse científico. Neste estudo, nanocompósitos condutores de PANI-CM-Cu foram sintetizados via polimerização in situ da anilina por  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (PSA) utilizando como matriz isolante a celulose microcristalina e nanopartículas de cobre. Em primeiro lugar, os compósitos de CM-Cu foram preparados por síntese hidrotermal e em seguida usados nas síntese de PANI-CM-Cu. Os nanocompósitos resultantes foram caracterizados por FTIR, MEV, DRX, UV-vis e realizado o estudo da condutividade elétrica e de atividade antimicrobiana.



## 2.2 REVISÃO DA LITERATURA

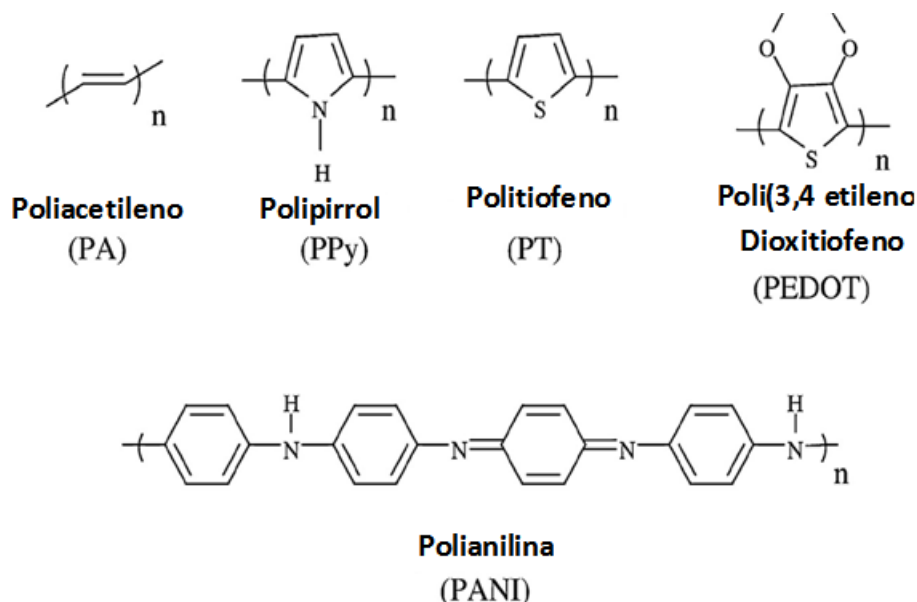
### 2.2.1 POLÍMEROS CONDUTORES: POLIANILINA

O poliacetileno foi o primeiro polímero condutor a ser relatado em 1977 (SHIRAKAWA, 1977) e sua descoberta levou ao estudo e o desenvolvimento de uma nova classe de materiais conhecidos como polímeros intrinsecamente condutores (PICs), ou simplesmente polímeros condutores (PCs) (SONG e CHOI, 2013).

Os polímeros condutores (PCs) FIGURA 13, são compostos orgânicos que possuem um sistema orbital estendido ( $\pi$ ) e um sistema de carbono conjugado, o qual permite um fluxo de elétrons que podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico. A perda ou ganho de elétrons da cadeia polimérica pode ser efetuada por agentes de transferência de carga, convertendo o polímero de isolante em condutor ou semiconductor (MOLAPO et al., 2012).

Polímeros condutores tais como polianilina (PANI), polipirrol (PPy) e seus derivados são usados como eletrodos pseudocapacitivos exibindo alto valor de capacitância. Nos últimos anos, a reação de polimerização da (PANI) têm recebido atenção considerável devido a presença de grupos reativos de -NH na cadeia do polímero, além da facilidade com que é sintetizada (baixo custo dos monômeros, síntese relativamente simples), estabilidade ambiental quando na forma oxidada e protonada, comportamento redox exclusivo, propriedades elétricas e propriedades ópticas, e estas propriedades fazem da PANI um material promissor para a proteção de metais contra a corrosão e também em supercapacitores, o que a torna um material de interesse em diversos campos tecnológicos (HAN et al., 2017; XIE e WANG, 2016; GHUSHE et al., 2016; PARK et al., 2016; DIVYA e SANGARANARAYANAN, 2012; MOSTAFAEI e ZOLRIASATEIN, 2012; BHADRA, KHASTGIR e SINGHA, 2009; PUD et al., 2003; SAINS et al., 2005).

**FIGURA 13.** Estruturas químicas de alguns polímeros condutores (XIA e WEI, 2010).



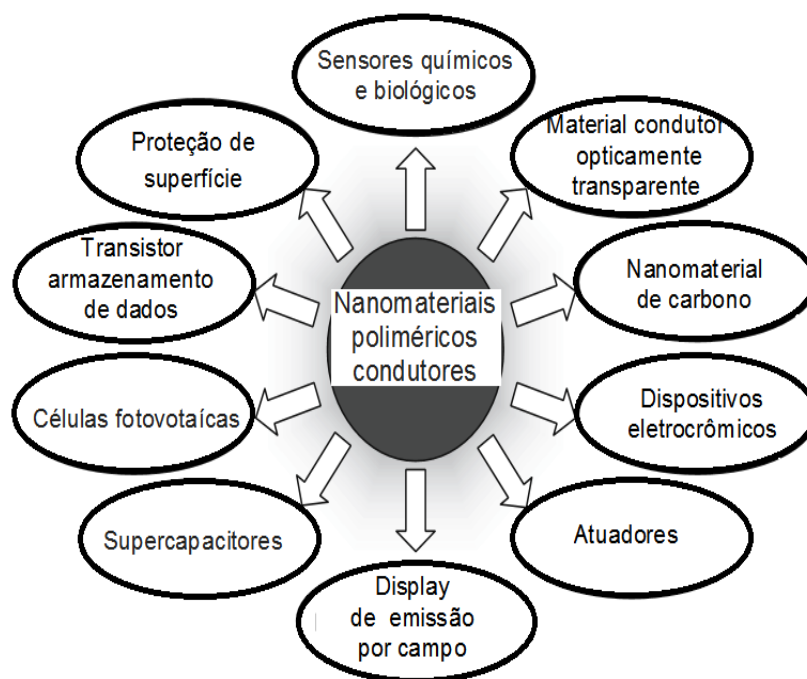
Fonte: o autor

A PANI tem sido estudada em diversas linhas de pesquisas sendo utilizada na conversão de energia solar, displays eletrocromicos, sensores eletroquímicos, sensores de gás, biossensores, capacitores, baterias recarregáveis, revestimentos antiestáticos, corrosão e proteção de materiais, dispositivos de blindagem eletromagnética e outros (DIVYA e SANGARANARAYANAN, 2012; MOSTAFAEI e ZOLRIASATEIN, 2012; ELKAIS et al., 2011; UYGUN e ASLANB, 2009; JANG, 2006). Os PCs também tem sido usados em aplicações biomédicas como em sondas neurais, próteses neurais e sistemas de liberação controlada de fármacos (Guo et al., 2013). No entanto, limitações, tais como baixa solubilidade em solventes comuns (pode resultar da rigidez da sua cadeia principal) e infusibilidade têm sido um obstáculo para sua aplicação industrial (HATAMZADEH et al., 2012; BHADRA, KHASTGIR e SINGHA, 2009; JANG, 2006; RAO, SUBRAHMANYA e SATHYANARAYANA, 2003).

Para solucionar a falta de solubilidade e induzir a fusibilidade da cadeia rígida da polianilina, pesquisas tem sido realizadas nesta área afim de melhorar a processabilidade do polímero, como o desenvolvimento de técnicas de protonação (dopagem), sugerindo sua funcionalização com ácidos protônicos tais

como ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) e ácido canforsulfônico (CSA) durante a síntese ou no processo de dopagem do polímero que são misturados na matriz polimérica, resultando em maior solubilidade em solventes convencionais além de maior estabilidade térmica e notáveis propriedades elétricas; preparação dos compósitos de PANI com polímeros termoplásticos; homopolimerização de um derivado de anilina como por exemplo anilinas substituídas ou a sua copolimerização com a anilina, resultando em um compósito com solubilidade superior ao material de partida (JAYMAND, 2013; BHADRA, SINGHA e KHASTGIR, 2008; CAO, SMITH e HEEGER, 1997). Na FIGURA 14, tem-se as áreas de aplicação para os polímeros condutores.

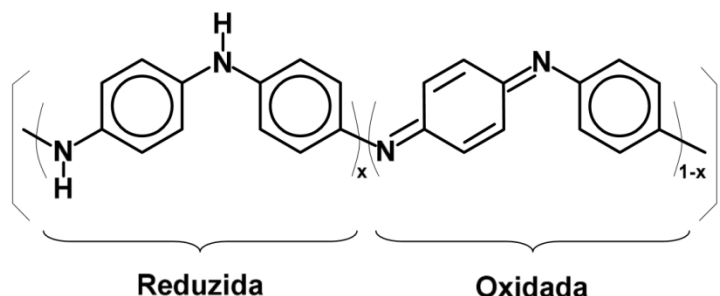
**FIGURA 14.** Áreas de aplicação dos polímeros condutores (JANG, 2006).



Fonte: o autor

A polianilina FIGURA 15, diferentemente de outros polímeros condutores, dependendo do seu grau de oxidação pode existir sob diversas formas FIGURA 16: leucoesmeraldina (forma totalmente reduzida), esmeraldina (forma semi-oxidada) e pernigranilina (forma totalmente oxidada) sendo o sal de esmeraldina a forma condutora usada em condensadores eletroquímicos (supercapacitores). (QIU et al., 2017; BHADRA, KHASTGIR e SINGHA, 2009).

**FIGURA 15.** Estrutura geral da Polianilina (PANI), mostrando as unidades reduzidas e oxidadas.



Fonte: o autor

A cadeia polimérica da PANI, consiste em dois tipos de unidades de repetição: a unidade reduzida e a unidade oxidada onde:

$x \rightarrow$  grau de oxidação, representa a fração das duas unidades repetidas, compreendida entre 0 e 1;

$x = 1 \rightarrow$  Leucoesmeraldina

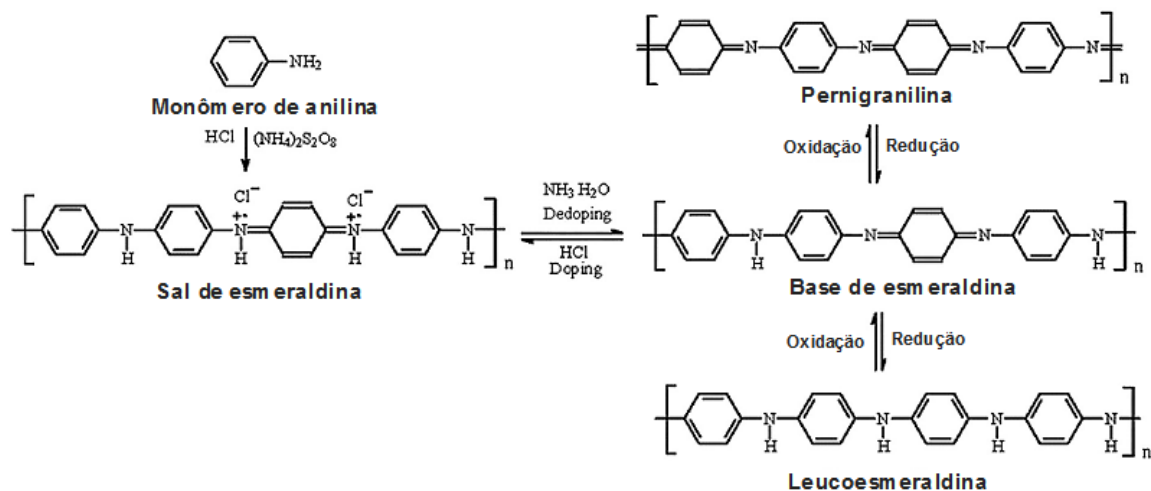
$x = 0,5 \rightarrow$  Esmeraldina

$x = 0 \rightarrow$  Pernigranilina

O mecanismo de protonação depende do estado de oxidação da PANI e do pH da solução, podendo ocorrer no átomo de N do grupo imina, mas também no átomo de N da amina que também podem ser protonados dando  $\text{NH}_2^+$  (SONG e CHOI, 2013; MOLAPO et al., 2012).

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por polimerização química ou eletroquímica. A esmeraldina e a pernigranilina dependendo do pH podem existir na forma de sal ou base. O sal de esmeraldina (cor verde) é a forma que apresenta condutividade. A leucoesmeraldina tem cor amarela, a base de esmeraldina apresenta-se na cor azul, o sal de pernigranilina tem a cor preto azulado e a base de pernigranilina tem a cor roxo (ELKAIS et al., 2011).

**FIGURA 16.** Polimerização oxidativa em meio ácido, doping/dedoping da PANI (HAN, et al., 2017).



Fonte: o autor

A PANI é normalmente sintetizada pela polimerização oxidativa do monômero anilina geralmente utilizando um agente oxidante forte, como o persulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) em meio ácido, usando  $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Uma variedade de agentes oxidantes podem ser utilizados para a síntese da polianilina como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ , meios ácidos, poliácidos como o poli (vinil sulfônico) e poli(estireno sulfônico) e ácidos funcionalizados como o cânforssulfônico e dodecilbenzeno sulfônico. O meio ácido proporciona a solubilização dos monômeros de anilina e conseqüentemente a formação do sal de esmeraldina que é a mais estável e é a única forma redox que se torna condutora no estado dopada, esta pode ser convertida em base de emeraldina usando uma solução alcalina, por exemplo,  $\text{NaOH}$  (HAN, et al., 2017; MENG et al., 2017; JANG, 2006, MATOSSO, 2005).

A polianilina também pode ser sintetizada pela oxidação anódica dos monômeros de anilina através de um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor e carbono vítreo. O método eletroquímico permite a deposição direta da polianilina no eletrodo de forma simples e econômica (SONG e CHOI, 2013; MATOSSO, 2005).

As propriedades físico-químicas da polianilina são influenciadas pelo tipo de agente dopante (usado para aumentar e diminuir a condutividade elétrica). A

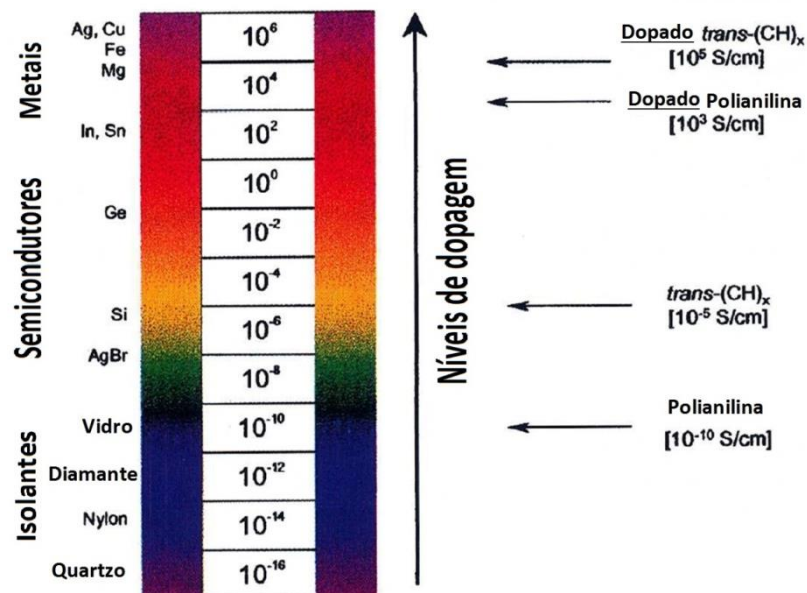
dopagem pode não somente aumentar a condutividade mais também aumentar a solubilidade em diversos solventes, influenciando na sua estrutura cristalina e propriedades mecânicas (MENG et al., 2017; SONG e CHOI, 2013; MOSTAFAEI e ZOLRIASATEIN, 2012; IZUMI et al., 2006).

A protonação da PANI, é o mecanismo pelo qual polímero se torna eletricamente condutor, também conhecido como *doping* (FOCKE, WNEK e WEI 1987).

Quando os polímeros têm sua condutividade aumentada, estes passam a ser chamados de polímeros eletrônicos, sendo considerados de grande importância científica e tecnológica. É bem conhecido que a PANI tem uma variedade de estados de oxidação que são determinados pelo grau de dopagem. A forma altamente condutora da polianilina corresponde a um sal e esta pode ser convertida a sua forma de base não condutora. Além disso, todo o processo é acompanhado por mudanças de cor, também sendo caracterizado por ser um processo reversível. A FIGURA 17, ilustra o aumento da condutividade elétrica para a polianilina que pode ser obtida por dopagem na forma de base emeraldina e  $\text{trans}-(\text{CH})_x$  (MACDIARMID, 2001; VENUGOPAL et al., 1995). Um grande número de metais e de óxidos de metal podem ser incorporado ao polímero condutor (PANI) para formar nanocompósitos atuando como uma junção condutiva que tem como vantagem o desenvolvimento de materiais com propriedades condutoras superiores a dos compósitos de polianilina.

Uma das formas de melhorar a processabilidade da PANI é através de sua mistura (BHADRA, SINGHA e KHASTGIR, 2008) com outros polímeros formando um nanocompósito, já que normalmente a PANI é obtida na forma de pó insolúvel ou como filme quebradiço. Vários pesquisadores tem se dedicado ao estudo para melhorar as propriedades da PANI, visando obter filmes flexíveis e com excelentes propriedades mecânicas.

**FIGURA 17.** Condutividade de polímeros eletrônicos. A condutividade aumenta com o aumento da dopagem (MACDIARMID, 2001).



Fonte: o autor

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura (LEE et al., 2012, YOUSSEF et al., 2012; JANA K I et al., 2013; KAITSUKA et al., 2016) tratam da mistura física in situ da anilina em meio ácido, utilizando-se como iniciador para a polimerização o persulfato de amônio. A polimerização química da PANI tem sido estudada sobre as fibras de materiais isolantes para melhorar as propriedades do material condutor.

Para obter polianilina processável e com boa condutividade, pesquisadores tem buscado modificar a síntese do polímero, pela modificação dos diversos parâmetros de síntese. Em meio aquoso ou não aquoso, gelatinoso, na superfície de líquido, em interfaces, a baixas temperatura ( $-40,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ), concentração da anilina em relação ao oxidante, tipo de agente oxidante, adição de polímeros naturais ou não e outros (KAITSUKA et. al, 2016; NAKAMURA e JAYANTY, 2016; JANA K I et al., 2013; LEE et al., 2012; YOUSSEF et al., 2012; LEE et al., 2012, YOUSSEF et al., 2012).

## 2.2.2 SÍNTESE DE POLIANILINA COM CELULOSE

Nanocompósitos com propriedade melhoradas podem ser gerados pela combinação de dois materiais distintos, e o interesse nestes nanocompósitos provém principalmente do fato de que suas propriedades (desempenho óptico, elétrico, mecânico e químico) são geralmente diferentes dos materiais individuais.

Nas últimas décadas novos materiais tem sido desenvolvidos e aliados a essa ideia a procura por nanocompósitos com propriedade atrativas, o que leva o crescimento nas pesquisas e entre elas para materiais supercondutores (MENG et al., 2017; SEN, MISHRA E SHIMPI, 2016).

A polimerização química de polímeros condutores funcionalizados com celulose tem sido estudado por diferentes métodos para a obtenção de nanocompositos, e o mais utilizado é a polimerização do monômero anilina na presença da celulose utilizando como agente inicializador o persulfato de amônio para diversas aplicações utilizando a combinação destes materiais (LEE et al., 2012, YOUSSEF et al., 2012).

Devida as excelentes propriedades físicas como boa flexibilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, a celulose tem sido usada como molde para a síntese in situ de compósitos inorgânicos ou de polímeros (SCHNEPP, 2013; LIU et al., 2012). Várias pesquisas estão sendo realizadas onde utilizam-se PANI e celulose (WU et al., 2015; LU, SONG e WANG, 2013; MATTOSO et al., 2009; ZENGIN, et al., 2007; SHALINI et al., 2015; MO et al., 2009). A presença da celulose na estrutura compósita proporciona melhorias nas propriedades da PANI como resistência e a presença de metais pode aumentar a condutividade do compósito

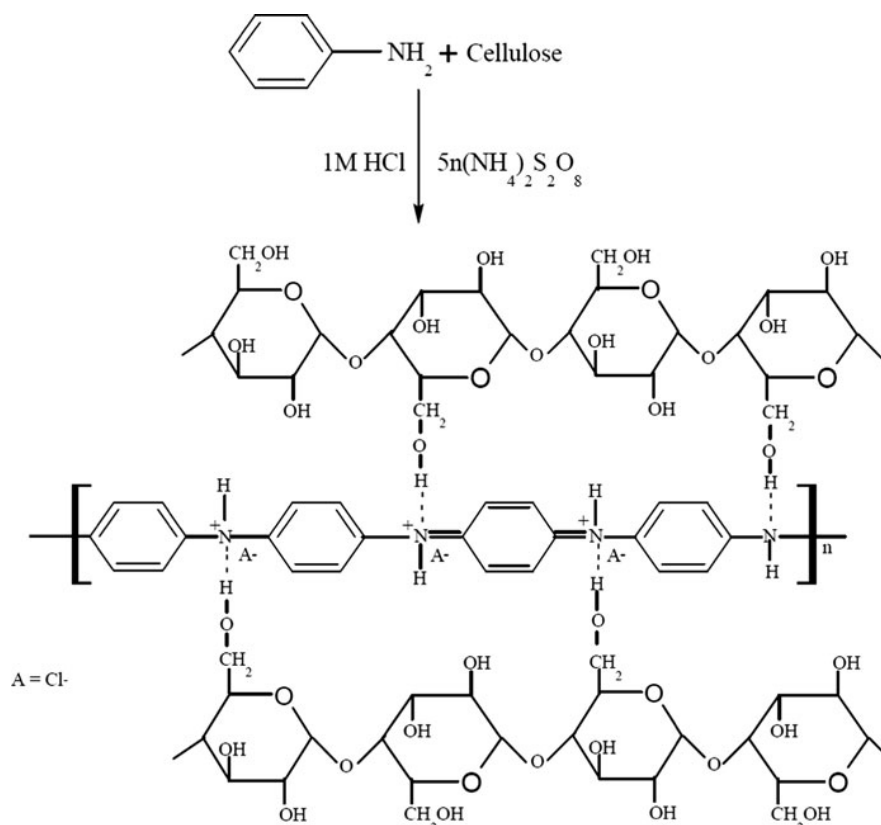
Compósitos de epóxi/PANI foram obtidos por meio da polimerização do sal de anilina na presença da resina. A condutividade elétrica da resina epóxi/PANI atingiu valores de condutividade da ordem de  $2 \times 10^{-3}$  S / cm, com a presença de apenas 7 % em peso do aditivo condutor (AMARAL et al., 2001).

Várias procedimentos para se melhorar ainda mais a condutividade da PANI estão sendo realizadas. A PANI que foi sintetizada em m-cresol com ácido cânforsulfônico levou a condutividade superior a 1000 S/cm (PRON e RANNOU, 2002). A síntese de nanocompósitos de polianilina e celulose também tem sido



estudada para o tratamento de efluentes têxtil (JANAKI et al., 2013). Na FIGURA 18 tem-se a representação esquemática da polimerização oxidativa da PANI e celulose.

**FIGURA 18.** Representação esquemática da polimerização oxidativa da PANI e celulose (JANAKI et al., 2013).



Fonte: o autor

A mistura física em solução de polianilina (PANI) e acetato de celulose (AC) foram produzidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados relatam que a cristalinidade das membranas aumentaram quando a PANI foi incorporada na matriz de AC, além do aumento na condutividade elétrica que foi maior do que no polímero puro (CERQUEIRA et al., 2009).

As nanofibras de PANI/CNF também foram sintetizadas por KAITSUKA et al., 2016, pela polimerização do monômero anilina na presença de nanocelulose, onde se obteve compostos com resistência térmica e condutividade elétrica superior, quando comparado com a PANI pura (KAITSUKA et al., 2016).

O efeito da funcionalização de “nanowhiskers” de celulose com polianilina para revestimentos epóxi foram avaliados por BORSOI et al., 2016. A síntese foi realizada pela polimerização de polianilina em sal de emeraldina (PANI SE) na presença de CNW, onde as propriedades térmicas, químicas e morfológicas das amostras foram avaliadas. Os revestimentos poliméricos foram obtidos com epoxi, aminopropiltriétoxissilano (APS), CNW e CNW/PANI SE aplicados sobre aço carbono com revestimento de zircônia (Zr). Os resultados da análise morfológica mostraram que a CNW apresenta boa dispersão na matriz polimérica sem formação de aglomerados e que as amostras apresentaram uma menor estabilidade térmica e melhorias na flexibilidade e propriedades de dureza utilizando a camada APS e Zr e que a aderência dos revestimentos poliméricos foi melhorada pela incorporação de CNW e CNW/PANI SE (BORSOI et al., 2016).

Nanocompósitos de polianilina foram sintetizados via polimerização oxidativa in situ da anilina na superfície da celulose/óxido de grafeno reduzido - RGO. Os resultados mostraram que quando RGO é inserido na estrutura celulose/PANI, a estabilidade térmica e a condutividade dos nanocompósitos aumentam, mostrando que a celulose/RGO funciona como um suporte para o processo de polimerização da anilina (KABIRI e NAMAZI, 2016).

Tang et al., (2017), preparou pela polimerização insitu da anilina em solução ácida, seguido por redução do GO com hidrazina na presença de óxido de grafeno (GO) e reoxidação de PANI pelo persulfato de amônio, compósitos de nanofibras de grafeno/polianilina (RGO/PANI). O compósito RGO/PANI apresentou altas condutividades elétricas, capacitâncias específicas elevadas e uma boa estabilidade (TANG et al., 2017).

A Polianilina-poliestireno (PANI-PSS) foi sintetizada em solução aquosa pela polimerização oxidativa de anilina usando persulfato de amônio e ácido clorídrico em presença de poli (4-estirenosulfonato de sódio - NaPSS) e misturados a carboximetilcelulose. Foram obtidas suspensões coloidais estáveis por vários meses e filmes dessas suspensões por “spin-coated” (NAKAMURA e JAYANTY, 2016).

Foram sintetizados com sucesso pela polimerização in situ da anilina com  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  na presença e ausência de nanopartículas de ouro, nanocompósitos de polianilina (PANI) com celulose bacteriana (CB). Os resultados revelaram que

a condutividade do material aumentou com a presença das nanopartículas de ouro e que a CB na PANI (por influência da ligação de hidrogênio) proporcionou boa estabilidade térmica aos compósitos de PANI (FARIA-TISCHER et al., 2013).

A PANI tem sido dispersa em microesferas de celulose e como resultado tem-se a conexão entre a parte hidrofóbica da PANI e a parte hidrofílica da celulose por ligações de hidrogênio proporcionando uma arquitetura micro e nanoporosa. A celulose tem um papel importante no desempenho eletroquímico da PANI-PA-CM, o qual forneceu a possibilidade de construir materiais com eletrodos altamente eficientes, com potencial para armazenamento de energia (XU et al., 2015).

Materiais com alto desempenho de capacitância tem sido construídos *in situ* pela síntese de polianilina numa matriz de celulose a serem utilizados como supercapacitores. A mistura realizada entre os materiais tem conduzido a uma estrutura homogênea e alta flexibilidade do compósitos obtidos (SHI et al., 2014).

Síntese por polimerização interfacial tem sido utilizada na preparação de compósitos de PANI/celulose bacteriana. Produziu-se um compósito PANI/celulose bacteriana, com uma única superfície condutora, apresentando resistividade superficial de  $40,1 \Omega \text{ cm}$  (LIN, GUAN e HUANG, 2013). Lee et al., (2012) também preparou nanocompositos de celulose bacteriana/polianilina pela polimerização oxidativa da anilina com celulose bacteriana utilizando um agente oxidante o persulfato de amônio e um agente dopante ácido p-toluenossulfônico. Os resultados revelaram que o agente oxidante e o dopante tiveram um efeito significativo na condutividade elétrica e na estabilidade térmica dos nanocompósitos (LEE et al., 2012).

A CM pode atuar estabilizando a PANI tornando-se mais fácil formação de uma rede condutora contínua e também permitindo a formação de uma estrutura condutora com menos componente condutor. Estudos recentes indicam que o grupo -OH da celulose pode se ligar com o grupo -NH da PANI por fortes ligações de hidrogênio (SHI et al., 2011; ZHOU et al., 2014).

A combinação de PCs com nanopartículas metálicas (NMPs) tais como Au, Ag, Pt, Pd tem sido alvo de pesquisas em diversos grupos de pesquisa devido suas propriedades ópticas e eletrônicas singulares e sua ampla aplicabilidade em diversos campos como eletrônica, fotônica, catalisadores, nanotecnologia e

biotecnologia (CIRIC-MARJANOVIC, 2013; UDAYABHASKARARAO e PRADEEP, 2013; STEJSKAL, 2015;).

Polímeros e partículas inorgânicas tais como Cu, Ag e Au têm atraído o interesse de inúmeros pesquisadores (CIRIC-MARJANOVIC, 2013) devido seu amplo espectro de aplicação tais como em baterias e dispositivos emissores de luz. Estes compostos exibem propriedades melhoradas as quais resulta da dispersão das partículas metálicas à superfície do polímero (DIVYA e SANGARANARAYANAN, 2012). A síntese química para a obtenção do nanocomposito de cobre-polianilina foi relatada usando nitrato de cobre como agente oxidante (DIVYA e SANGARANARAYANAN, 2012).

A atividade antibacteriana dos polímeros condutores tem sido objeto de intenso interesse científico. Tecidos de algodão foram revestidos com polímeros condutores como o polipirrol/polianilina e utilizados para a deposição de nanopartículas de prata. Os materiais mostraram efetiva atividade antimicrobiana apenas na presença de concentrações elevadas de prata (MARÁKOVÁ et al., 2017).

Trabalho realizado por Kucekova et al., (2013) com polianilina polimerizada in situ (PANI) em placas de poliestireno foram testadas para atividade antibacteriana contra *E. coli* e *S. aureus*, e posteriormente com prata. O sal de esmeraldina mostrou um efeito antibacteriano significativo contra ambas as estirpes de bactérias, quando comparado com o poliestireno. Já a PANI na forma de base não inibiu as estirpes de *E. coli*, as quais também exibiram efeito insignificante para *S. aureus*, mostrando que a PANI na forma condutora inibiu crescimento bacteriano de forma mais eficiente do que na sua forma não-condutora. Para PANI/Ag na forma condutora, os resultados mostraram atividade antibacteriana mais eficiente quando comparada com a amostra não condutora, o crescimento só foi inibido em concentrações altas de Ag (KUCEKOVA et al., 2013).

De acordo com Shi et al. (2006) o efeito antibacteriano da PANI consiste na morte celular causada pela destruição da parede celular da bactéria via interação eletrostática (SHI et al., 2006). Na forma condutora a PANI exibe uma superfície ácida, hidrofílica e cargas positivas, e a natureza do ácido dopante pode

influenciar nos resultados antibacterianos, enquanto que na forma básica a PANI é eletricamente neutra e hidrofóbica (KUCEKOVA et al., 2013).

Os polímeros condutores são conhecidos por apresentarem alta condutividade e sua combinação com metais pode resultar em sinergia e excelente atividade antimicrobiana.

## 22.11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, T. P.; BARRA, G. M. O.; BARCIA, F. L.; SOARES, B. G. Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 149-157, 2001.

BHADRA, S.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D. Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1763-70, 2008.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 783–810, 2009.

BORSOI, C.; ZATTERA, A. J.; FERREIRA, C. A. Effect of cellulose nanowhiskers functionalization with polyaniline forepoxy coatings. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 124-132, 2016.

BOOMI, P.; PRABU, H. G.; MATHIYARASU, J. Synthesis, characterization and antibacterial activity of polyaniline/PtePd nanocomposite. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 72, p.18-25, 2014.

CERQUEIRA, D. A.; VALENTE, A. J. M.; FILHO, G. R.; BURROWS, H. D. Synthesis and properties of polyaniline–cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree. **Carbohydrate Polymers**, v.78, p. 402–408, 2009.

CHAUDHARI, H. K.; KELKAR, D. S. Investigation of structure and electrical conductivity in doped polyaniline. **Polymer International**, v. 42, p. 380-384, 1997.

CHEN, N.; REN, Y.; KONG, P.; TAN, L.; FENG, H.; LUO, Y. In situ one-pot preparation of reduced graphene oxide/polyaniline composite for high-performance electrochemical capacitors. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 71–79, 2017.

CIRIC-MARJANOVIC, G. Recent advances in polyaniline composites with metals metalloids and nonmetals. **Synthetic Metal**, v. 170, p. 31-56. 2013.

DIVYA, V.; SANGARANARAYANAN, MV. A facile synthetic strategy for mesoporous crystalline copper-polyaniline composite. *European Polymer Journal*, v. 48, n.3, p.560-568, 2012.

ELKAIS, A. R.; GVOZDENOVIC, M. M.; JUGOVIC, B. Z.; STEVANOVIĆ, J. S.; NIKOLIC, N. D.; GRGUR, B. N. Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline thin film and polyaniline powder. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 32-35, 2011.

FOCKE, W. W.; WNEK, G.E.; WEI, Y. Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 5813–5818, 1987.

GUO, B.; GLAVAS, L.; ALBERTSSON, AC. Biodegradable and electrically conducting polymers for biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1263- 1286, 2013.

GIZDAVIC-NIKOLAIDIS M, Eastal AJ, Stepanovic S. PCT/NZ2008/000254, 2008.

GHUSHE, J. M.; GIRIPUNJE, S. M.; KONDAWAR, S. B. Effect of Metal Doped Zinc Oxide Nanorods on Photoelectrical Characteristics of ZnO/Polyaniline Heterojunction. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 26, p. 370-375, 2016.

HAN, J.; WANG, M.; HU, H.; ZHOU, C.; GUO, R. Conducting polymer-noble metal nanoparticle hybrids: Synthesis mechanism application. **Progress in Polymer Science**, 2017.

HU, Y.; LI, M.; DUAN, Y. Y.; WANG, Y.; CHEN, L.; ZHANG, L. Highly specific capacitance materials constructed via in situ synthesis of polyaniline in a cellulose matrix for supercapacitors. **Cellulose**, v. 21, p. 2337-2347, 2014.

HU, W.; CHEN, S.; YANG, Z.; LIU, L.; WANG, H. Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 8453–8457, 2011.

IZUMI, C. M. S., CONSTATINO, V. R. L., FERREIRA, A. M. C. E TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic Characterization of Polyaniline doped with transition metal salts, **Synthetic metals**, v. 156, p. 654-663, 2006.

JANG, J. Conducting Polymer Nanomaterials and Their Applications. **Advances in Polymer Science**, v.199, p. 189-259, 2006.

JAYMAND, M. Recent progress in chemical modification of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1287– 1306, 2013.

JANAKI, V.; VIJAYARAGHAVAN,K.; OH, BT.; RAMASAMY,A. K.; KAMALA-KANNAN, S. Síntese, caracterização e aplicação de celulose/Nanocompósitos de polianilina para o tratamento de efluente têxtil. **Cellulose**, v. 20, p. 1153–1166, 2013.

JEONG, S.; LEE, S. H.; JO, Y.; LEE, S. S.; SEO, Y. H.; AHN, B. W.; KIM, G.; JANG, GE.; PARK, JU.; RYU, BH.; CHOI, Y. Air-stable, surface-oxide free Cu nanoparticles for highly conductive Cu ink and their application to printed graphene transistors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, p. 2704-2710, 2013.

JIA, Q.; SHAN, S.; JIANG, L.; WANG, L.; LI, D. Synergistic Antimicrobial Effects of Polyaniline Combined with Silver Nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 3560-3566, 2012.

KABIRI, R. e NAMAZI, H. Synthesis of cellulose/reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposite and its properties. *Intern. J. of Polym. Mater. and Polym. Biomater.*, v. 65, n.13, p. 675–682, 2016.

LEE, BH.; KIM, HJ.; YANG, HS. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films. **Current Applied Physics** **12**, v. 75 – 80, 2012.

LIN, Z.; GUAN, Z.; HUANG, Z. New Bacterial Cellulose/Polyaniline Nanocomposite Film with One Conductive Side through Constrained Interfacial Polymerization. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 8, p. 2869–2874, 2013.

LIU, R.; MA, L.; HUANG, S.; MEI, J.; XU, J.; YUAN, G. A flexible polyaniline/graphene/bacterial cellulose supercapacitor electrode. **Industrial eEngineering Chemistry Research**, v. 41, p. 857, 2017.

LU, Y.; SONG, Y. E WANG, F. Thermoelectric properties of graphene nanosheets-modified polyaniline hybrid nanocomposites by an in situ chemical polymerization. **Materials Chemistry and Physics**, v.138, p. 238-244, 2013.

KAITSUKA, Y.; HAYASHI, N.; SHIMOKAWA, T.; TOGAWA, E.; GOTO, H. Synthesis of Polyaniline (PANI) in Nano-Reaction Field of Cellulose Nanofiber (CNF), and Carbonization. **Polymers**, v.8, p.40, 2016.

KUCEKOVA, Z.; KASPARKOVA, V.; HUMPOLICEK, P.; SEVCIKOVA, P.; STEJSKAL, J. Antibacterial properties of polyaniline–silver films. **Chemical Papers**, v. 67, n. 8, p. 1103–1108, 2013.

MARÁKOVÁ, N.; HUMPOLÍČEK, P.; KAŠPÁRKOVÁ, V.; CAPÁKOVÁ, Z.; MARTINKOVÁ, L.; BOBER, P.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Antimicrobial activity and cytotoxicity of cotton fabric coated with conducting polymers, polyaniline or polypyrrole, and with deposited silver nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 169–176, 2017.

MATOSSO, L. H. Polianilinas : síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**. v. 19, n. 4, 1996.

MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; BAKER, D. A.; AVLONI, J.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. Electrically Conductive Nanocomposites Made from Cellulose



Nanofibrils and Polyaniline. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.9, p. 2917–2922, 2009.

MENG, Q.; CAI, K.; CHEN, Y.; CHEN, L. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. **Nano Energy**, v. 36, p. 268-285, 2017.

MO, Z L.; ZHAO, Z L.; CHEN, H.; NIU, GP.; SHI, HF. Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. **Carbohydrate Polymers**, v.75, p. 660–664, 2009.

MOLAPO, K. M.; NDANGILI, P. M.; AJAYI, R. F.; MBAMBISA, G.; MAILU, S. M.; NJOMO, N.; MASIKINI, M.; BAKER, P.; IWUOHA, E. I. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. **International Journal of Electrochemical Science**, v.7, p. 11859- 11875, 2012.

MOSTAFAEI, A E ZOLRIASATEIN. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 4, p. 273–280, 2012.

NAKAMURA, T. E JAYANTY, S. Poly(4-styrenesulfonate) templated polyaniline carboxymethyl cellulose blend: Morphology and surface resistivity of the spin-coated films . **SOFT MATERIALS**, v. 14, n. 4, p. 309–315, 2016.

FARIA-TISCHER, P. C. S.; COSTA, C. A. R.; Tozetti, I.; Dall’Antonia, L. H.; Vidotti, M. Structure and effects of gold nanoparticles into bacterial cellulose-polyaniline conductive membranes. **RSC Advances**, v.6, p. 9571 –958, 2016.

PARK, M.; LEE, D.; SHIN, S.; KIM, H.; HYUN, J. Flexible conductive nanocellulose Combined with silicon nanoparticles and polyaniline. **Carbohydrate Polymers**, v. 140 p. 43–50, 2016.

PILETSKA, E. V.; GUERREIRO, A. R.; WHITCOMBE, M. J.; PILETSKY, S. A. Influence of the Polymerization Conditions on the Performance of Molecularly Imprinted Polymers. **Macromolecules**, v. 42, n. 14, p. 4921-4928, 2009.

PRON, A.; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p.135-190, 2002.

PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Progress in Polymer Science**, v.28, p. 1701– 1753, 2003.

QIU, S.; CHEN, C.; CUI, M.; LI, W.; ZHAO, H.; WANG, L. Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber. **Applied Surface Science**, v.407, p. 213-222, 2017.

RAO, PS.; SUBRAHMANYA, S.; SATHYANARAYANA, DN. Synthesis by inverse emulsion pathway and characterization of conductive polyaniline–poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends. **Synthetic Metals**, v. 139, p. 397–404, 2003.

RASHID, M.; GAFUR, M. A.; SHARAFAT, M. K.; MINAMC, H.; MIAH, M. A. J.; AHMAD, H. Biocompatible microcrystalline cellulose particles from cotton wooland magnetization via a simple in situ co-precipitation method. **Carbohydrate Polymers**, v. 170, p. 72–79 , 2017.

REDDY, KR.; SIN, BC.; RYU, KS.; KIM, JC.; CHUNG, H.; LEE, Y. Conducting polymerfunctionalized multi-walled carbon nanotubes with noble metalnanoparticles: synthesis, morphological characteristics and electricalproperties. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 595–603, 2009.

SAINZ, R.; BENITO, AM.; MARTÍNEZ, MT.; GALINDO J. F.; SOTRES, J.; BARÓ, A. M.; CORRAZE, B.; CHAUVET, O.; DALTON, A. B.; BAUGHMAN, R. H. A soluble and highly functional polyaniline-carbon nanotube composite. **Nanotechnology**, v. 16, n. 5, p. S150-S154, 2005.

SHALINI, A.; NISHANTHI, R.; PALANI, P.; JAISANKAR, V. One pot synthesis, characterization of polyaniline and cellulose/polyaniline nanocomposites: application towards in vitro measurements of antibacterial activity. **Materials Today: Proceedings**, v.3, p.1633-1642, 2016.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MACDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **J. Chem. Soc. Chem. Commun**, p. 578–580, 1977.

STEJSKAL, J. Polymers of phenylenediamines. **Progress in Polymer Science**, v. 41, p.1-31, 2015.

SONG, E.; CHOI, JW. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. **Nanomaterials**, v. 3, p. 498-523, 2013.

SCHNEPP, Z. Biopolymers as a flexible resource for nanochemistry. **Angew Chem. Int. Ed.**, v. 52, p. 1096-1108, 2013.

SHI, X.; HU, Y.; LI, M.; DUAN, Y. Y.; WANG, Y.; CHEN, L.; ZHANG, L. Highly specific capacitance materials constructed via in situ synthesis of polyaniline in a cellulose matrix for supercapacitors. **Cellulose**, v. 21, p. 2337-2347, 2014.

SHI, X.; ZHANG, L.; CAI, J.; CHENG, G.; ZHANG, H.; LI, J.; WANG, X. A facile construction of supramolecular complex from polyaniline and cellulose in aqueous system. **Macromolecules**, v. 44, p. 4565-4568, 2011.

TANUSHREE SEN, T.; MISHRA, S.; SHIMPI, N. G. Synthesis and sensing applications of polyanilinenanocomposites: a review. **RSC Adv.**, v.6,p. 42196, 2016.

TANG, L.; YANG, Z.; DUAN, F.; CHEN, M. Fabrication of graphene sheets/polyaniline nanofibers composite forenhanced supercapacitor properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 520, p.184-192, 2017.

UYGUN, A.; ASLAN, E. Comparative study of conducting polyaniline/copper and polyaniline/nickel composites in the presence of surfactants. **Polymer International**, v. 59, p.1162-1167, 2010.

UDAYABHASKARARAO, T.; PRADEEP, T. New protocols for the synthesis of stable Ag and Au nanocluster molecules. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 4, p. 1553-64, 2013.

VELLAICHAMY, B.; PERIAKARUPPAN, P.; PONNAIAH, S. K. A new in-situ synthesized ternary CuNPs-PANI-GO nano composite for selective detection of carcinogenic hydrazine. **Sensors and Actuators B**, v. 245, p. 156-165, 2017.

XIE, Y. E WANG, D. Supercapacitance performance of polypyrrole/titanium nitride/polyaniline coaxial nanotube hybrid. **J. Alloy. Compd.**, v. 665, p. 323-332, 2016.

XIA, L.; WEI, Z.; WAN, M. Conducting polymer nano structures and their applications in biosensors. **J. Colloid Interface Sci.**, v.341, p.1–11, 2010.

XIA, C.; CHEN, W.; WANG, X.; HEDHILI, M. N.; WEI, N.; ALSHAREEF, H. N. Highly Stable Supercapacitors with Conducting Polymer Core-Shell Electrodes for Energy Storage Applications. **Adv. Energy Mater**, v. 5, n. 8, p. 1-9, 2015.

XU, D.; XIAO, XU.; CAI, J.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Highly Rate and Cycling Stable Electrode Materials constructed from Polyaniline/Cellulose Nanoporous Microspheres. **J. Mater. Chem. A.**, v.3, p. 16424–16429, 2015.

Xu, Z. P. e Zeng, H. C. Abrupt Structural Transformation in Hydrotalcite-like Compounds  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$  as a Continuous Function of Nitrate Anions. **J. Phys. Chem. B**, n. 105, p.1743-1749, 2001.

ZHOU, Q. E SHI, G. Conducting polymer-based catalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, v.138, p. 2868–76, 2016.

ZHOU Z. H.; ZHANG X. X.; LU C. H.; LAN L. D.; YUAN G. P. Polyaniline-Decorated Cellulose Aerogel Nanocomposite with Strong Interfacial Adhesion and Enhanced Photocatalytic Activity. **RSC Adv.**, v. 4, p. 8966-8972, 2014.

VENUGOPAL, G.; QUAN, X.; JOHNSON, G. E.; HOULIHAN, F. M.; CHIN, E.; NALAMASU, O. Photoinduced Doping and Photolithography of Methyl-Substituted Polyaniline. **Chem. Mater.**, v. 7, p. 271-276, 1995.

## **Capítulo 3**

# **NOVA METODOLOGIA PARA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

### 3.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, partículas de tamanho cada vez menor, em escala nanométrica, tem sido estudadas. O interesse por esses materiais, se deve as propriedades exclusivas, adquiridas em função de seu tamanho, quando comparadas em escala macroscópica. As propriedades dos materiais mudam de acordo com o tamanho e a forma, tendo como consequência suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas diferenciadas.

Para se obter os materiais nessa escala, diversos métodos de sínteses tem sido aperfeiçoados ou desenvolvidos. O objetivo é obter partículas que possam ser utilizadas em diferentes campos tecnológicas como por exemplo: eletrônica, sensores, catálise, armazenamento magnético, encapsulamento de drogas atuando em células cancerígenas e outros, considerando as propriedades físicas dependentes de seu tamanho o que os tornam materiais atrativos com ampla aplicabilidade (DURAN et al., 2016; PARVEEN et al., 2016; JAIN et al., 2015; EDMUNDSON, CAPENESS e HORSFALL, 2014; BETANCOURT-GALINDO et al., 2014; KUMAR et al., 2009; BURDA e CHEN, 2005; LIZ-MARZÁN, 2004).

Basicamente são utilizados dois tipos de métodos de síntese para a obtenção de nanopartículas, os métodos físicos e os químicos. Os mais utilizados são os métodos químicos, por se tratarem de métodos mais simples e eficazes, que possibilitam o controle durante todo o processo de síntese. Estes são baseados em reações químicas que utilizam-se de precursores para a obtenção de nanopartículas de diversas formas e tamanhos.

A síntese de alguns metais, como o níquel, cobre e ferro são relativamente difíceis porque podem facilmente ser oxidados. Para solucionar este problema diversos reagentes tem sido utilizados para reduzir o metal e estabilizar as nanopartículas. Substâncias tais como o citrato de sódio, o borohidreto de sódio, as hidrazinas, o formaldeído, as hidroxilaminas, o ácido ascórbico e os açúcares redutores como glicose, maltose e frutose, são utilizadas por apresentarem forte poder redutor.

A redução de compostos metálicos como prata, ouro, cobre, zinco, níquel, cobalto e ferro têm sido estudadas, com o objetivo de se obter materiais com alta área superficial. Outros aspectos no processo de síntese de nanomateriais tem

sido levado em consideração, principalmente os decorrentes do uso de materiais tóxicos e/ou agressivos ao meio ambiente. Em concordância com as políticas ambientais, diversas rotas de síntese das nanopartículas, tem sido apresentadas, as sínteses verdes. Por esses procedimentos deve-se levar em consideração a natureza dos reagentes a disponibilidade e e a toxicidade dos mesmos. Diminuido as consequencias ambientais, energéticas e a complexidade dos procedimentos. Com isso torna-se extremamente importante o desenvolvimento de rotas de síntese que levem a obtenção de materiais com controle de tamanho e sínteses simples.

## **3.2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **3.2.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

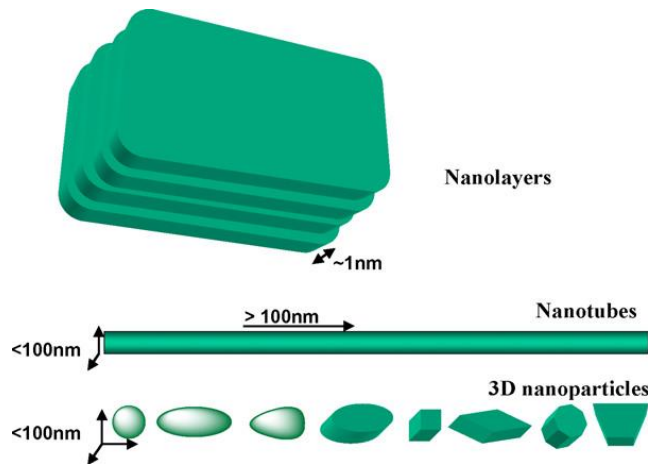
Nas últimas décadas nanopartículas têm atraído e despertado a atenção de inúmeros grupos de pesquisas devido às suas diversas aplicações em eletrônica, sensores, catálise, armazenamento magnético, e consideradas promissoras nas áreas biológicas e médicas para o encapsulamento de drogas que atuam em células cancerígenas oferecendo ao paciente uma terapia mais efetiva e com menos efeitos colaterais (DURAN et al., 2016; PARVEEN et al., 2016; JAIN et al., 2015; EDMUNDSON, CAPENESS e HORSFALL, 2014; BETANCOURT-GALINDO et al., 2014; KUMAR et al., 2009; BURDA e CHEN, 2005; LIZ-MARZÁN, 2004) por apresentarem propriedades físicas dependentes de seu tamanho, FIGURA 32. Em dimensões nanométricas, as propriedades físicas, químicas e biológicas desses materiais são potencializadas em relação aos átomos individuais, pois, à medida que o tamanho da partícula diminui, as propriedades são significativamente alteradas com relação a molécula. Diversos modos de preparo são encontrados na literatura e o controle do tamanho das nanopartículas durante sua síntese é de importância fundamental para desenvolvimento de novos dispositivos e nanomateriais (BETANCOURT-GALINDO et al., 2014).

Partículas em escala nanométrica ou clusters podem ser formada pela grande maioria dos elementos da tabela periódica, e podem ser classificadas em metálicas, semicondutoras, iônicas de acordo com sua composição, e as metálicas são as almejadas pela comunidade científica.

De acordo com Kumar et al., (2009), as nanopartículas podem ser classificadas em quatro tipos: materiais à base de carbono (nanotubos, Fullerenos); materiais à base de metais (incluindo óxidos de metais e pontos quânticos); dendrímeros e compósitos (incluindo nanoclays) (KUMAR et al., 2009). As propriedades ópticas, vibracionais, químicas e o comportamento elétrico dos materiais variam significativamente em nanoescala, em comparação com os materiais em escala macro, pois, para uma mesma quantidade de material, nanomateriais possuem uma área de superfície maior e são quimicamente mais reativos, por exemplo, partículas de ouro são conhecidas por

serem quimicamente inerte e resistente à oxidação em tamanho macro e em tamanho nano são bastante conhecidas por apresentarem superfície ativa (CHIANG et al., 2006; WANG e RO, 2006).

FIGURA 32. Materiais e partículas em escala nanométrica.



Fonte: KUMAR et al., 2009.

Nanopartículas e nanoestruturas podem exibir estruturas não cristalinas e efeitos do confinamento quântico que são predominantes nas dimensões nanométricas dos materiais. Assim, nanocompósitos poliméricos, tornaram-se interesse de pesquisa para o desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades superiores por incorporação materiais em nanoescala na matriz do polímero.

As nanopartículas de metais apresentam comportamento ótico conhecido como ressonância de plasmon. Esse comportamento depende do tamanho, da forma e também das propriedades dielétricas de nanopartículas metálicas. Um plasmon pode ser entendido como onda proveniente da oscilação coletiva de elétrons presentes na superfície de metais, a ressonância dos plasmons de superfície (RPS) está relacionada às oscilações dos elétrons livres (ou de condução) de um metal, o que justifica a diversidade de cores observada para esses materiais (PARVEEN et al., 2016).

Diversos métodos de sínteses redução química, método hidrotérmico, decomposição termal de compostos orgânicos, sonoquímica, sol-gel, método



poliol, síntese de microemulsão, síntese de microondas assistidas, entre outras, estão sendo usados para a síntese de nanopartículas (DURAN et al., 2016; PARVEEN et al., 2016). A síntese de alguns metais, como o níquel, cobre e ferro são relativamente difíceis porque são facilmente oxidados.

A síntese química de nanopartículas metálicas na fase líquida envolve a formação de átomos metálicos pela redução do precursor metálico utilizando um agente redutor na solução. Os átomos de metal sofrem nucleação, formando um agregado de átomos, seguida de processos de crescimento lento (geralmente controlado por uma molécula orgânica, surfactante ou passivador) que conduzem à formação de nanopartículas (LA MER e DINEGA, 1950; MURRAY et al., 2000).

A redução por via química é um dos métodos mais usados para a síntese de nanopartículas metálicas e envolvem a dispersão de um precursor iônico e de um agente redutor em determinada temperatura. Polímeros e compostos orgânicos podem ser utilizados para estabilizar nanopartículas de metais tais como Cu e o Fe que são propensos à oxidação (JEONG et al., 2013; DURAN et al., 2016; PARVEEN et al., 2016). As nanopartículas de metais como o ferro, cobalto e níquel são consideradas bastante promissoras para aplicações tecnológicas devido às suas propriedades magnéticas (CHEN e SONG, 2007).

Nanopartículas de níquel e óxido de níquel monodispersas foram sintetizadas pela decomposição térmica do complexo metálico Ni-alquilaminas com tamanhos na faixa 2,5 e 7 nm. As nanopartículas de níquel formadas foram oxidadas para formar nanopartículas de NiO e utilizadas com sucesso como catalisador para uma na reação de acoplamento Suzuki no desenvolvimento de novos catalisadores (PARK et al., 2005).

Nanopartículas de níquel esféricas foram depositadas sobre superfície de ITO usando o método de solução química via húmida, utilizando o NaBH<sub>4</sub> como agente redutor e poli (N-vinilpirrolidona) como agente protetor e estabilizante e pelo processo poliol usando como solvente o etileno-glicol. As nanopartículas obtidas foram caracterizadas e confirmadas com espectro de absorção na faixa de 374 a 422 nm (NOUNEHA et al., 2011).

Green e O'Brien relatou a preparação de nanopartículas de níquel monodispersas a partir de acetilacetato de níquel usando óxido de triálquilfosfina ou óxido de tri-n-octil fosfina (GREEN e O'BRIEN, 2001).

Nanopartículas metálicas de cobalto foram sintetizadas pela redução via hidrotérmica empregado o ácido fórmico como agente redutor (SEONG et al., 2001).

Shin et al., (2010) sintetizou nanopartículas de cobalto a partir de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  utilizando metanol em condições supercríticas. O metanol na reação atuou como agente redutor. As nanopartículas apresentaram comportamento ferromagnético através da medição por um dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID) (SHIN et al., 2010).

Nanocristais de Co têm sintetizado por redução química, processo de poliol, decomposição térmica de precursores organometálicos, termólise e métodos hidrotermais/solvotérmicos (YANG et al., 2009). As nanopartículas de Co foram sintetizados por decomposição térmica do  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  em 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno com ácido oleico e dioctilamina como surfactantes (WU et al., 2015). Também foi sintetizado por decomposição térmica usando [bis(2-hydroxiacetofenato)cobalto-(II)], e o  $[\text{Co}(\text{aceto})_2]$ , in the Oleilamina, trifenilfosfina (TPP) e tolueno como agentes estabilizantes para evitar a oxidação e controlar o crescimento das nanopartículas (SALAVATI-NIASARIET al., 2009).

Kamal et al., sintetizou nanopartículas de cobalto pelo método poliol modificado utilizando polivinil pirrolidona (PVP) como agente estabilizador. O método de poliol foi modificado com hidrazina onde acetato de tetrahidratado de cobalto foi dissolvido em etileno glicol (agente redutor) e hidrato de hidrazina. (KAMALET al., 2009).

Nanopartículas de cobalto foram sintetizadas em temperatura ambiente usando como agente redutor a hidrazina  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e ácido cítrico para estabilizar as nanopartículas. A adição de ácido cítrico também melhorou o poder de redução da hidrazina (SALMAN et al., 2014).

Zola et al., avaliou três métodos distintos para o preparo das nanopartículas de cobalto: por decomposição térmica, pelo método poliol e redução química, e concluiu que para cada método existia uma variável diferente para o controle do tamanho e das formas das partículas, comparado a resultados relatados anteriormente em outros trabalhos. Em seu trabalho, o agente redutor influenciou significativamente no tamanho das partículas formadas (ZOLA et al., 2014).

Foram sintetizados nanopartículas de prata, cobre, níquel, cobalto, ferro e manganês usando como solvente água em condições supercrítica (SCW) e glicerol como agente redutor a 400 ° C e 300 bar (KIM et al., 2014).

Nanopartículas de cobre tem atraído cada vez mais atenção devido suas propriedades microbianas e sua ampla aplicabilidade. Diversos métodos químicos são usados para sintetizar-las como por exemplo a redução química, fotoquímico (irradiação), eletroquímico e decomposição térmica. A redução química é o método mais aplicado para a preparação de dispersões estáveis e coloidais em solventes orgânicos, utilizando-se sais de cobre que são reduzidos por agentes redutores entre eles polióis, borohidreto de sódio, hidrazina, ácido ascórbico, hipofosfito. (GHORBANI, 2014).

As nanopartículas atualmente estão sendo investigadas por suas propriedades antimicrobianas e anti-inflamatórias (CHALOUPIKA et al., 2010). Em especial, as nanopartículas de cobre, por apresentar um certo grau de toxicidade contra uma variedade de bactérias e fungos por meio de diferentes mecanismos tais como ruptura da membrana, bloqueio da via bioquímica, proteínas e pela formação de um complexo que cause danos ao DNA da bactéria (BAGCHI et al., 2012).

As nanopartículas de cobre (CuNPs) podem ser obtidas de diversas maneiras como micro-emulsões e síntese eletroquímica (PARVEEN et al., 2016), eletrodeposição, redução de sais de Cu ou precursores organometálicos, decomposição térmica, ablação por laser ou reações fotoquímicas (DURAN et al., 2016).

Valodkar et al., 2011, preparou dendritos de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) por via hidrotérmica usando amido como agente de redução e estabilização (VALODKAR et al., 2011).

Foram sintetizadas nanopartículas de cobre metálico pela redução de  $\text{CuCl}_2$  usando como agente redutor hidrazina em solução aquosa de brometo de cetil-trimetil-amonio com tamanhos aproximadamente de 5 a 15 nm. As partículas resultantes foram confirmadas como sendo puramente metálicas (WU e CHEN, 2004).

As nanopartículas de metais tais como ouro, prata, zinco e cobre por apresentar um amplo espectro de atividade antimicrobiana contra muitas espécies

de bactérias como *Staphylococcus aureus* e *E.coli.*, têm sido estudadas devido suas propriedades inibitórias para esses microrganismos (JIPA et al., 2012; BETANCOURT-GALINDO et al., 2014; DONG et al., 2014; JANPETCH et al., 2016; MA et al., 2016).

Os dados da literatura citados revela a busca por sínteses de nanopartículas que possa ser produzido em escalas e com condições de aplicação. Dada a possibilidade de se obter nanopartículas estabilizadas de diversos metais, e de forma simples, com baixo custo, com aplicação em sistemas bactericidas, e de forma rápida, apresentamos os experimentos realizados neste trabalho.

### 3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BURDA, C.; CHEN, X. B.; NARAYANANAND, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v.105, p. 1025, 2005.

CASWELL, K.K., BENDER, C.M., MURPHY, C.J. Seedless, surfactantless wet chemical synthesis of silver nanowires. **Nano Lett.** v.3, n. 5, 667–669, 2003.

CHANDRA, S.; KUMAR, A.; TOMAR, P. K. Synthesis of Ni nanoparticles and their characterizations. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.18, p. 437-442, 2014.

CHEN, X.; SONG, H. Structural features and magnetic property of nano-sized transition metal dispersed carbons from naphthalene by pressure. **Journal of Material science**, v.42, p. 8738-8744, 2007.

CHIANG, CW.; WANG, A.; MOU, C.Y. CO oxidation catalyzed by gold nanoparticles confined in mesoporous aluminosilicate Al-SBA-15: Pretreatment methods. **Catalysis Today**, v.117, n.1-3, p.220-227, 2006.

CHALOUPKA, K.; MALAM, Y.; SEIFALIAN, AM. Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications. **Trends in Biotechnology**, v. 2, n.11, p.580-588. 2010.

DENDISOVA-VYSKOVSKA, M.; BRONCOVA, G.; CLUPEK, M.; PROKOPEC, V.; MATEJKA, P. In situ SERS spectroelectrochemical analysis of antioxidants deposited on copper substrates: what is the effect of applied potential on sorption behavior? **Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 99, p. 196-204, 2012.

ELANGO, G.; ROOPAN, S. M.; DHAMODARAN, K. I.; ELUMALAI, K.; AL-DHABI, N. A.; ARASU, M. V. Spectroscopic investigation of biosynthesized nickel nanoparticles and its larvicidal, pesticidal activities. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v.162, p.162-167, 2016.

GREEN, M.; O'BRIEN, P. The preparation of organically functionalised chromium and nickel nanoparticles. **Chem. Commun**, v.1912, 2001.

HEMALATHA, M. e SURYANARAYANAN, N. Studies on synthesis, structure and optical properties of nickel nanoparticles. **Journal of Ovonic Research**, v.8, n. 2, p. 47 – 51, 2012.

JOSEYPHUS, R. J.; MATSUMOTO, T.; TAKAHASHI, H.; KODAMA, D.; TOHJI, K.; JEYADEVAN, B. Designed synthesis of cobalt and its alloys by polyol process. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 3008-3018, 2007.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, v.34, p. 479-515, 2009.

LA MER, V. K E DINEGA, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **J. Am. Chem. Soc.**, v.72, p.4847, 1950.

MURRAY, C.B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v.30, p. 545, 2000.

NOUNEHA, K.; OYAMA, M.; DIAZ, R.; ABD-LEFDIL, M.; KITYK, I. V.; BOUSMINA, M. Nanoscale synthesis and optical features of metallic nickel nanoparticles by wet chemical approaches. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5882-5886, 2011.

PARK, J.; KANG, E.; SON, S.U.; PARK, H. M.; LEE, M. K.; KIM, J.; KIM, K. W.; NOH, H. J.; PARK, J. H.; BAE, C. J.; PARKANDT, J. G. Hyeon, Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction. **Adv. Mater.**, v.17,p.429-434, 2005.

PANDIAN, C. J.; PALANIVEL, R.; DHANANASEKARAN, S. Green synthesis of nickel nanoparticles using *Ocimum sanctum* and their application in dye and pollutant adsorption. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.23, p.1307-1315, 2015.

PARVEEN, F.; SANNAKKI, B.; MANDKE, M. V.; Pathan, H. M. Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v.144, p.371-382, 2016.

SANTOS, E. B.; SIGOLI, F. A. E MAZALI, I. O. Metallic Cu nanoparticles dispersed into porous glass: A simple Green chemistry approach to prepare SERS substrates. **Materials Letters**, v.108, p.172–175, 2013.

SEONG, G.; TAKAMI, S.; ARITA, T.; MINAMI, K.; HOJO, D.; YAVARI, A. R.; ADSCHIRI, T. Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis. **J. of Supercritical Fluids**, v. 60, p.113- 120, 2011.

SHIN, N. C.; LEE, YH.; SHIN, YH.; KIM, J.; LEE, YW. Synthesis of cobalt nanoparticles in supercritical methanol. **Materials Chemistry and Physics**, v.124, p. 140-144, 2010.

YANG, X.; CHEN, Q. W.; ZHANG, J. Z. Shape-controlled synthesis and self-assembly of hexagonal cobalt ultrathin nanoflakes. **Mater. Chem. Phys.**, v.113, p. 675-679, 2009.

VALODKAR, M.; PAL, A.; THAKORE, S. Synthesis and characterization of cuprous oxide dendrites: New simplified green hydrothermal route. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p.523–528, 2011.

VIMALA, K.; SUNDARRAJ, S.; PAULPANDI, M.; VENGATESAN, S.; KANNAN, S. Green synthesized doxorubicin loaded zinc oxide nanoparticles regulates the Bax and Bcl-2 expression in breast and colon carcinoma. **Process Biochem.** v.49, p.160-172, 2014.

KIM, M.; SON, WS.; AHN, KH.; KIM, D. S.; LEE, H. S.; LEE, YW. Hydrothermal synthesis of metal nanoparticles using glycerol as a reducing agent. **J. of Supercritical Fluids**, v. 90, p.53–59, 2014.

WU, SH E CHEN, DH. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 165–169, 2004.

GHORBANI, H. R. Chemical Synthesis of Copper Nanoparticles. **ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY**, v.30, n.2, p. 803-806, 2014.

WU, L.; LI, Q.; WU, C. H.; ZHU, H.; MENDOZA-GARCIA, A.; SHEN, B.; GUO, J. SUN, S. Stable Cobalt Nanoparticles and Their Monolayer Array as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, 2015.

SALAVATI-NIASARI, M.; FERESHTEH, Z.; DAVAR, F. Synthesis of cobalt nanoparticles from [bis(2-hydroxyacetophenato)cobalt(II)] by thermal decomposition. **Polyhedron**, v.28, p.1065–1068, 2009.

KAMAL, S. S. K.; SAHOO, P. K.; PREMKUMAR, M.; RAO, N. V R.; KUMAR, T. J.; SREEDHAR, B.; SINGH, A. K.; RAM, S.; SEKHAR, K. C. Synthesis of cobalt nanoparticles by a modified polyol process using cobalt hydrazine complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v.474, p. 214-218, 2009.

SALMAN, S. A.; USAMI, T.; KURODA, K.; OKIDO, M. Synthesis and Characterization of Cobalt Nanoparticles Using Hydrazine and Citric Acid. **Journal of Nanotechnology**, v. 2014, p.1-6, 2014.

WANG, H.; QIAO, X.; CHEN, J.; DING, S. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.256, p.111-115, 2005.

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

ZOLA, A. S.; RIBEIRO, R. U.; BUENO, J. M. C.; ZANCHET, D.; ARROYO, P. A.  
Cobalt nanoparticles prepared by three different methods. **Journal of  
Experimental Nanoscience**, v.9 , n. 4, p. 398 -405, 2014.