UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

EFEITO ANTIBACTERIANO DE TECIDOS TÊXTEIS REVESTIDOS POR PRATA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR PLASMA

Michelle Cequeira Feitor

Orientador:

Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Tese Nº. 81/2010

Março 2010

Natal-RN

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS

Tese de Doutorado

Efeito antibacteriano de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de deposição por plasma

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para a obtenção do título de doutora.

Michelle Cequeira Feitor

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Março de 2010

Natal-RN

Feitor, M.C. Efeito antibacterianos de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de deposição por plasma. UFRN, 2010.

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada
Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Feitor, Michelle Cequeira.
Efeito antibacteriano de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de deposição por plasma / Michelle Cequeira Feitor. - Natal, 2010.
115 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Plasma (aspectos físico-químicos) – Tecidos – Tese. 2. Tensão superficial - Tese. 3. Catodo oco - Tese. 4. Adesão bacteriana - Tese. 5. Efeito antibacteriano – Tecidos – Tese. I. Alves Júnior, Clodomiro. II. Título.

RN/UF/BSE-CCET CDU: 544.558:677.074

Feitor, M.C. Efeito antibacterianos de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de deposição por plasma. UFRN, 2010.

DEDICATÓRIA

À meus pais Maria e Carlos, meu irmão Carlos David, tia Bela, tio Zelo e tia Graça, meus avós materno Luisa e José (in memorian), aos avós paternos Amélia e Carlos e ao meu namorado Thércio, pelo carinho, apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus pela condução na realização deste trabalho.
- ✓ Ao professor Dr. Clodomiro Alves Júnior pela confiança, incentivo, dedicação e orientação para elaboração e desenvolvimento deste trabalho.
- ✓ A professora Dra. Silvia Regina Batistuzzo de Medeiros pela orientação e por gentilmente ter cedido o laboratório para que os experimentos fossem feitos.
- ✓ A todos os professores do PPGCEM pelos ensinamentos transmitidos.
- ✓ A Beatriz por ter me ajudado nos experimentos com as bactérias, sem a sua ajuda esse trabalho não seria finalizado, muito obrigada pela paciência e amizade.
- ✓ A Edalmy pela amizade e pelos ensinamentos sobre a deposição de filmes.
- ✓ A Igor pela ajuda durante o tratamento das amostras.
- ✓ Aos amigos do LabPlasma pelo apoio e ajuda na realização desse trabalho.
- ✓ A Thércio pela companhia durante toda a trajetória, ajudando com seus conselhos e mantendo a sua paciência nos momentos mais críticos.
- ✓ A Tia Bela pelo incentivo e conselhos.
- ✓ A Juliana Katherine Rego pelo incentivo e crédito.
- ✓ Agradeço a meus familiares, principalmente meus pais e meu irmão que sempre me incentivaram, em todos os momentos.
- ✓ A minha avó Amélia e avô Carlos que mesmo estando longe sempre acreditaram em mim.
- ✓ A Artejose pela análise do MEV.
- ✓ A Erico pelas análises de raio-x
- ✓ A Márcio pelas as análises dos difratogramas
- ✓ À FINEP pelo suporte financeiro
- ✓ A todos aqueles que contribuíram com idéias e não foram nominalmente citados, meu agradecimento e reconhecimento.

“São fúteis e cheias de erros as ciências que não nasceram da experimentação, mãe de todo conhecimento.”

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a influência da deposição de filme de prata em tecidos planos e tecido não tecido 100% poliéster, sobre a sobrevivência das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* em contato com essas superfícies. O tratamento foi realizado em uma câmara contendo os gases de trabalho sob baixa pressão (~ 10^{-2} mbar) mantendo-se constante durante todo ensaio alguns parâmetros do processo, tais como, voltagem: 470 V; pressão: 10^{-2} mbar; corrente: 0,40 A e fluxo de gás: 6 e 10 cm^3/min e diferentes tempos de tratamento: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Através do teste de ângulo de contato (gota séssil), foi determinada a tensão superficial dos tecidos tratados e sua influência para com o crescimento de bactérias e a possível formação de um biofilme. A formação de um filme de prata, bem como a quantidade deste elemento foi verificada pela técnica deEDX. A topografia foi observada por Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de determinar o tamanho dos grãos de prata formados sobre as superfícies do tecido e analisar a homogeneidade do tratamento. A Difração de raios-X (DRX) foi utilizada para analisar a estrutura da prata depositada. Os tratamentos de tecidos planos propiciaram a formação de filmes de prata particulados com tamanho de partículas maiores que os tecidos não tecidos. Com relação à proliferação bacteriana, todos os tecidos mostraram-se bactericidas para a bactéria *Staphylococcus aureus (S. aureus)*, enquanto que para a bactéria *Escherichia coli (E. coli),* os melhores resultados foram encontrados para o Tecido não tecido (TNT) tratados com fluxo de 10 cm^3/min para ambas bactérias.

Palavras chave: catodo oco, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, tensão superficial, adesão bacteriana.

Abstract

In this study, it has been investigated the influence of silver film deposition onto 100% polyester woven and non-woven, on the survival of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* in contact with these surfaces. The treatment was performed in a chamber containing the working gas at low pressure (~ 10-2 mbar). Some process parameters such as as voltage: 470 V; pressure: 10^{-2} mbar; current : 0.40 A and gas flow: 6 and 10 cm^3/min were kept constant. For the treatments with purê argon plasma using a flow of 6 and 10 cm^3/min, different treatment times were evaluated, such as, 10 , 20, 30, 40, 50 and 60 minutes. Contact angle (sessile drop), measurements were used to determine the surface tension of the treated fabrics and its influence on the bacteria grow as weel as the possibilities of a biofilm formation. The formation of a silver film, as well as the amount of this element was verified by EDX technique. The topography was observed through scanning electron microscopy (SEM) to determine the size of silver grains formed on the surfaces of the fabric and assess homogeneity of treatment. The X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the structure of silver film deposition. The woven fabric treatments enabled the formation of silver particulate films with particle size larger than the non-woven fabrics. With respect to bacterial growth, all fabrics were shown to be bactericidal for *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), while for the *Escherichia coli* (*E. coli*), the best results were found for the non-woven fabric (TNT) treated with a flow of 10 cm^3/min to both bacteria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Micrografia do entrelaçamento do tecido plano 20

Figura 2.2 – Micrografia do entrelaçamento do tecido não tecido 21

Figura 2.3 - Micrografia de colônias *Staphylococcus aureus* 24

Figura 2.4 – Micrografia da morfologia da bactéria *E.coli.* 25

Figura 2.5 – Representação esquemática das tensões superficiais nas interfaces entre três fases distintas. 27

Figura 2.6 - Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas: (a) totalmente hidrofílica; (b) predominantemente hidrofílica; (c) predominantemente hidrofóbica; (d) totalmente hidrofóbica. 28

Figura 2.7 – Foto mostrando estrutura interna das células bacterianas *E.coli* não tratadas. 43

Figura 2.8 – Foto mostrando a estrutura interna da bactéria *E.coli* tratada com íon de prata. (c) parede celular composta por grande densidade de elétrons. (d) parede celular foi seriamente prejudicada 44

Figura 2.9 - Curva característica da voltagem X corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases 50

Figura 2.10 - Avaliação esquemática do plasma. 53

Figura 2.11 - Diagrama esquemático das regiões espaciais presentes em descargas luminescentes em corrente continua, (a) distancia pequena entre catodo e anodo e/ou baixa pressão; (b) e longa distancia entre os eletrodos e/ou alta pressão (CDS – espaço escuro do cátodo; NG – luminescência negativa; FDS – espaço escuro de Faraday; PC – coluna positiva; AZ – zona do anodo). O cátodo tem potencial negativo, quando o anodo está aterrado. As linhas sólidas representam à distribuição de potencial, e as linhas pontilhadas representam à distribuição do campo elétrico. 54

Figura 2.12 – Modelo de descarga luminescente entre dois eletrodos planos paralelos(a) e mudança na intensidade luminosa(b, c): 1) cátodo; 2) região escura de Aston; 3) luminescência catódica; 4) região escura do cátodo; 5) luminescência negativa; 6) região escura de Faraday; 7) coluna positiva; 8) região escura do ânodo; 9) luminescência anódica; 10) ânodo; *Ie*)intensidade de luz emitida; S_1 *e* S_2) primeira e segunda superfície catódica; I_1 *e* I_2)respectiva intensidades de luminescência negativa; I_r) intensidade luminosa resultante. 57

Figura 2.13 - Efeito de catodo oco ocorrendo dentro de um cilindro oco 58

Figura 2.14 - Esquema demonstrativo das etapas de formação de filme crescido por plasma. 59

Figura 3.1 – reator de deposição de filme por plasma utilizado nesse trabalho. 63

Figura 3.2 – Corte transversal do reator de deposição, apresentando a disposição dos seus principais componentes. Destaque: vista em corte da disposição do cátodo oco. 64

Figura 3.3 – Desenho esquemático da matriz onde foi compactado o pó de prata 66

Figura 3.4 – Método experimental da atividade antibacteriana através do teste de difusão em ágar. 68

Figura 3.5 – Foto mostrando diferentes níveis da capacidade antibacteriana em função da presença do halo de inibição. 69

Figura 3.6 – Método da gota séssil para calcular o ângulo de contato. 71

Figura 3.7 – Aparato utilizado na medida do ângulo de contato das amostras tratadas. 72

Figura 4.1– Valores da tensão superficial de tecidos de PET tratados com 6 sccm de Ar. 76

Figura 4.2 – Componentes da tensão superficial de tecidos de PET tratados a 10 cm^3/min de Ar 77

Figura 4.3 – Gráfico de tensão superficial dos Tecidos não tecidos, revestidos com prata, para o fluxo de 6 cm^3/min 81

Figura 4.4 – Gráfica de tensão superficial dos Tecidos não tecidos, revestidos com prata, para o fluxo de 10 cm^3/min 82

Figura 4.5 - Valores da força de adesão da bactéria *E. coli* (ΔF_{adh}) com tecidos e não tecidos tratados. 83

Figura 4.6 - Valores da força de adesão da bactéria *S.aureus* (ΔF_{adh}) com tecidos e não tecidos tratados 84

Figura 4.7 – Micrografias das amostras de tecido plano (a) Não tratada; (b) tratada por 30 min e 6 cm^3/min; (c) tratada por 60 min e 6 cm^3/min; (d) tratada por 30 min e 10 cm^3/min; (e) 40 min e 10 cm^3/min; (f) 50 min e 10 cm^3/min e (g) 60 min e 10 cm^3/min 86

Figura 4.8 – Micrografias das amostras de tecido não tecido (a) Não tratada; (b) 89

tratada por 30 min e 6 cm^3/min; (c) tratada por 60 min e 6 cm^3/min; (d) tratada por 30 min e 10 cm^3/min; (e) 40 min e 10 cm^3/min; (f) 50 min e 10 cm^3/min e (g) 60 min e 10 cm^3/min

Figura 4.9 – Concentração de prata para diferentes condições de tratamento, obtidos via EDX 90

Figura 4.10– Espectro de DRX de tecidos de poliéster tratados por plasma com fluxo de Ar de 6 cm^3/min 92

Figura 4.11 – Espectro DRX de tecidos de poliester tratados por plasma com fluxo de Ar de 10 cm^3/min 93

Figura 4.12 – Espectro DRX de tecidos não tecidos de poliéster tratados por plasma com fluxo de Ar de 6 cm^3/min 95

Figura 4.13 – Espectro DRX de tecidos não tecidos de poliéster tratados por plasma com fluxo de Ar de 10 cm^3/min 96

Figura 4.14 – Formação de halos de inibição das amostras de tecido plano e TNT revestidas com fluxo de 10 sccm. (a) tecido plano 100% PET não tratado. (b) TNT não tratado. (c) tecido plano - 40 minutos. (d) TNT - 40 minutos. (e) tecido plano – 50 minutos. (f) TNT – 50 minutos. (g) tecido plano – 60 minutos. (h) TNT – 60 minutos 97

Figura 4.15 – Efeito antibacteriano das amostras de tecido TNT revestidos por plasma com fluxo de 6 e 10 cm^3/min. (a) fluxo 6 cm^3/min –10 e 20 minutos. (b) fluxo 6 cm^3/min –30 e 40 minutos. (c) fluxo 6 cm^3/min –50 e 60 minutos. (d) fluxo 10 cm^3/min –10 e 20 minutos (e) fluxo 10 cm^3/min –30 e 40 minutos. (f) não tratada 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Componentes da energia superficial das células bacterianas e a energia interfacial de adesão (DF_{Adh}) da bactéria sobre o PET não tratado e o PET implantado com prata Ag^+ (mJ/m^2) 32

Tabela 2.2 - Ângulo de contato (em graus) na água formado sobre PET tratado com prata e do PET não tratado e da bactéria.

Tabela 2.3 – Valores de ângulo de contato e tensão superficial para a superficie de PET não tratado, bem como para as bacteria, Staphylococos Aureus e Escherichia ecoli 33

Tabela 2.4– Materiais têxteis utilizados na saúde e higiene. 36

Tabela 4.1– Valores de angulo de contato para tecidos de poliéster tratados com plasma 79

Tabela 4.2 – Diâmetro dos grãos de prata e sua densidade para as amostras de tecido PET tratados por plasma. 87

Tabela 4.3 – Resultados de EDX para as amostras de TNT tratadas por deposição de prata a plasma 91

Tabela 4.4 – Valor do halo de inibição dos tecidos tratados em plasmas com fluxo de 6 e 10 cm^3/min, testados para a bactéria *E. coli* 99

Tabela 4.5 – Valor do halo de inibição dos tecidos tratados em plasmas com fluxo de 6 e 10 cm^3/min, testados para a bactéria *S. aureus* 100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS.

PET– poli (tereftalato etileno)

Ag – metal prata

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

ΔF_{Adh} -energia livre interfacial da adesão

γ_{SB}-energia livre interfacial do sólido-bactéria

γ_{SL} - energia interfacial livre do sólido-líquido

γ_{BL} - energia interfacial livre da bactéria-líquido

SE – *Staphylococcus epidermis*

Ag^{+} - íon de prata

Ag^{2+} - íon de prata

DNA – ácido desoxirribonucléico

µl – microlitro

SUMÁRIO

1. Introdução 15

2. Revisão bibliográfica 19

2.1 Materiais têxteis e bactérias 20

2.1.1 Tecidos planos e tecidos não tecidos 20

2.1.2 Materiais Têxteis e sua interação com bactérias 21

2.2 Adesão bacteriana 25

2.2.1 Método de Lifshitz-Van der Waals / ácido-base (LW-AB) 28

2.3 Infecções Nosocomiais em materiais têxteis 33

2.4 A importância do acabamento antimicrobiano no material têxtil 36

2.5 Compostos antimicrobianos 39

2.5.1 Sais metálicos – prata e sua interação com os microorganismos 40

2.6 Nanotecnologia 45

2.7 Plasma 47

2.7.1 Descarga luminescente de corrente contínua 50

2.8 Deposição de filmes finos por catodo oco 55

2.8.1 Catodo oco 55

3 Materiais e métodos 61

3.1 Amostras 62

3.2 Equipamento de deposição por catodo oco 62

3.3 O fluxo de gás e o controle de pressão 65

3.4 Construção de catodo de prata 66

3.5 Deposição do filme de prata sobre o tecido de poliéster e o tecido não tecido 66

3.6 Crescimento das bactérias *E. coli* e *S. aureus* 67

3.7 Avaliação do crescimento bacteriano 68

3.8 Caracterização das amostras após a deposição 70

3.8.1 Estudo da energia superficial através da técnica de ângulo de contato de contato 70

3.8.2 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV) 72

3.8.3 Difração de raios-X 73

3.8.4 Determinação da atividade microbiana em tecidos depositados por plasma 73

4. Resultados e Discussão 75

4.1 Tensões Superficiais 76

4.1.1 Tecidos planos de PET 76

4.1.2 Tecido não Tecido de PET 80

4.1.3 Energia livre interfacial de adesão de bactérias, baseada nos valores de tensão superficial 82

4.2 Microscopia Eletronica de Varredura 85

4.3 Resultados de EDX e DRX 90

4.4 Efeito antibacteriano das amostras tratadas 96

5. Conclusões 104

6. Sugestões de Trabalhos Futuros 106

7. Referências Bibliográficas 108

Capítulo 1

Introdução

Com a preocupação em melhorar a qualidade de vida dos seres humanos, uma nova área tem se desenvolvido no domínio dos acabamentos têxteis, principalmente no que se refere ao crescimento de microorganismos. Tanto, os tecidos têxteis produzidos com fibras naturais, como os que são manufaturados com fibras sintéticas, não são resistentes ao crescimento de bactérias ou fungos patogênicos (LEE; YEO; JEONG, 2003).

O controle de microorganismos nestes materiais é essencial, uma vez que estes podem ser os causadores do aumento de contaminação por microorganismos patogênicos em ambientes como casas, hospitais ou indústrias alimentícias. Com a alta incidência de infecções nosocomiais e o constante fluxo de pessoas com doenças infecciosas, muitos pesquisadores têm focado os estudos na criação de acabamentos em materiais têxteis para usos hospitalares. (CHADEAU, et al., 2010, GAO, Y.; CRANSTON, R., 2006).

Os materiais têxteis são encontrados em diferentes formas nos hospitais, tais como: lençóis, fronhas, batas dos profissionais da saúde, cortinas, máscaras, batas cirúrgicas e cobertores, todos proliferadores de bactérias (BORKOW, GABBAY, 2007). Entretanto, os têxteis médicos são fabricados, em sua grande maioria, a partir de fibras sintéticas, uma vez que estes têm a capacidade de resistir à maioria das bactérias, micróbios e insetos. Dentre as fibras sintéticas mais utilizadas encontra-se o poliéster, porque em seu estado original não serve de alimento para o desenvolvimento das bactérias. Contudo, a porosidade encontrada nos tecidos têxteis, causada pela fabricação, permite que sujeiras e umidade se acumulem entre os fios do tecido, criando um ambiente úmido e quente propício para o desenvolvimento de microorganismos.

Para se prevenir a adesão bacteriana e sua colonização em biomateriais, alguns estudos tem se focado na modificação de superfícies poliméricas para introduzir propriedades bactericidas e preservar ao mesmo tempo o volume do material para que a propriedade mecânica do polímero original se mantenha (WANG et al., 2007; LI et al, 2007).

Uma maneira de evitar a incidência de bactérias e proteger usuários é o tratamento de materiais têxteis com agentes antimicrobianos. Portanto, estruturas metálicas nanométricas depositadas na superfície de materiais tem recebido uma considerável atenção nesses últimos anos. Um dos metais mais utilizados pela indústria têxtil é a prata, que é conhecida dentro da comunidade médica pelo largo espectro de atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos, protozoários e certas viroses, incluindo cepas resistentes a antibióticos. Esse metal também pode ser usado para reduzir infecções em tratamento de queimaduras, prevenir a colonização bacteriana em equipamentos médicos, bem como tecidos têxteis e em tratamentos de água (MONTEIRO et al., 2009). Esse agente antimicrobiano age efetivamente afetando o metabolismo celular e inibindo o crescimento celular das bactérias. Estudos revelaram que o depósito de prata não é tóxico para células humanas in vivo e é biocompatível.

Várias são as maneiras pelas quais as propriedades antimicrobianas podem ser conseguidas em materiais têxteis, tais como: a incorporação de agentes antimicrobianos diretamente na produção das fibras, revestimento ou adsorção de antimicrobianos sobre as fibras têxteis e imobilização de antimicrobianos em fibras através das ligações iônicas ou covalentes. As técnicas de acabamentos antimicrobianos mais utilizados hoje pela indústria têxtil têm alto custo, e impacto ambiental desfavorável, porque todos os acabamentos antimicrobianos utilizam água

e produtos químicos como o nitrato de prata ($AgNO_3$), que descartados nos rios causam a morte da vida aquática. Dessa maneira, a utilização da técnica do plasma para a deposição de partículas metálicas nanométricas sobre as superfícies de têxteis, com a finalidade de criar revestimentos antimicrobianos merece atenção especial, pois é ambientalmente segura, de baixo custo e não agride o volume da fibra, modificando apenas sua superfície. (KOSTIC et al., 2008; SCHOLZ, et al., 2005; CHADEAU et al., 2010).

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver superfícies de tecidos que possuam características antimicrobianas. Portanto, tecidos planos e tecidos não tecidos 100 % poliéster foram revestidos por prata utilizando a técnica do plasma de cátodo oco.

O filme depositado por plasma foi avaliado quanto a sua composição, estrutura e propriedades físico – químicas com o auxílio de técnicas como DRX, EDX, MEV, tensão superficial. O caráter bactericida foi avaliado através da formação de uma zona de inibição criada ao redor do tecido, evidenciando o não crescimento das bactérias testadas (*E.coli* e *S. aureus*).

Este trabalho está assim apresentado: o Capítulo 2 é uma breve introdução teórica sobre tecidos têxteis antimicrobianos, agentes antimicrobianos, bactérias; o Capítulo 3 descreve os materiais e métodos usados nesse trabalho; enquanto o Capítulo 4 apresenta todos os resultados obtidos nesse trabalho. Por fim o Capítulo 5 relata as principais conclusões que foram aqui obtidas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 MATERIAIS TÊXTEIS E BACTÉRIAS

2.1.1 Tecidos planos e tecidos não tecidos

Os tecidos mais utilizados na área médica são os tecidos produzidos em teares e os tecidos não tecidos. Os tecidos produzidos em teares geralmente consistem de dois conjuntos de fios, os quais são entrelaçados perpendicularmente uns em relação aos outros. Os fios que estão dispostos ao longo do comprimento do tecido se denominam urdume e os fios que estão dispostos na largura do tecido são denominados trama. Sendo projetados de acordo com a utilidade final desse material. Sua resistência, espessura, porosidade e durabilidade podem variar e dependem da estrutura do entrelaçamento, do espaçamento entre os fios (número de fios por cm^2) e a fibra utilizada para produzir os fios. Estes tecidos são mais resistentes e tem maior estabilidade que qualquer outro tecido têxtil que não foi produzido através do entrelaçamento dos fios de urdume e trama (ARAÚJO, 1997).

O tecido de tear mais utilizado é o tecido plano, onde o fio de trama se entrelaça alternadamente com o fio de urdume, sendo assim, em um dado momento o fio de trama passará por cima do fio de urdume e no momento seguinte o fio de trama passará por debaixo do fio de urdume (ver figura 2.1).

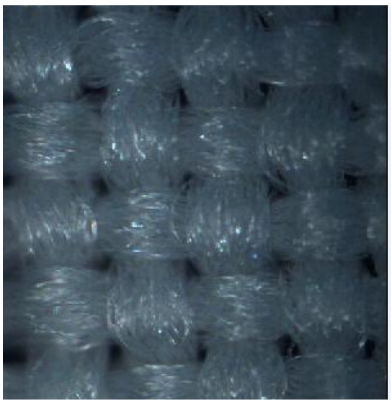


Figura 2.1 – Micrografia do entrelaçamento do tecido plano

A diferença entre os tecidos planos e os não tecidos encontra-se basicamente na forma em que sua estrutura é produzida. No caso dos TNT, estes são fabricados diretamente em estruturas têxteis sem necessecidade da produção de fios, podendo ser fabricados à partir de fibras ou polímeros. Para este fim um véu de fibras é formado utilizando-se equipamento e consolidados por métodos mecânicos, químico ou térmico.

Segundo a NBR 13370, um não tecido é definido como: "uma estrutura plana, flexível e porosa constituída de véu ou manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou aleatoriamente, e conformidados por processo químico (adesão), e/ou mecânico (fricção) e/ou térmico (coesão) ou combinações desses". (REWALD, 2006).

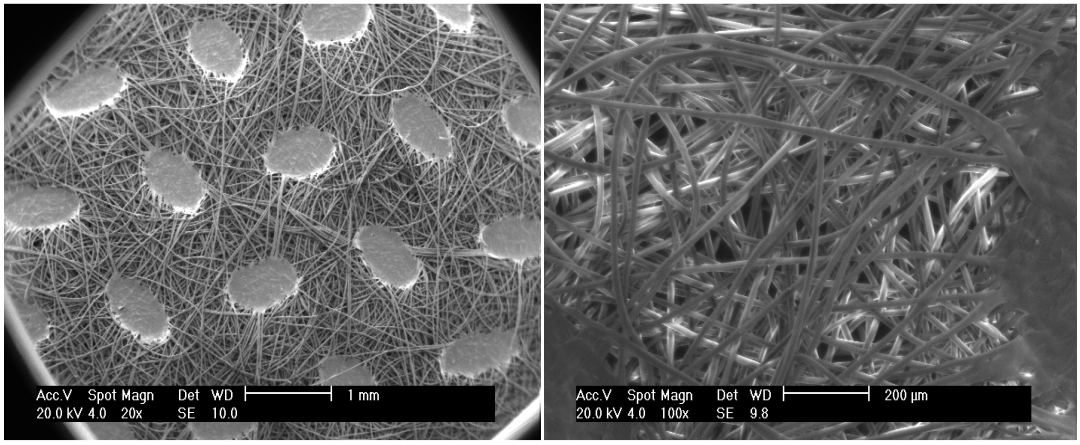


Figura 2.2 – Micrografia do entrelaçamento do tecido não tecido

2.1.2. Materiais têxteis e sua interação com bactérias

Os materiais têxteis produzidos com fibras naturais são um excelente meio para a proliferação de microrganismos, particularmente bactérias e fungos, devido ao fato de permitirem a retenção de umidade e agirem como fontes de nutrientes para estes seres vivos. O crescimento de microorganismos em têxteis causa efeitos indesejáveis não só no tecido, mas também para o usuário. Esses efeitos incluem a geração de odores desagradáveis causados pela metabolização do suor e urina

pelos microorganismos, irritações e mesmo infecções ao consumidor, descoloração e redução na resistência do tecido e aumento da probabilidade de contaminação (CHADEAU et al., 2010; GAO, Y. e CRANSTON, R., 2008; SHOLTZ et al., 2005).

Contudo, as fibras sintéticas, apesar da sua hidrofobicidade, não são totalmente imunes ao ataque microbiano, pois o acúmulo de sujeira e pó sobre esses materiais podem servir de fonte de alimentação para os microorganismos. Além disso, existem produtos de acabamento adicionados durante o processo de fabricação das fibras sintéticas que contribuem para o desenvolvimento microbiano (LEE, YEO, JEONG, 2003).

Os microorganismos são formas pequenas de vida que geralmente não podem ser vistos pelo olho humano. Estes incluem uma variedade de microorganismos como bactérias, fungos, algas e vírus. As bactérias patogênicas, ou não, são organismos unicelulares que se reproduzem em um ambiente quente e úmido a uma velocidade que dobra em cada 18 a 38 minutos (RAMACHANDRAN, T.; RAJENDRAKMAR, K.; RAJENDRAN, R., 2004; MAC LEAN II, R. D., 2007). Isso significa dizer que a maioria das bactérias pode produzir bilhões de bactérias em menos de um dia.

Essencialmente, são conhecidas três formas de bactérias, os bacilos, os cocos e os vibriões. Geralmente, quando as bactérias se multiplicam, desenvolvem-se até o tamanho máximo e dividem-se em duas células. Algumas são capazes de se mover, outras formam esporos, conseguindo resistir ao aquecimento e à desidratação. Nas bactérias não ocorre a reprodução sexuada, embora existam evidências da existência de algumas estirpes um tipo primitivo de união sexual. A maioria das bactérias é heterotrófica, depende da matéria orgânica como fonte de carbono (TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L., 2008)

A composição química e o arranjo estrutural da superfície celular do microorganismo são muito complexos, devido à presença de uma grande variedade de grupos químicos. As espécies bacterianas pertencentes aos microorganismos procariotas podem ser divididas em dois grupos diferentes, através da reação Gram. Esta classificação advém do nome do patologista Danés Gram, que em 1884, encontrou um método para distinguir as diversas estruturas das membranas celulares das bactérias, o qual distingue as paredes celulares das bactérias Gram-positiva e Gram-negativa.

A bactéria Gram-negativa normalmente tem uma parede celular bem definida, composta por peptidoglicano e uma bicamada de fosfolipídios abaixo da membrana citoplasmática. Ao contrário, a bactéria Gram-positiva tem uma camada fina de 1-2 nm de espessura e uma camada alternada de peptidoglicano entre a parte interna e externa da membrana citoplasmática. A superfície é formada por proteínas e ácidos lipoteicóico, bem como cápsulas ricas de polissacarídeos encontradas na superfície mais externa da parede celular da bactéria, o qual provavelmente determina a energia superficial e as outras propriedades superficiais da bactéria (MONTEIRO, et al., 2009; SPERANZA, G., et al, 2004).

O *Staphylococcus aureus*, também conhecido como estafilococo dourado, é uma espécie de estafilococo coagulase-positivos. É uma das espécies patogénicas mais comuns, juntamente com a *Escherichia coli*. É a mais virulenta espécie do seu género.Têm forma esférica (são cocos), cerca de 1 micrómetro de diâmetro, e formam grupos com aspecto de cachos de uvas com cor amarelada, devido à produção de carotenóides, originando o nome de "estafilococo dourado". Crescem bem em ambientes salinos. Cerca de 15% dos indivíduos são portadores de *S.aureus*, na pele ou nasofaringe. A infecção é frequentemente causada por

pequenos cortes na pele (TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L., 2008) . A figura 2.3 mostra colônias da bactéria *S. aureus* com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura.

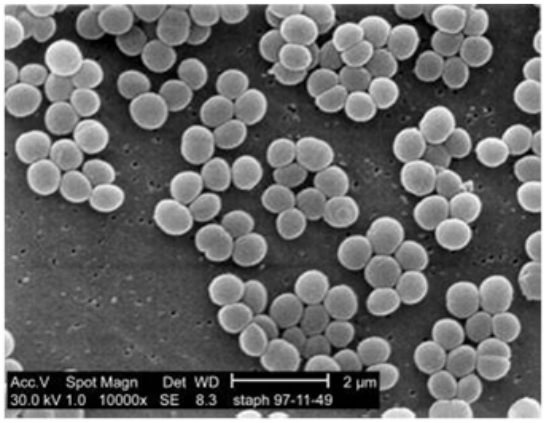


Figura 2.3 - Fotografia da bactéria *Staphylococcus aureus*

A *Escherichia coli* é uma bactéria que assume a forma de um bacilo. Cada bactéria mede aproximadamente 0,5 µm de largura por 2 µm de comprimento. A *E.coli* é uma bactéria gram-negativa, por possuir uma fina parede celular com somente 1 ou 2 camadas de peptidoglicano. Estas bactérias são anaeróbicas facultativas, ou seja, não necessitam de oxigênio para se desenvolver, embora cresçam melhor em ambientes ricos em oxigênio (TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L., 2008).

A figura 2.4 retrata com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura.a morfologia da bactéria *E.coli*.

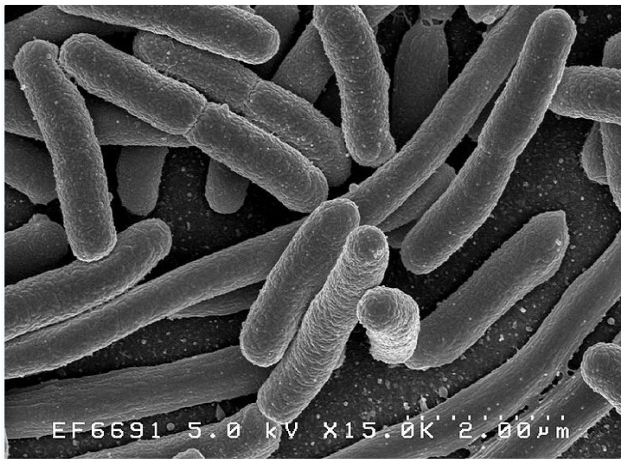


Figura 2.4– Fotografia da morfologia da bactéria *E.coli.*

2.2. Adesão bacteriana

A adesão bacteriana pode ser explicada pela termodinâmica superficial calculando a energia de ligação entre as células e o substrato em função das distâncias de separação. Ambos, células e substratos, unem-se segundo a teoria de Lifshitz van der Waals, forças eletrostáticas e interações hidrofóbica/hidrofílica. Essas interações estão formuladas em equações matemáticas, onde os fatores mais importantes são a energia superficial e suas diferentes componentes (polar, apolar, doadores e receptores de elétrons), da superfície celular da bactéria e do substrato sólido (SHARMA, P. K.; HANUMANTHA, R. K., 2002).

Embora a tensão superficial do sólido possa ser estimada usando diferentes métodos, tais como ângulo de contato, penetração capilar. A sedimentação de partículas, teoria das forças Lifshitz Van der Waals e a teoria da interação molecular, o ângulo de contato é a técnica mais simples e amplamente usada (SHARMA, P. K.; HANUMANTHA, R. K., 2002).

Conhecendo a tensão superficial do líquido, pode-se avaliar características qualitativas e quantitativas da superfície do sólido. O líquido age como uma sonda

sensível da superfície pela interação dos grupos funcionais da superfície, ou fisicamente com a rugosidade da superfície. Esta interação característica, altamente sensível entre o líquido e o sólido, faz com que o ângulo de contato seja uma técnica de caracterização superficial extremamente valiosa. Esse método é provavelmente o mais comum para medir a tensão superficial de sólidos (SHARMA, P. K.; HANUMANTHA, R. K., 2002).

As técnicas mais utilizadas para determinar a tensão superficial são a média geométrica e o ácido-base de Lifshitz van der Waals, que utilizam o ângulo de contato de três líquidos.

Quando um líquido é gotejado sobre uma superfície na qual se deseja determinar a tensão superficial, existirá uma relação entre as tensões interfaciais das três fases presentes, líquido, sólido e vapor, (ver figura 2.5) dada através da equação de Young:

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \qquad \textbf{(2.2)}$$

onde γ_{LG}, γ_{SG} e γ_{SL} são respectivamente, a tensão interfacial entre líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido; θ é o ângulo de contato Young (KWONK, D. Y.; NEUMANN, A. W., 2000).

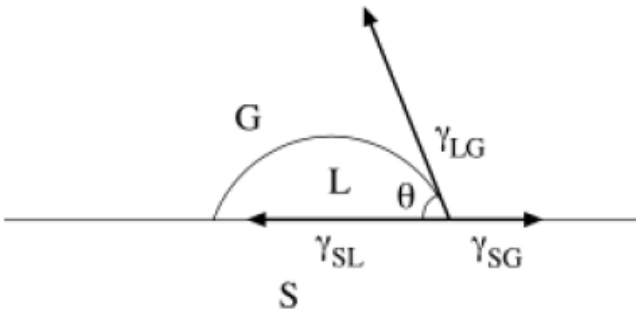


Figura 2.5 - Tensões superficiais nas interfaces entre três fases distintas (KWONK, D. Y.; NEUMANN, A. W., 2000).

As gotas podem se comportar entre dois extremos: espalhar-se sobre a superfície em contato ou minimizar o contato com a superfície. Isso dependerá das forças intermoleculares que se estabelecem entre as fases. Se o líquido for polar e a superfície com que o líquido está em contato for polar, ocorrerão interações fortes entre as moléculas do líquido e os grupos também polares da superfície, molhando assim a superfície. Mas, se o líquido for apolar e a superfície em contato for polar, não ocorrerão interações fortes entre as moléculas do líquido e a superfície em contato. Como resultado, o líquido tenderá a atingir o estado de menor energia, ou seja, as moléculas do líquido irão interagir com elas mesmas, diminuindo o contato com a superfície, formando uma gota (FOWKES, F. M., 1962; KAMINSKA, A.; KACZMAREK, H.; KOWALONEC, J., 2002).

Na Figura 2.6, pode-se observar o comportamento do ângulo de contato θ, para diferentes situações de molhabilidade de uma superfície:

- Para $\theta = 0°$, a superfície é totalmente hidrofílica;
- Para $0° < \theta < 90°$, a superfície é predominantemente hidrofílica;
- Para $90° < \theta < 180°$, a superfície é predominantemente hidrofóbica;
- Para $\theta = 180°$, a superfície é totalmente hidrofóbica.

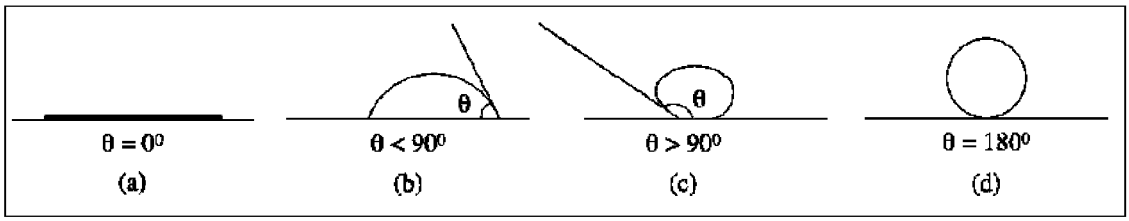


Figura 2.6 - Ângulos de contato de água com superfícies sólidas: (a) totalmente hidrofílica; (b) predominantemente hidrofílica; (c) predominantemente hidrofóbica; (d) totalmente hidrofóbica (Ferreira, J. P. M., 2004).

Segundo o princípio da minimização da energia, um líquido espalha-se sobre a superfície de um sólido quando a energia da interface sólido-gás é superior à soma das energias das interfaces sólido-líquido e líquido-gás, ou seja, quando a diferença $S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) > 0$. Se $S < 0$, então o líquido não se espalha. S é conhecido por coeficiente de espalhamento. (ADAMSION, A. W., 1982)

Um dos métodos mais usados para cálculo de tensão superficial de sólidos é a abordagem de Fowkes em que a energia superficial é dividida em diferentes componentes e a energia interfacial sólido-líquido é expresso em termos de componentes de energia superficial do sólido e do líquido. Outro método é o que utiliza a abordagem de Lifshitz-van der Walls ácido/base.

2.2.1 Método Lifshitz-van der Waals / ácido- base (LW-AB)

Esta abordagem passou a existir, quando a natureza termodinâmica da interface foi re-examinada por van Oss, à luz da teoria das forças de Lifshitz. O papel das forças de van der Waals e ligação de hidrogênio foi estudada para explicar a forte ligação dos biopolímeros com sólidos de baixa energia, a qual foi previamente atribuída às interações hidrofóbicas (VAN OSS,C.J., GOOD R.J., CHAUDHURY, J M.K., 1986).

A interação apolar entre a proteína e o sólido de baixa energia é repulsiva e, por isso somente a interação apolar não explicaria a forte ligação do biopolímero aos sólidos de baixa energia. Portanto, a interação polar Lewis ácido/base foi introduzida para explicar a atração de biopolímeros e sólidos de baixa energia (VAN OSS,C.J., GOOD R.J., CHAUDHURY, J M.K., 1986).

A energia superficial livre total pode ser expressa pelo método Lifshitz van der Waals/ácido-base (LW-AB) como

$$\gamma_{SL}^{TOT} = \gamma_{SL}^{LW} + \gamma^{AB} \qquad (2.1)$$

Onde, γ_{SL}^{TOT} é a energia superficial livre total, γ_{SL}^{LW} é a componente apolar de London-van der Waals e o γ^{AB} é a componente ácido Lewis (WANG, et al., 2004).

Diferente da componente apolar de London-var der waals γ^{LW}, a componente polar ácido-base, γ^{AB}, compreende dois parâmetros não aditivos. Esses parâmetros são a tensão superficial receptora de elétrons (γ^{+}) e a tensão superficial doadora de elétrons (γ^{-}). A contribuição da tensão superficial total ácido-base é dada por (SHAO, W., ZHAO, K., 2010)

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^{+}\gamma^{-}} \qquad (2.2)$$

A parte apolar γ^{LW} segue o tratamento de Fowkes

$$\gamma_{sl}^{LW} = 2\,(\sqrt{\gamma_{s}^{LW}} - \sqrt{\gamma_{l}^{LW}}) \qquad (2.3)$$

Diferentemente, das interações LW, que são matematicamente simétricas, as interações ácido-base são essencialmente assimétricas de acordo com van Oss. Deste modo, na interface sólido-líquido os aceptores de elétrons do sólido irão

interagir com os doadores de elétrons do líquido e vice-versa. O pesquisador van Oss expressou a interação ácido-base da seguinte maneira (WANG, 2004):

$$\gamma_{sl}^{total} = \left(\sqrt{\gamma_s^{LW}} - \sqrt{\gamma_l^{LW}}\right)^2 + 2\left(\sqrt{\gamma_s^+\gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_l^+\gamma_l^-} - \sqrt{\gamma_s^+\gamma_l^-} - \sqrt{\gamma_s^-\gamma_l^+}\right) \quad (2.4)$$

Tem-se que a equação de Young relaciona as energias interfaciais livres líquido-vapor (γ_l), sólido-vapor (γ_s) e sólido-líquido com o ângulo de contato. Então, combinando a equação 2.3 com a equação de Young tem-se (SHAO, W.; ZHAO, K., 2010; ABSOLOM, D. et al., 1983).

$$(1+\cos\theta)\gamma_L = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+}\right) \quad (2.5)$$

A equação 2.5 tem três parâmetros desconhecidos γ_S^{LW}, γ_S^+ e γ_S^-, conseqüentemente, as medidas de ângulo de contato devem ser realizadas usando três líquidos padrões (2 polares e 1 apolar) sobre a superfície do sólido. Assim, por meio de medidas de ângulo de contato com líquidos diferentes bem caracterizados quanto a polaridade (apolar ou polar), a componente de tensão apolar (Lifshitz van der Waals) γ^{LW}, a componente de tensão superficial polar γ^{AB}(Lewis ácido-base) e os parâmetros receptores de elétrons (γ^+) e doadores de elétrons (γ^-), podem ser determinados para a superfície do sólido em estudo (SHARMA, P. K.; HANUMANTHA, R. K., 2002).

Os líquidos padronizados são pré-caracterizados quanto aos seus valores de γ^{LW}, γ^+ e γ^-. O valor absoluto de γ_l^{total} está disponível pelo cálculo das medidas de tensão superficial e o valor absoluto de γ_l^{LW} é obtido pelo método de Fowkes. A tensão polar γ_l^{AB} é obtida pela diferença entre a tensão total γ_l^{total} e a tensão apolar (SHARMA, P. K.; HANUMANTHA, R. K., 2002).

A termodinâmica também oferece uma ferramenta poderosa para estimar a adesão bacteriana sobre substratos sólidos. Através do balanço da energia livre interfacial a adesão pode ser esperada se (WANG, 2007):

$$\Delta F_{Adh} = \gamma_{SB} - \gamma_{SL} - \gamma_{BL} < 0 \qquad (2.6)$$

Onde ΔF_{Adh} é a energia livre interfacial de adesão, γ_{SB} é a energia livre interfacial do sólido-bactéria, γ_{SL} é a energia interfacial livre do sólido-líquido, e γ_{BL} é a energia interfacial livre da bactéria-líquido, enquanto que a adesão é energéticamente desfavorável (WANG, 2004):

$$\Delta F_{Adh} > 0 \qquad (2.7)$$

A equação seguinte é usada para determinar a energia interfacial da adesão bacteriana a uma superfície sólida (Li, et al., 2007).

$$\Delta F_{Adh} = \left(\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_B^{LW}}\right) - \left(\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_L^{LW}}\right) - \left(\sqrt{\gamma_B^{LW}} - \sqrt{\gamma_L^{LW}}\right) + 2\left[\sqrt{\gamma_L^{+}}\left(\sqrt{\gamma_S^{-}} + \sqrt{\gamma_B^{-}} - \sqrt{\gamma_L^{-}}\right) + \sqrt{\gamma_L^{-}}\left(\sqrt{\gamma_S^{+}} + \sqrt{\gamma_B^{+}} - \sqrt{\gamma_L^{+}}\right) - \sqrt{\gamma_S^{+}\gamma_B^{-}} - \sqrt{\gamma_S^{-}\gamma_B^{+}}\right] \qquad (2.8)$$

Os trabalhos de Wang et al (2007) e Li et al (2007) revelaram que após o revestimento do poli(tereftalato de etileno) com prata, a energia livre interfacial da adesão,ΔF_{Adh}, é negativa para as cepas bacterianas *Staphylococcus epidermis,*(SE), sobre o PET, mas ΔF_{Adh} é positiva para o SE sobre o PET implantado com o íon de prata Ag^{2+}. Este resultado sugere que PET não tratado é termodinamicamente favorável a adesão de SE e o PET implantado com prata atenua a adesão da bactéria SE. Sendo assim, dois fatores podem contribuir para a propriedade antibacteriana do PET depositado com prata, que são ΔF_{Adh} e a liberação do íon Ag^{+}. Os valores de tensão e ângulo de contato obtidos pelos autores podem ser observados nas tabelas 2.1 e 2.2, respectivamente.

Tabela 2.1 – Componentes da energia superficial das células bacterianas e a energia interfacial de adesão (DF_{Adh}) da bactéria sobre o PET não tratado e o PET implantado com prata Ag^+ (mJ/m^2) (LI et al., 2007).

Materiais e bactérias	Componentes da energia superficial					Energia interfacial livre
	γ_S^{LW}	γ_S^+	γ_S^-	γ_S^{AB}	γ_S	ΔF_{Adh}
PET controle	44,1	1,1	0,5	1,5	45,6	-5,1
PET implantado Ag^+	42,2	0,6	9,3	4,8	47,0	24,8
SE	36,0	0,1	53,0	3,9	39,6	-

Tabela 2.2 – Ângulo de contato (em graus) formado de diferentes líquidos entre PET tratado com prata, PET não tratado e a bactéria (LI et al., 2007).

Materiais e bactérias	Ângulo de contato estático		
	Água	Formamida	Diiodo metano
PET controle	83,5	46,0	30,2
PET implantado com Ag^+	67,6	43,0	35,3
SE	32,6	50,2	46,9

Na tabela 2.3, estão ilustrados os resultados dos valores de ângulo de contato e tensão superficial para o PET não tratado e para as duas bactérias utilizadas no trabalho dos pesquisadores Sharma, p.k.; Hanumantha rao, k., 2002 . Neste trabalho, pode-se observar que o tecido não tratado possui mais cargas positivas em sua superfície do que cargas negativas. Portanto, basta notar que o valor da componente $\gamma s+$ da tensão superficial é mais significativa que o valor das demais componentes (γs^{LW} , γs^-). Como as bactérias têm características contrárias, ou seja, o caráter negativo predomina na superfície das mesmas, a proliferação de bactérias em tecidos de PET não tratados é abundante, pois as superfícies de ambas têm como característica termoquímica a afinidade eletrostática.

Tabela 2.3 – Valores de ângulo de contato e tensão superficial para a superficie de PET não tratado, bem como para as bacteria, *Staphylococos aureus e Escherichia coli*. (Fonte: SHARMA, P.K.; HANUMANTHA RAO, K., 2002).

Material e Bactéria	Ângulo de Contato		Componentes da Energia Superficial				
	Água	Glicerol	γ_s^{LW}	γ_s^{+}	γ_s^{-}	γ_s^{AB}	γ_s
Staphylococos aureus	22,0	50,9	33,8	2,7	44,7	22,0	55,80
Escherichia coli	25,0	50	37,14	1,27	48,95	15,76	52,90
PET	55	53	17,19	52	11,37	48,63	65,82

As bactérias se ligam às superfícies através de diferentes mecanismos. Em um meio líquid, múltiplas forças agem atraindo ou repelindo a bactéria da superfície sólida. As forças de Lifshitz-van der Waals agem atraindo a bactéria a valores maiores que 50 nm da superfície sólida. Quando a bactéria se aproxima da superfície sólida, uma barreira interfacial de água passa a existir então, a bactéria remove esta barreira pelas interações hidrofílicas, fazendo a bactéria ficar mais próxima à superfície do sólido. Em um ambiente seco, as bactérias são atraídas pelo sólido exclusivamente através das cargas positivas encontradas nas superfícies, já que as mesmas são carregadas negativamente (MAC LEAN II, 2007; WANG et al., 2004; SPERANZA et al., 2004).

2.3 INFECÇÕES NOSOCOMIAIS EM MATERIAIS TÊXTEIS

A infecção nosocomial, ou infecção adquirida em hospital, é uma nova infecção que ocorre dentro dos hospitais durante a internação de alguns pacientes. A infecção nosocomial pode ser bacteriana, viral, fungica ou até mesmo parasítica. Os patógenos mais comuns são *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas* e *Escherichia coli* (WANG, H. et al., 2008, BORKOW, 2000)

Devido à grande incidência de infecções nosocomias, tecidos não tecidos, utilizados em salas cirúrgicas, em batas, vestimentas de pacientes e outras vestimentas de proteção são uma das maiores preocupações na área médica (HUANG, W.; LEONAS, K. K., 2000; VIRK, R. K., et al., 2004).

Nos últimos anos, as pessoas que trabalham em centros cirúrgicos têm recebido vestimentas de proteção para prevenir a disseminação de bactérias oriundas destes profissionais de saúde para os pacientes, e, assim, diminuir a incidência de infecções adquiridas em hospitais, bem como proteger profissionais de espirros de sangue e outros fluidos que potencialmente possam estar carregados de patógenos (HUANG, 2000;). Portanto, vestimentas cirúrgicas devem ter propriedades antimicrobianas para que tanto os paciente como os profissionais da saúde tenham segurança (HUANG, 2000).

De acordo com Borkow e Gabbay (2007), os materiais têxteis podem ser uma importante fonte de contaminação de pacientes e de pessoas que trabalham na área da saúde. As bactérias são normalmente encontradas em peles humanas, cavidades nasais, na área da genitália, etc.,por exemplo, 30% de pessoas saudáveis carregam o *Staphylococcus aureus*. Quando uma bactéria fica presa sobre um tecido têxtil entre o paciente e a cama, tanto em seu pijama ou diretamente sobre o lençol, a umidade e a temperatura no ambiente promovem sua proliferação (BORKOW; GABBAY, 2007).

Coronel et al (2001) em seu estudo, verificaram que a população de bactérias que cobria os lençóis de pacientes carregando infecções era significamente maior do que a dos pacientes não infectados. Os pacientes infectados tinham 711 ± 465 unidades de colônias formadoras por centímetro

quadrado (CFU/ cm^2) do lençol contra 438 ± 400 CFU/ cm^2 dos pacientes não infectados.

Outro estudo, de Greene et al (1960), averiguou que ao arrumar a cama, altas quantidades de micro organismos eram liberados para a atmosfera. Estes pesquisadores observaram que a contagem total de bactérias em um quarto de pacientes excedeu 6000 CFU/m^3 no ar durante a arrumação vigorosa da cama, ou seja, 10 vezes maior que os níveis iniciais de bactérias encontradas antes da arrumação da cama.

Estes estudos sugerem fortemente que as perturbações de materiais têxteis em hospitais e clínicas podem contribuir para a dispersão de patógenos no ar, comtaminando o ambiente imediato e o não imediato.

Os profissionais da saúde, que tocam em superfícies contaminadas por patógenos, podem transportá-los até os pacientes, através da rota de contato. Assim, os materiais têxteis contaminados, tais como lençóis e pijamas, podem diretamente contaminar as pessoas que trabalham com a saúde, e estas, mesmo usando equipamentos de proteção, como luvas, podem contaminar os pacientes e ainda podem transferir esses micróbios para outras superfícies, como maçanetas de portas (BORKOW, GABBAY, 2007; KRAMER, A.; SCHWEBKE, I.; KAMPF, G., 2006; HUANG, R., et al, 2006).

Neely e Maley (2000) fizeram um estudo, em que foi analisado o tempo de sobrevivência da bactéria Staphylococcus aureus sobre a superfície de tecidos têxteis médicos e plásticos. Os pesquisadores observaram que a bactéria S*taphylococccus aureus* sobreviveu 56 dias sobre a superfície do tecido 100% PET e 21 dias sobre o tecido 100% algodão. Esse resultado evidencia que os tecidos

manufaturados a partir do PET são grandes proliferadores de bactérias e, portanto, carece, de uma atenção especial.

A tabela 2.4 descreve alguns têxteis usados na medicina e que merecem cuidados quanto a infecções.

Tabela 2.4 – Materiais têxteis utilizados na saúde e higiene (ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M., 1994).

Produto aplicado	Tipo de fibra	Sistema de manufatura
Vestimentas cirúrgicas		
• Batas	Algodão, PET, PP	Tecido não tecido, tecido plano
• Máscaras	PET, vidro, viscose	Tecido não tecido
Coberturas cirúrgicas		
• Cortinas	Poliéster, polietileno	Tecido não tecido, tecido plano
• Roupas	Poliéster, polietileno	Tecido não tecido, tecido plano
Roupas de cama		
• Cobertores	Algodão, PET	Tecido plano, malha
• Lençóis	Algodão	Tecido plano
• Fronhas	Algodão	Tecido plano
Roupas		
• Uniformes	Algodão, PET	Tecido plano
• vestimentas de proteção cirúrgica	PET, PP	Tecido não tecidos

2.4. A Importância do Acabamento Antimicrobiano no Material Têxtil

O tratamento antimicrobiano em materiais têxteis é necessário para se evitar contaminações de microorganismos patogênicos, controlar as infestações de micróbios, impedir o metabolismo dos micróbios com o objetivo de reduzir a

formação de odor, proteger os produtos têxteis da deterioração e diminuir as infecções nosocomiais provenientes destes produtos. Para tanto, o tratamento deverá atuar rapidamente, de forma a ser eficaz (RAMACHANDRAN, T.; RAJENDRAKUMAR, K.; RAJENDRAN, R., 2004).

Existem várias técnicas para que um material têxtil adquira propriedades antimicrobianas. Uma delas é a incorporação de agentes antimicrobianos como partículas de prata misturadas durante a produção das fibras sintéticas e artificiais. Entretanto, o uso dessa técnica se torna inviável, pois em muitos casos se adicionam agentes metálicos como a prata, na produção do fio na forma metálica, o que aumenta a complexidade da produção e o custo final do produto (POLLINI, M. et a.l, 2009; JEONG, S. H.; YEO, S. Y.: YI, S.C., 2005.)

O tecido têxtil pode ter propriedades antimicrobianas utilizando técnicas de revestimento ou adsorção de agentes antimicrobianos sobre a superfície das fibras, bem como imobilizar agentes antimicrobianos nas fibras pelas ligações iônicas ou covalentes, mas são poluentes e tem alto custo de produção (KOSTIC et al., 2008, HEGEMANN, D.; HOSSAIN, M. M.; BALAZS, D. J., 2007).

Dentre todas essas técnicas, os tratamentos feitos por deposição de filmes por plasma usado para criar revestimentos sobre o material têxtil merecem atenção especial, pois as demais técnicas utilizam soluções coloidais para depositar filmes, o que exigeo uso de água.

Com o crescimento na demanda de técnicas ambientalmente seguras, principalmente em respeito aos processos de acabamento de têxteis, tanto para modificação de superfícies como para o revestimento destes materiais, a técnica do plasma se torna eficaz, uma vez que não polui e não há formação de resíduos orgânicos (CANAL et al., 2009)

A técnica do plasma ainda tem vantagens como a facilidade de sua implementação, é reprodutível, é limpa e pode ser inserida, em qualquer tipo de sala limpa (CANAL et al., 2009).

Os compostos antimicrobianos a serem aplicados aos materiais têxteis devem ser eficientes no que diz respeito à sua atividade antimicrobiana em baixas concentrações, com amplo espectro de atividade antimicrobiana e atuar seletivamente em microrganismos indesejáveis. Devem, ainda, cumprir os requisitos exigidos por entidades reguladoras, de forma a serem inofensivos para o produtor e consumidor,e devem apresentar reduzido impacto ambiental. Estes compostos têm ainda de ser fáceis de aplicar, compatíveis com outros processos químicos envolvidos no acabamento têxtil, de baixo custo e não afetar negativamente as propriedades das fibras (LEE, H. J.; JEONG, S. H., 2004; SONDI, I.; SONDI, B. S., 2004).

Outro critério de seleção para os agentes antimicrobianos é seu mecanismo de ação. A maioria atua de forma intracelular, e conseqüentemente, tem de entrar no interior da célula. Alguns, no entanto, atuam por quebra, destruição ou reticulação da parede celular, ou por aumento da sua permeabilidade, originando a sua liberação. Estes tipos de agentes antimicrobianos podem atuar no exterior da célula, o que permite a imobilização dos microorganismos na superfície celular. O conhecimento do modo de atuação de um composto antimicrobiano é fator crucial para a sua aplicação no material têxtil (MICHIELSEN et al., 2004).

O grau de atividade é diferenciado pelo termo “cida”, que indica destruição significativa dos micróbios e o termo “estático”, que representa a inibição do crescimento microbiano, sem, no entanto, existir destruição dos microrganismos. Assim sendo, acabamentos antimicrobianos que inibem o crescimento e

desenvolvimento dos micróbios são geralmente denominados como bioestáticos, bacteriostáticos e fungistáticos, enquanto que, os produtos antimicrobianos que destroem os microrganismos, são designados como, biocidas, bactericidas e fungicidas (RAMACHANDRAN, T.; RAJENDRAKUMAR, K.; RAJENDRAN, R. *et al*., 2004).

Normalmente, uma célula microbiana viva contém uma multiplicidade de enzimas responsáveis pelo seu metabolismo. A membrana citoplasmática semipermeável mantém a integridade do interior celular, controla seletivamente a passagem de substâncias entre a célula e ambiente exterior e é normalmente, o local para ocorrência de reações enzimáticas (VIEIRA, 2006).

De fato, a parede celular da bactéria atua como uma camada protetora, além de participar em certos processos fisiológicos. A degradação da membrana ou da parede celular pode induzir uma série de modificações, levando à sua ruptura total.

A forma como o agente antimicrobiano inibe ou destrói os micróbios, pode ser atribuída a vários fatores, como degradação da parede celular ou inibição do seu metabolismo, alteração da permeabilidade da membrana citoplasmática, variação do estado físico e químico das proteínas e ácidos nucléicos, inibição da síntese dos mesmos e impedimento da ação enzimática (FENG, et al, 2000; PAL, S.; TAK , Y.K.; SONG, J. M., 2007; Jung, W. K., et al, 2008; Dowling, D. P., et al., 2003; Ruparelia, J. P., et al., 2008).

2.5. COMPOSTOS ANTIMICROBIANOS

Uma vasta gama de agentes antimicrobianos tem sido utilizados nos materiais têxteis, que incluem antibióticos, formaldeído, metais pesados (prata, cobre, sais metálicos), compostos organometálicos, fenóis, cloroamina, peróxido de hidrogênio, iodeto, ozônio, compostos quaternários de amônio, e organosiloxanos (GORENSEK,

M., 2009; Wei, Q. et al., 2008; Dubas, S. T,; KUMLANGDUDSAN, P.; POTIYARAJ, P., 2006; GABBAY, J., 2006; KIM, Y. H.; SUN, G., 2001; KALYON, B. D.; OLGUN, U., 2001, JULIA, M. R., et al., 1998).

A maioria dos agentes antimicrobianos atua por liberação controlada, migram da superfície onde foram aplicados para zonas circundantes, destruindo os micróbios ou formando uma zona de inibição (POLLINI, M., 2009; VIRK, R. K.; RAMASWAMY, G. N., 2004; SCHOLZ, J., 2005). Outros agentes antimicrobianos, como derivados de siloxano, permanecem imobilizados na superfície do substrato têxtil e destroem os microrganismos por contacto, não ocorrendo migração. Conseqüentemente, estes agentes não são consumidos e, portanto, não perdem a sua eficiência antimicrobiana durante a vida útil do artigo têxtil (VIEIRA, 2006).

2.5.1. SAIS METÁLICOS – Prata e sua interação com os microorganismos

A prata é um elemento metálico branco e brilhante posicionado no 47º lugar na tabela periódica com o símbolo Ag. A prata pura é dúctil e maleável e tem a maior condutividade térmica e elétrica em relação a qualquer metal. Juntamente com o ouro, outro metal raro e precioso, a prata tem sido usada por milhares de anos na história da humanidade com aplicações incluindo jóias, utensílios, moeda monetária, liga para restauração dos dentes, fotografia e explosivos. Dentre as muitas aplicações, a mais importante é aquela que explora as propriedades desinfetantes da prata para usos higiênicos e médicos (CHEN, SCHLUESENER, 2008).

Vasos de prata eram utilizados nos tempos antigos para preservar a água e o vinho. Hippocrates, o pai da medicina moderna, acreditava que o pó de prata era benéfico para tratamentos de úlceras. Os componentes de prata foram a maior arma contra as infecções das feridas na primeira guerra mundial até a descoberta dos

antibióticos. Em 1884, o obstetra alemão C.S.F Crede introduziu 1% de nitrato de prata em uma solução oftalmológica para a prevenção de Gonococcal ophthalmia neonatorum, o que talvez tenha sido o primeiro documento médico para o uso da prata. Depois, as soluções tópicas em forma de creme utilizando o composto sulfadiazina de prata, introduzidos no mercado para tratamento padrão antibacteriano em feridas de queimaduras (CHEN, X.; SCHLUESENER, H. J., 2008).

Desde a antiguidade, os íons de prata têm sido reconhecidos por serem eficazes contra uma grande grupo de microorganismos. Hoje, os íons de prata são usados para controlar o crescimento bacteriano em uma série de aplicações médicas, incluindo trabalhos odontológicos, cateteres, e na cicatrização de feridas de queimaduras (KLUE, U., et al, 2000; JUNG, W. K., et al, 2008).

De todos os íons metálicos, a prata é o mais tóxico para os microorganismos e o menos tóxico para as células humanas e não causa irritação da pele (GORENSK, M.; RECELJ, P., 2007; PERCIVAL, S. L.; BOWLER, P. G.; RUSSEL, D., 2005; GOLUBOVICH,V.N.; RABOTNOVA, I. L., 1974; WANG, et al., 2007; JEONG, S. H.; YEO, S. Y.: YI, S.C., 2005). De acordo com Klue et al (2000) e Jung et a (2008), o modo de ação antimicrobiana da prata é multifacetada. Os íons livres de prata Ag^{2+} rompem a membrana reversivelmente a baixas concentrações, provocando o efeito bacteriostático e irreversivelmente a altas concentrações, tendo como conseqüência um efeito bactirecida. Os vários mecanismos do efeito da prata dependem da concentração do íon livre de prata Ag^{2+}(KLUE, U., et al, 2000). Alguns dos mecanismos propostos por Klue são:

- Ag^{2+} forma componentes insolúveis com os grupos sulfidrila da parede celular, os quais são componentes de várias enzimas envolvidos no transporte eletrolítico.

- Ag^{2+} entra na célula e se liga ao DNA da bactéria, o qual se liga reversivelmente às bases nucleotídicas causando a desnaturação pelo deslocamento das ligações de hidrogênio entre purinas adjacentes e pirimidinas.

De acordo com Shao e Zhao (2010), os íons de prata se ligam e reagem com proteínas e enzimas, causando mudanças estruturais na parede celular e membranas, levando a danos na permeabilidade da membrana, desintegração celular e à morte da bactéria.

Outros pesquisadores chegaram à conclusão que nanopartículas de prata podem reagir com os grupos enxofre das proteínas dentro ou fora da membrana celular, que afeta a viabilidade da célula bacteriana (LEE, H. Y., et al, 2007; FENG, Q. L. et al., 2000).

A maioria dos pesquisadores acredita que ocorre uma interação dos íons de prata com os grupos tiol das enzimas e proteínas. Tais proteínas se projetam através da membrana celular bacteriana, permitindo o transporte de alimentos através da parede celular. Portanto, a prata tem um efeito antibacteriano importante nessa região (ZGONDEK, E. M. et al., 2008). Acredita-se que os íons de prata monovalentes (Ag^{+}) substitue o cátion de hidrogênio (H^{+}) dos grupos sulfidrila ou tiol, inativando a proteína, diminuindo a permeabilidade da membrana e eventualmente causando a morte celular (CLEMENT, J. L.; JARRET, P. S., 1994; JIANG, H. Q., 2004).

Os íons de prata também podem interagir com os ácidos nucléicos, preferencialmente com as bases do DNA, em vez dos grupos fosfato, embora o significado destes termos em relação a situação letal não esteja claro (JUNG et al, 2008; LEE et al, 2007).

O pesquisador Feng et al (2000) explicou em seu trabalho como o íon de prata interage com a bactéria *E.coli.* Ele observou que mudanças morfológicas significantes ocorrem nas células bacterianas, confirmando os resultados dos pesquisadores mencionados acima. Com as imagens de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM), o autor pôde examinar as células e notou que uma grande fenda entre a membrana citoplasmática e a parede celular apareceu na bactéria tratada com prata (ver figura 2.7 (b)). Comparado com a membrana citoplasmática normal (figura 2.7 (a)) a separação da membrana da parede celular pode ter sido causado pelo íon de prata. Em algumas células pode-se observar uma séria deterioração da parede celular (figura 2.8 (c), (d))

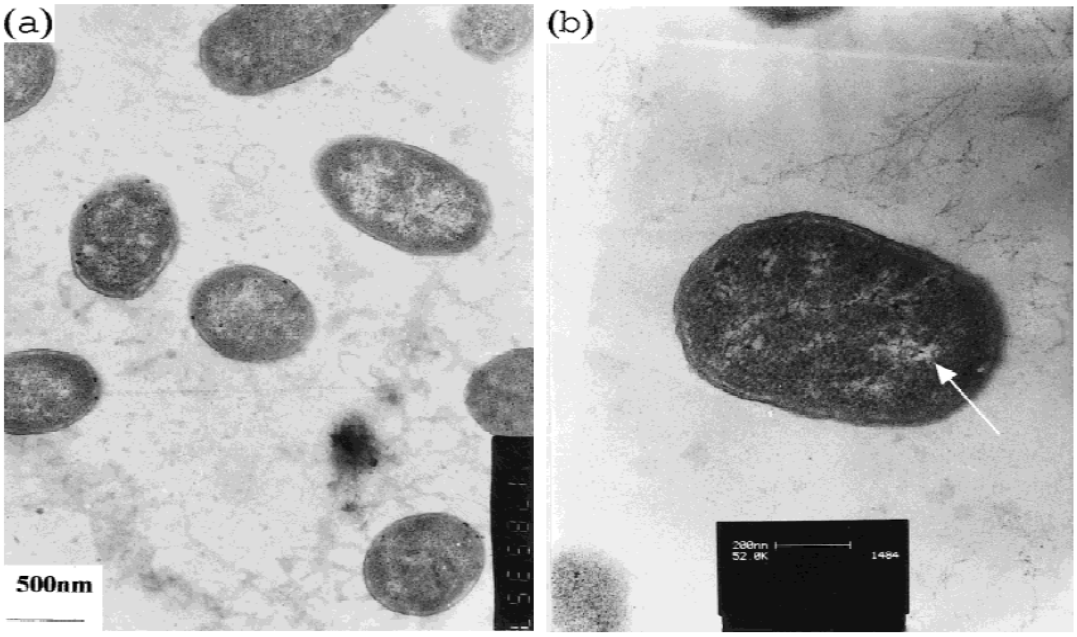


Figura 2.7 - Estrutura interna das células bacterianas *E.coli* não tratadas (FENG, et al, 2000).

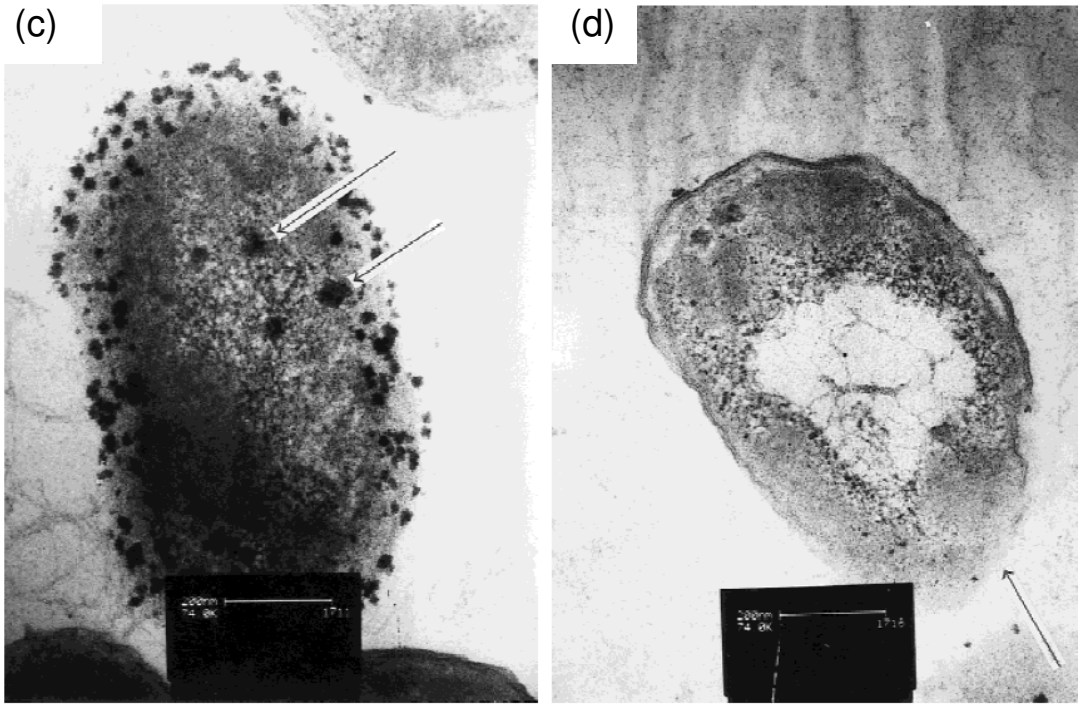


Figura 2.8 - Estrutura interna da bactéria *E.coli*tratada com íon de prata. (c) parede celular composta por grande densidade de elétrons. (d) parede celular foi seriamente prejudicada.

Em dispositivos médicos, a prata é efetiva na redução de infecções bacterianas em cateteres, *subcutaneous cuffs*, e dispositivos ortopédicos (KLUE, U. et al, 2000).

O desenvolvimento de compostos antimicrobianos que atuem por mecanismos de liberação controlada, tem sido bastante estudado, principalmente, com compostos organometálicos de íons de prata, e zeólitos de prata, os quais prometem um grande sucesso nos acabamentos antimicrobianos. Como visto anteriormente, a inibição dos centros ativos enzimáticos impede o metabolismo vital das proteínas e ácidos nucleícos. Em elevadas concentrações, estes sais metálicos atacam a membrana citoplasmática, provocando a degradação e destruição da célula microbiana.

Impregnações com sais de prata e de zinco têm sido usadas em compressas de tecidos nãotecidos, uma vez que apresentam largo espectro de atividade antibacteriana e inocuidade para o utilizador. A atividade não é rápida, mas

apresenta uma eficiência prolongada uma vez que o tempo de contacto na superfície úmida da ferida é normalmente longo.

A prata apresenta reputação favorável em têxteis médicos, e, portanto, formulações baseadas nesta tecnologia são bem aceites pelas entidades reguladoras. (VIEIRA, 2006).

2.6. Nanotecnologia

A nanotecnologia é uma técnica revolucionária com grande impacto nos tempos modernos. Esse fato é facilmente observado, pois uma variedade de processos de fabricação de materiais tem ocorrido em escalas nanométricas. Alguns exemplos desses processos já podem ser vistos na área têxtil, onde nanopartículas de prata são inseridas ou depositadas sobre tecidos têxteis visando o efeito antimicrobiano, ou ainda, nanopartículas de ouro para super catálise e outras nanopartículas que oferecem vantagens únicas como agentes antimicrobianos na área de medicina. As nanopartículas de prata são excelentes agentes antimicrobianos, e podem ser usados em têxteis, em preservação de alimentos e produção de cosméticos (YANG, C. Y., 2008).

A nanotecnologia está preocupada em modificar materiais, cujas estruturas apresentem funcionalidades significativamente novas e/ou melhoradas de suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Os materiais nanoestruturados estão atraindo grande atenção, devido ao seu potencial em aplicações nas áreas técnicas. Um dos interesses particulares nesses materiais pelos cientistas é o fato de que materiais nanoestruturados têm maior área superficial do que os materiais convencionais.

A prata é assunto das novas tecnologias da engenharia com resultados extraordinários na morfologia e nas características. Ao invés de ser “grande”, a prata

metálica é transformado em partículas ultrafinas, sendo o tamanho medido em nanômetros (nm). Quando, estas partículas têm pelo menos uma dimensão menor que 100 nm, elas são chamados de nanopartículas de prata (CHEN, SCHLUESENER, 2008).

Assim, pequenos números de nanopartículas de prata são dispersos na superfície das fibras e tecidos, através das técnicas de foulardagem e plasma para inibir o crescimento de microorganismos, os quais terão uma melhor interação com a bactéria, uma vez que houve um aumento na área superficial (LEE, H. J.; YEO, S. H.; JEONG, S. H., 2003).

A morfologia das nanopartículas inclui esferas, hastes e cubos, normalmente dentro de um intervalo de tamanho <100 nm. Como é o caso de todos os nano materiais, a principal característica das nanopartículas de prata é o seu tamanho pequeno. Partículas muito pequenas levam a uma área por massa bem grande, no qual grande proporção de átomos está em contato imediato com o ambiente e facilmente disponível para reação. Interações únicas com bactérias e vírus têm sido demonstradas para nanopartículas de prata com certos tamanhos e formas. Pequenos tamanhos também conferem uma maior mobilidade tanto no ambiente como no corpo. Ademais, nanopartículas produzidas através de diferentes processos e para diferentes propostas pode variar na carga da superfície e no estado de aglomeração. (YURANOVA, T., 2006; SANT, S.B.; GILL, K. S.; BURREL, R. E., 2007).

A morfologia das nanopartículas influencia diretamente o desenvolvimento das bactérias. Pal et al (2007) observaram em seu trabalho que as nanopartículas com formato triangular inibiram por completo o crescimento bacteriano a uma concentração de 1 $\mu g/m^3$ de partículas de prata. Já para as nanopartículas com o

formato redondo foram necessários 12,5 µg/m^3 de prata. A total inibição bacteriana foi conseguida com quantidades de prata entre 50 – 100 µg/m^3. Para as nanopartículas com formato de bastão observou-se o pior resultado contra as bactérias *E.coli*, mesmo utilizando uma concentração de partículas de prata maiores que 100 µg, ainda algumas colônias foram observadas (PANACEK, A. et al., 2006; RUPARELIA, J.P. et al., 2008; YIP, J.; JIANG, S.; WONG, C., 2009).

Algumas das nanopartículas podem penetrar nas células bacterianas, prejudicando seu desenvolvimento. O efeito bactericida da nano partícula diminui não só com o formato da partícula, mas também com as suas dimensões (RUPARELIA, J. P. et al., 2008). Panácek et al (2006), relataram que partículas pequenas com uma grande área superficial disponível para interação irá promover maiores efeitos bactericidas do que partículas grandes.

2.7. Plasma

Plasma são gases ionizados formados por íons (positivos e negativos), elétrons bem como espécies neutras. O grau de ionização pode variar de 100% (gases totalmente ionizados) até valores mais baixos (por exemplo, 10^{-4} – 10^{-6}; gases parcialmente ionizados) (DENES, F. S.; MANOLACHE, S., 2004; NICHOLSON, D. R., 1983; RICCARDI, C., et al, 2003)

Pode se dividir em dois grupos os plasmas laboratoriais: e plasmas térmicos ou plasma de fusão e os chamados plasmas frios ou descarga luminescente.

O plasma de descarga luminescente pode ainda ser subdivido em dois tipos:

- Plasma de equilíbrio térmico local (LTE) onde a temperatura de todas as espécies do plasma é a mesma em uma determinada área.

- Plasma de não equilíbrio térmico (N-LTE) onde a temperatura das diferentes espécies do plasma não é a mesma. Mais precisamente, os elétrons possuem temperaturas mais altas do que as espécies pesadas do plasma (íons, átomos e moléculas) (D'AGOSTINHO, R., 1990; BOGAERTS, A., 2002).

Essa subdivisão encontra-se diretamente relacionada com a pressão no plasma. Uma vez que uma alta pressão de gás gera muitas colisões (isto é, um menor livre caminho médio) levando a uma eficiente troca de energia entre as espécies do plasma, e consequentemente, a temperaturas iguais. Por outro lado, baixas pressões do gás resulta em poucas colisões (isto é, um maior livre caminho médio), e consequentemente, temperaturas diferentes das espécies do plasma devido a ineficiente transferência de energia. Existem exceções a esta regra, como no caso de descargas com barreiras dielétricas e descarga luminescente a pressão atmosférica (LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J, 1994).

Em geral o que classifica o tipo de plasma em LTE ou N–LTE, é o produto da pressão pela distância entre os eletrodos (que é muito pequena no caso das exceções mencionadas acima).

Nos últimos anos a aplicação de plasma por descarga luminescente tem se expandido rapidamente Isso é devido, entre outros aspectos, a uma larga liberdade química fornecida pelos plasmas de não equilíbrio térmico. Essa variedade química em condições de não equilíbrio é possível, uma vez que os parâmetros externos do processo podem ser facilmente modificados.

- A introdução de uma substância química diferente, ou seja, o gás de trabalho. Isto define a presença de diferentes espécies no plasma, como elétrons, átomos, moléculas, íons, radicais;
- Pressão de trabalho. Variando de aproximadamente 0,1 Pa a pressão atmosférica, levando em consideração que quanto maior a pressão, menor é o livre caminho médio das moléculas no plasma;
- A estrutura do campo eletromagnético, que é acoplado externamente, mas que também pode ser modificador das espécies do plasma. Esses campos, elétricos e/ou magnéticos, são usados para acelerar, aquecer, guiar as partículas;
- Configuração da descarga, por exemplo, com ou sem eletrodos, volume da descarga, etc .

A descarga LTE, que é caracterizada por temperaturas bastante altas, é tipicamente usada para aplicações onde o calor é necessário, como soldas, cortes, etc. Plasma N–LTE é usado em aplicações onde não é desejável ter calor, como na deposição de filmes finos. A temperatura das partículas de maior massa é baixa, e os elétrons têm temperaturas mais elevadas, porque são leves e rapidamente acelerados com o auxilio de campos magnéticos. Essa elevada temperatura dos elétrons sustenta a descarga gasosa e deixa o ambiente rico quimicamente, devido a colisões inelásticas dos mesmos com os outros componentes da descarga. Entretanto, os elétrons são considerados agentes primários no plasma e muitas das aplicações do plasma dependem das reações cinéticas das partículas pesadas presentes no plasma (Bogaerts, A., et al., 2003).

2.7.1 – Descarga luminescente de corrente continua.

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos contidos num sistema hermeticamente fechado e a uma pressão suficientemente baixa, elétrons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim íons e mais elétrons através da seguinte combinação:

$$e^- + G^O \rightarrow \quad G^+ + 2e^- \qquad \textbf{(2.9)}$$

Onde, G^O é o átomo ou molécula do gás no estado neutro e G^+ representa um íon deste gás.

Devido a essa produção de cargas é gerada uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre eletrodos dada pela curva da Figura 2.9.

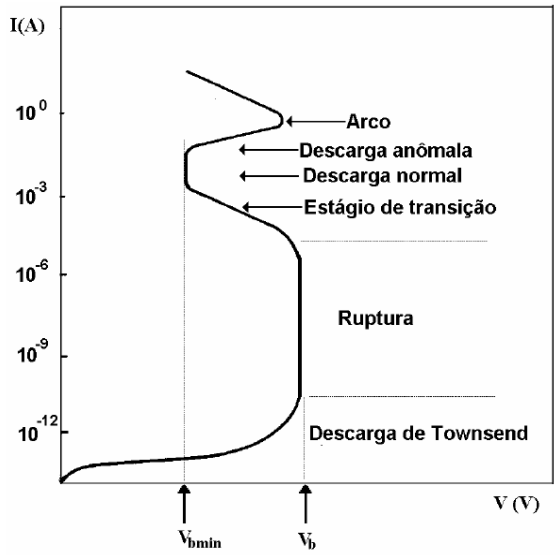


Figura 2.9 - Curva característica da diferença de potencial X corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases.

Esta curva possui três regiões distintas: na primeira região a corrente é muito baixa porque ela é proporcional apenas à velocidade com que os íons e elétrons podem mover-se para os eletrodos. Nestas condições, o gás se comporta como um condutor ôhmico, cuja condutividade depende da velocidade de produção de íons e

elétrons, do coeficiente de recombinação e da mobilidade das cargas. À medida que a tensão aumenta, também aumentará a velocidade dos íons e elétrons, que serão neutralizados nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, consequentemente, decresce a taxa de aumento da corrente com a tensão. Evidentemente, se o ritmo de produção dos íons e elétrons permanece constante ao se aumentar a tensão, chega-se a uma condição limite, na qual todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos antes que tenham tempo de recombinar-se, gerando assim uma corrente de saturação. Se depois de alcançada a saturação, continua-se aumentando a diferença de potencial entre os eletrodos, a corrente voltará a aumentar porque os elétrons possuem uma energia suficiente para ionizar outros átomos e produzir elétrons adicionais. Devido a esses elétrons adicionais, uma avalanche de cargas é produzida e uma tensão de ruptura Vb surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura é denominada de descarga de "Townsend" (ALVES JR., C., 2001; ROTH, R. J., 1995).

Sem a aplicação de uma diferença potencial, os elétrons emitidos do cátodo não são capazes de sustentar a descarga. Porém, quando uma diferença de potencial é aplicada, os elétrons são acelerados pelo campo elétrico do cátodo e colidem com os átomos do gás. As colisões mais importantes são as colisões inelásticas, que geram excitação e ionização e as colisões de excitação seguidas por deexcitações com a emissão de radiação, são responsáveis pela característica que gera o nome “descarga luminescente”.

As colisões de ionização criam novos elétrons e íons. Os íons são acelerados pelo campo elétrico para o cátodo, onde novos elétrons são gerados através da emissão de elétrons secundários induzida por íons. Os elétrons geram novas

colisões de ionização e criam novos íons e elétrons. Estes processos de emissão de elétron do cátodo e ionização no plasma fazem a descarga luminescente tornar-se um plasma auto-sustentável (ALVES JR., C., 2001).

Outro processo importante na descarga luminescente é o fenômeno de erosão (sputtering) que acontece a altas diferenças de potencial. Quando os íons e átomos do plasma bombardeiam o cátodo, eles não só provocam a emissão de elétrons secundários, mas também de átomos do material do cátodo, o que é chamado sputtering. Esta é a base do uso de descargas luminescentes para espectroscopia em química analítica. Então, o material a ser analisado é usado como o cátodo da descarga luminescente que está sendo atacado pelas espécies do plasma. Os átomos arrancados podem ser ionizados e/ou excitados no plasma. Os íons podem ser detectados com um espectrômetro de massa e os átomos excitados ou os íons que emitem fótons característicos podem ser medidos com um espectrômetro de emissão óptica. Alternativamente, os átomos arrancados também podem se difundir através do plasma e se depositarem em um substrato (freqüentemente colocado no ânodo); esta técnica é usada em tecnologia de materiais, por exemplo, para a deposição de filmes finos (TEMMERMAN, E., et al., 2005).

Um quadro esquemático dos processos de descarga luminescentes elementares descritos acima é apresentado na Figura 2.10. Quando uma diferença potencial constante é aplicada entre o cátodo e o ânodo, uma corrente contínua flui através da descarga; produzindo uma descarga luminescente de corrente contínua (D.C.). Pode-se ver que em uma descarga luminescente de corrente contínua os elétrodos atendem a uma regra essencial para sustentar o plasma através da emissão de elétrons secundários (ver figura 2.10). Quando uma diferença de

potencial variável com o tempo é aplicada, como em uma descarga de rádio-freqüência (RF), o papel dos eletrodos fica menos importante porque os elétrons podem oscilar no plasma entre os dois eletrodos seguindo o campo elétrico variável no tempo. Algumas vezes, os eletrodos tornam-se dispensáveis e dão lugar as descargas sem eletrodos (BOGAERTS, A., et al., 2002).

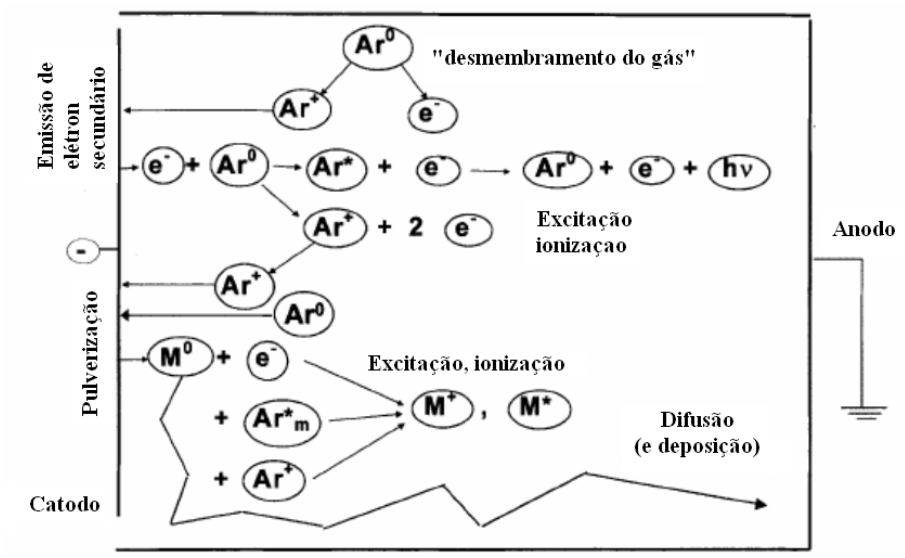


Figura 2.10 – Representação esquemática do plasma (BOGAERTS, A., et al., 2002).

A diferença de potencial aplicada entre os dois eletrodos geralmente não é distribuída igualmente entre cátodo e ânodo, mas cai quase completamente a distâncias de poucos milímetros do cátodo (veja Figura 2.11 (a) e (b)). Esta região adjacente, ao cátodo que é caracterizada por um campo elétrico forte é chamada bainha catódica (CDS). Na parte maior da descarga, a denominada 'luminescência negativa' (NG), o potencial é quase constante e ligeiramente positivo (que é chamado de potencial do plasma) e conseqüentemente, o campo elétrico é muito pequeno. Quando a distância entre cátodo e ânodo é relativamente grande (por exemplo, alguns cm, usando argônio a 100 Pa, 400 V e 0,87 mA (FIALA, A.; PITCHFORD, L.C.; BOEUF, J.P., 1994) mais duas regiões podem estar presentes, isto é, o ‘espaço escuro de Faraday ' (FDS) e a ‘coluna positiva ' (PC) (veja Figura

2.11 (b)). Elas são caracterizadas por um campo elétrico ligeiramente negativo, que conduz os elétrons para o ânodo. Estas duas regiões estão freqüentemente presentes em descargas luminescentes usadas como laser (‘laser de coluna positiva') e como lâmpadas fluorescentes. Porém, para a maioria das outras aplicações de descargas luminescentes D.C., a distância entre cátodo e ânodo é geralmente pequena, de forma que normalmente só uma pequena zona de ânodo (AZ) está presente ao lado de CDS e NG onde o plasma ligeiramente positivo retorna do potencial zero para o do ânodo (veja Figura 2.11 (a)).

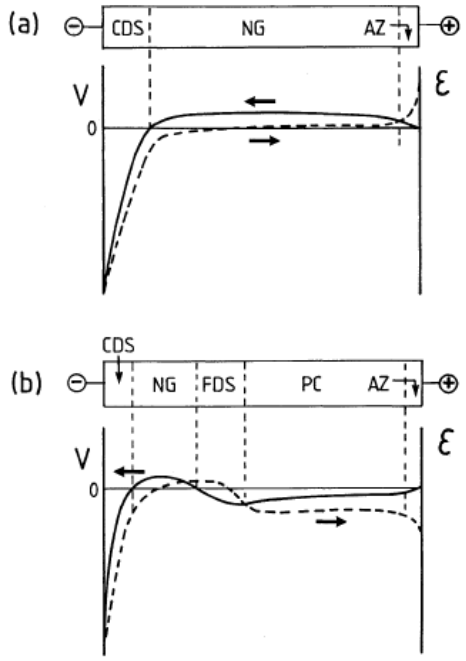


Figura 2.11 - Diagrama esquemático das regiões espaciais presentes em descargas luminescentes em corrente continua, (a) distancia pequena entre catodo e anodo e/ou baixa pressão; (b) e longa distancia entre os eletrodos e/ou alta pressão (CDS – espaço escuro do cátodo; NG – luminescência negativa; FDS – espaço escuro de Faraday; PC – coluna positiva; AZ – zona do anodo). O cátodo tem potencial negativo, quando o anodo está aterrado. As linhas sólidas representam à distribuição de potencial, e as linhas pontilhadas representam à distribuição do campo elétrico (BOGAERTS, A., et al., 2002).

2.8 – Deposição de filmes finos por cátodo oco

O processo de deposição a plasma pode ser dividido em dois grupos: deposição por pulverização (sputter-deposition) e a deposição de vapor químico por plasma.

Deposição por pulverização compreende a pulverização física e pulverização reativa. Na deposição física, íons e átomos do plasma bombardeiam o alvo e liberam átomos ou moléculas do material do alvo. Os átomos evaporados difundem através do plasma e são direcionados para o substrato, onde se depositam.

Outro método de deposição é a deposição de vapor químico por plasma (PE-CVD). A descarga ocorre em um gás reativo, através das reações químicas no plasma (principalmente pela ionização e dissociação), diferentes tipos de radicais e íons são formados, os quais são depositados pelas reações químicas superficiais. A maior vantagem dessa técnica comparada à deposição de vapor químico (CVD) é que o PECVD pode operar a temperaturas mais baixas. De fato, a temperatura dos elétrons de 2 – 5 eV em PE-CVD é suficiente para provocar a dissociação, enquanto que em CVD a ativação do gás e as reações superficiais ocorrem por ativação térmica.

2.8.1 – Cátodo Oco

O cátodo oco desempenha um papel importante no sistema de evaporação em corrente contínua (d.c), porque o alvo a ser bombardeado na realidade é o cátodo da descarga. O cátodo também é a fonte de elétrons secundários, e estes elétrons têm um papel importante na descarga, pois mantém a descarga e influencia o crescimento do filme (NICHOLSON, D.R., 1983).

O efeito cátodo oco é um caso especial da descarga luminescente (JANOSI S., KOLOZSVARY, Z. E HIS, A., 2004) O efeito de cátodo oco aparece quando as

superfícies de furos, canaletas ou de superfícies planas (BARANKOVÁ,H. et al, 2001) estão posicionadas a uma distância próxima o suficiente para que haja sobreposição das regiões luminescentes do plasma, conforme diagrama da figura 2.12 (b). Os elétrons são confinados nestas regiões e oscilam, causando a ionização e a excitação adicional dos átomos. Quando a descarga inicia-se, a região luminescente é confinada dentro da cavidade, onde uma elevada densidade de partículas pulverizadas são produzidas e ejetadas da cavidade, devido ao fluxo de gás. Os seguintes processos podem ocorrer dentro da cavidade do cátodo (KAZEMEINI, M. H.; BEREZIN, A. A.; FUKUHARA, N., 2000).

(1) átomos do gás são ionizados na região da bainha próxima à parede interna onde os elétrons são acelerados.

(2) Elétrons secundários são emitidos da parede interna devido ao impacto de íons e de fótons.

(3) Emissão termiônica dos elétrons da superfície interna. Quando íons energéticos no interior da cavidade atingem as paredes, perdem sua energia, principalmente como calor, aumentando a temperatura das paredes do cátodo.

(4) Elétrons rápidos são confinados eletrostaticamente na cavidade e oscilam entre as superfícies opostas. Este efeito pendular incrementa a ionização e a excitação dos átomos na região da descarga luminescente negativa.

(5) Partículas pulverizadas são produzidas devido ao impacto de íons do gás nas paredes e também devido ao aquecimento do cátodo.

Para uma composição específica de gás, o efeito ocorre em função da pressão p(torr) e da distância específica D(mm) entre as superfícies opostas do cátodo.

A figura 2.12 (a) detalha um modelo das regiões que compõem a descarga luminescente entre os eletrodos planos paralelos (JANOSI S., KOLOZSVARY, Z. E HIS, A., 2004).

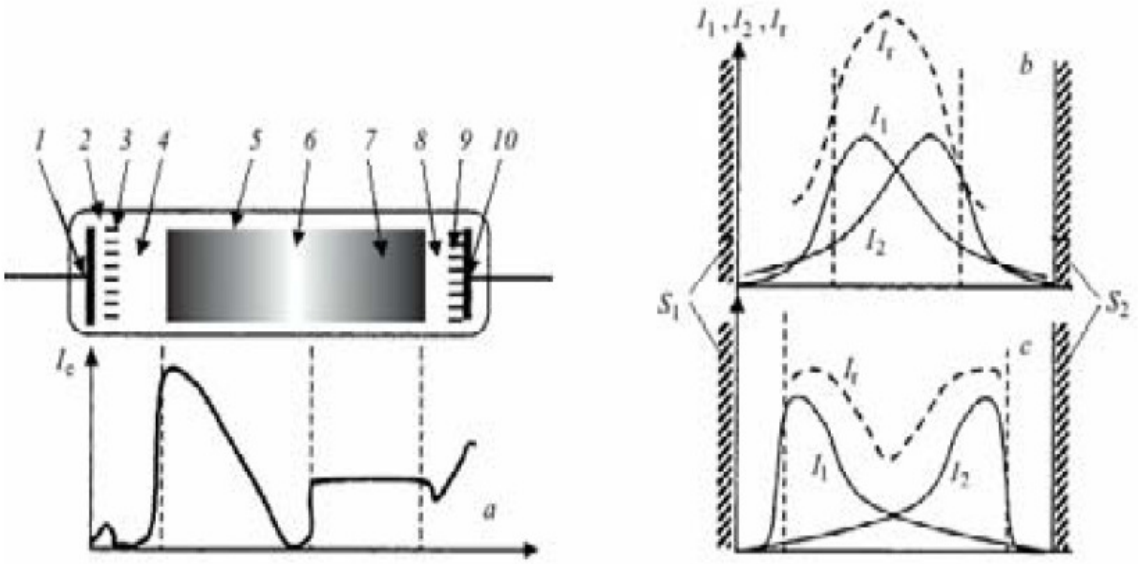


Figura 2.12 – Modelo de descarga luminescente entre dois eletrodos planos paralelos(a) e mudança na intensidade luminosa(b, c): 1) cátodo; 2) região escura de Aston; 3) luminescência catódica; 4) região escura do cátodo; 5) luminescência negativa; 6) região escura de Faraday; 7) coluna positiva; 8) região escura do ânodo; 9) luminescência anódica; 10) ânodo; *Ie*)intensidade de luz emitida; S_1 *e* S_2) primeira e segunda superfície catódica; I_1 *e* I_2)respectiva intensidades de luminescência negativa; I_r) intensidade luminosa resultante (JANOSI S., KOLOZSVARY, Z. E HIS, A., 2004).

Quando as luminescências negativas (glow discharges) de cátodos paralelos sobrepõem-se (figura 2.12 (b)), o brilho torna-se muito intenso, e esta característica indica o surgimento do regime de cátodo oco. Uma vez que para uma dada composição gasosa o efeito depende consideravelmente da pressão e do diâmetro dos furos, este aspecto visual surge somente em uma faixa estritamente definida da pressão. Conseqüentemente, se a pressão aumenta, a zona escura do cátodo estreita-se, e as cargas negativas se separam (Figura 2.12 (c)).

O efeito de pulverização catódica consiste na liberação de átomos neutros do cátodo,normalmente no estado fundamental, quando íons positivos criados na descarga são acelerados pelo potencial da bainha e bombardeiam a superfície do catodo conforme a figura 2.13. Esses átomos difundem-se das paredes do catodo para a região da nuvem da descarga, onde podem ser excitados ou ionizados por impacto de elétrons ou colisões com átomos excitados.

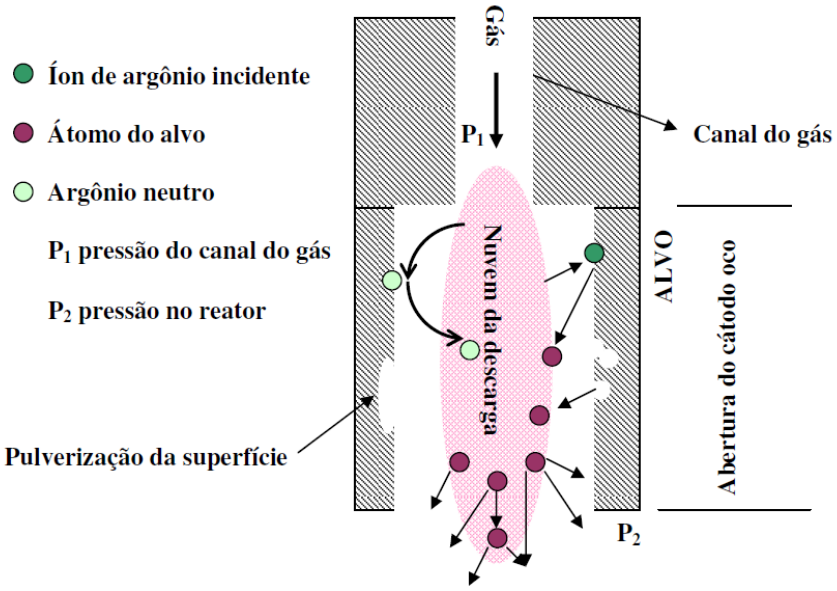


Figura 2.13 – Representação do efeito de catodo oco ocorrendo dentro de um cilindro oco.

A pulverização ou sputtering é definida como um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido a troca de “momentum” associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas (HUDIS, M., 1973). Quando íons colidem com uma superfície sólida, transferem sua energia para os átomos da rede situados na superfície. Átomos que adquirem energia suficientemente capaz de vencer a energia de ligação da rede e tem uma trajetória adequada serão ejetados da superfície por pulverização. As partículas ejetadas do alvo difundem através do gás e se depositam sobre o substrato.

Os átomos são atraídos para a superfície por momentos de dipolo e quadrupolo elétricos de átomos superficiais e perdem sua energia em pouco tempo, se a energia cinética não for muito alta (AHMED, G., 1987). Esses átomos, ao chegarem à superfície, cedem energia para outros da rede cristalina e ficam fracamente ligados à mesma.

A adsorção de átomos sobre o substrato favorece a posterior difusão superficial desses, trocando energia e reagindo com outras espécies adsorvidas. Neste estágio da deposição, os átomos podem voltar ao plasma por pulverização ou serem aprisionados em sítios de baixa energia. Esse processo ocasiona a formação de "ilhas" de deposição, que crescem para formar um filme continuo.

Na Figura 2.14 se encontra ilustrado o mecanismo de formação do filme durante o período de deposição, sofrendo bombardeamento de espécies energéticas do plasma que transfere energia, momento e carga para a superfície (NICHOLSON, D. R., 1983).

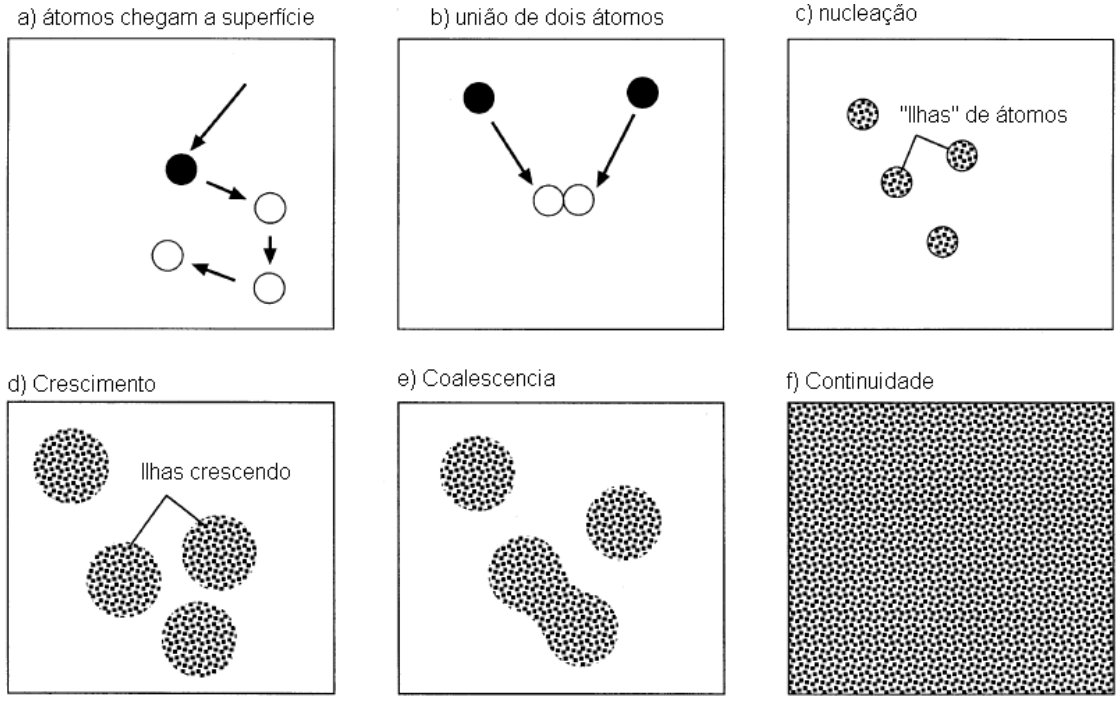


Figura 2.14 - Esquema demonstrativo das etapas de formação de filme crescido por plasma.

Na etapa (**a**) os átomos evaporados chegam à superfície e podem ser temporariamente adsorvidos, ou também podem migrar através da superfície ou ser re-evaporado, (**b**) um segundo átomo chega à superfície e se liga a um átomo que já se encontrava na superfície, o qual se torna mais estável que um átomo isolado e tem mais chance de ficar preso à superfície, (**c**) novos átomos chegam à superfície formando trios, etc. este estágio inicial se chama de nucleação, (**d**) pequenas ilhas atômicas são formadas, (**e**) pequenas ilhas atômicas coalescem, (**f**) formando um filme contínuo.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 – Amostras

Os substratos usados neste trabalho foram um tecido 100% poliéster (PET) e um tecido não tecido (TNT) 100% poliéster, adquiridos no comércio, com gramatura de 160 g/cm^2 e 60 g/cm^2 respectivamente. O tecido 100% PET tinha uma geometria plana e com ligação entre trama e urdume na forma de tela.

As amostras de tecido e TNT inicial com 2 m^2, foram submetidas a lavagens a fim de remover possíveis contaminações como óleo de ensimagem, gorduras e sujeiras superficiais provenientes da produção, armazenagem e comercialização.

O banho de lavagem foi preparado separadamente para cada material em um recipiente metálico contendo 2 litros de água e 40 ml de detergente neutro, no qual o tecido e o TNT foram mergulhados e aquecidos sob agitação até a ebulição, permanecendo nesta temperatura por mais 10 minutos. A seguir o tecido foi transferido para outro recipiente contendo água apenas a 50 ºC e enxaguado por dois minutos. Então, o tecido foi enxaguado novamente em água corrente e em temperatura ambiente para garantir a completa remoção do detergente. Após a secagem em temperatura ambiente, o tecido foi cortado em amostras circulares com diâmetro de 1 cm.

3.2 - Equipamento de deposição por cátodo oco

Para a realização da deposição do filme de prata sobre os tecidoa 100 % poliéster e o TNT foi utilizado um reator de deposição de filmes por plasma. O reator foi todo desenvolvido no âmbito do DFTE/LabPasma. O equipamento é composto de uma câmara de vácuo, à qual estão acoplados sensores *penning* e pirano para medida da pressão, um termopar para medida da temperatura do porta-amostra, um feedtrough e as conexões para o sistema de alimentação gasosa e de exaustão

pelas bombas difusora e mecânica. O sistema de deposição, por sua vez, é constituído por um cátodo oco de prata, fixado mecanicamente a um conduto de injeção de Argônio (Ar) e uma câmara de refrigeração, ambos de aço inoxidável. Este conjunto permanece acoplado à flange superior do reator, polarizado no potencial do ânodo (terra).

O reator (ver figura 3.1) foi construído de forma cilíndrica em borosilicato, com 30 cm de diâmetro por 40 cm de comprimento. O vidro foi utilizado para permitir um melhor acompanhamento dos processos.

A flange superior funciona como ânodo, estando conectada ao terminal positivo aterrado da fonte de tensão e é removível permitindo a colocação dos substratos de tecido e TNT sobre o porta-amostra. Outra entrada é utilizada como passador para a entrada do gás argônio.

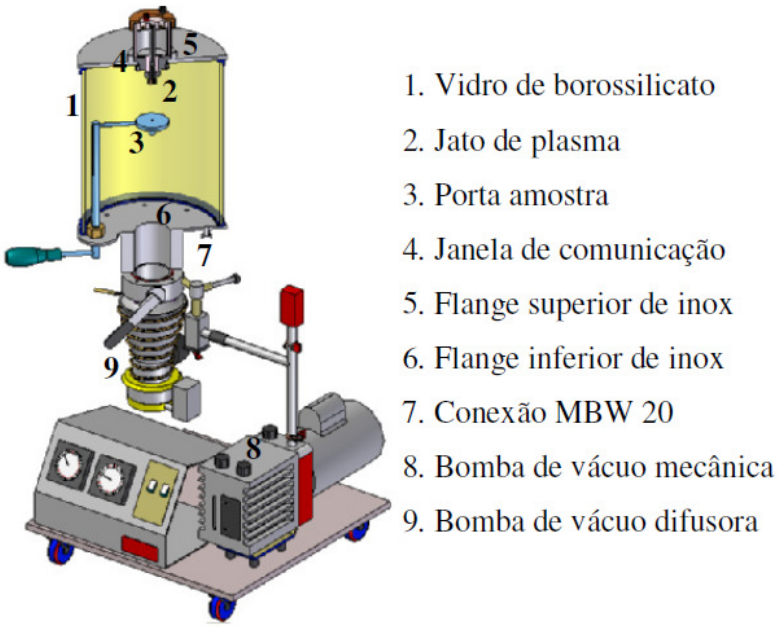


Figura 3.1 – reator de deposição de filme por plasma utilizado nesse trabalho (ALMEIDA, 2008).

O sistema de refrigeração utiliza circulação de água para a refrigeração do cátodo e da bomba difusora simultaneamente num circuito aberto para evitar que o

calor removido sobreaqueça os componentes do sistema. Todas as vedações são feitas com utilização de gaxetas e anéis de viton.

A Figura 3.2 apresenta a perspectiva em corte vertical da câmara de deposição com a indicação do posicionamento dos principais componentes. O sensor de alto vácuo está posicionado no flange inferior da câmara. O porta amostra dispõe de um sistema que permite o deslocamento radial a diferentes distâncias do cátodo. As diferentes distância salvo-substrato foram ajustadas previamente, variando de 10 a 50 mm, estando o porta amostra frontal ao alvo.

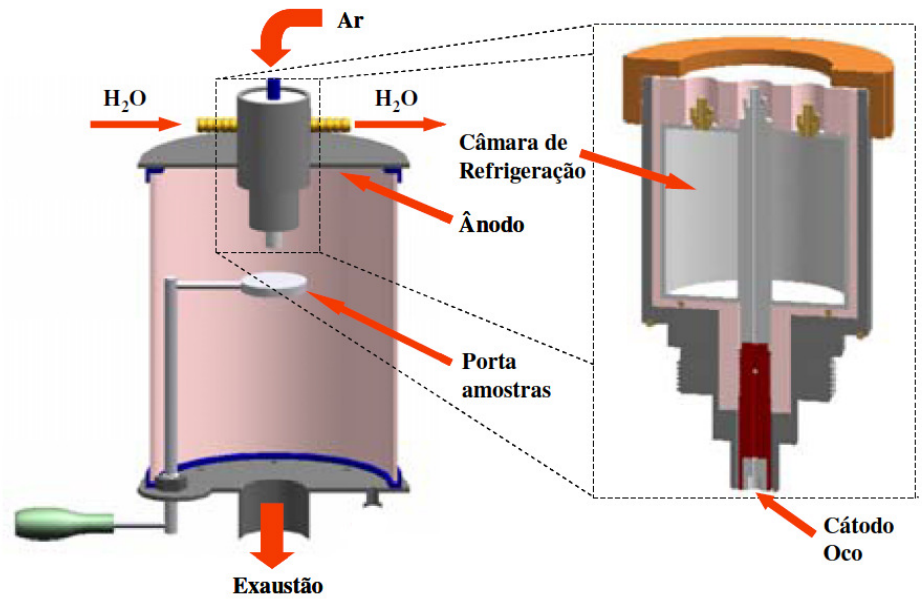


Figura 3.2 – Corte transversal do reator de deposição, apresentando a disposição dos seus principais componentes. Destaque: vista em corte da disposição do cátodo oco (ARAÚJO, 2006).

O alvo é um cilindro de Ag, tendo pureza nominal de 99,99%. Tem 10 mm de diâmetro externo, apresentando uma cavidade de 5 mm de diâmetro por 5 mm de profundidade. O cátodo possui ainda uma blindagem para evitar a formação do plasma na sua parede externa.

O porta-amostras de aço inoxidável foi acoplado a um feedtrough, de modo a permitir o seu deslocamento radial sem perda de vácuo e para evitar que haja contaminação do substrato durante a fase inicial de pré-sputtering do cátodo. Dessa forma, as amostras eram afastadas do feixe de plasma, sendo posicionadas frontalmente ao mesmo quando do início efetivo da deposição.

3.3. O Fluxo de Gás e o Controle de Pressão

O fluxo de entrada do gás é monitorado automaticamente através de um controlador de fluxo (MKS modelo 247) em série com fluxímetros digitais 1179A, de modo independentemente para o Ar. A vazão é medida em sccm "Standard centimeter cubic per minute".

O sistema de vácuo é constituído de uma bomba mecânica E2M18 acoplada a uma bomba difusora Difstak Edwards. Uma válvula borboleta, que está conectada à base da câmara, isola o sistema de bombeamento e permite a quebra do vácuo para a operação de troca das amostras. Há dois medidores de pressão, um tipo Penning 505, e outro Pirani 80, ambos da Edwards. O tempo de bombeamento do sistema é da ordem de 1 hora, para atingir uma pressão residual (de fundo) da ordem de 10^{-5} mbar.

3.4 – Construção de Catodo de prata

Para a construção do catodo de prata, partiu-se de uma base de aço inox AISI 316, como representado na figura 3.3, onde o pó de prata, com certificado de pureza de 99,99%, adquirido no comércio foi prensado.

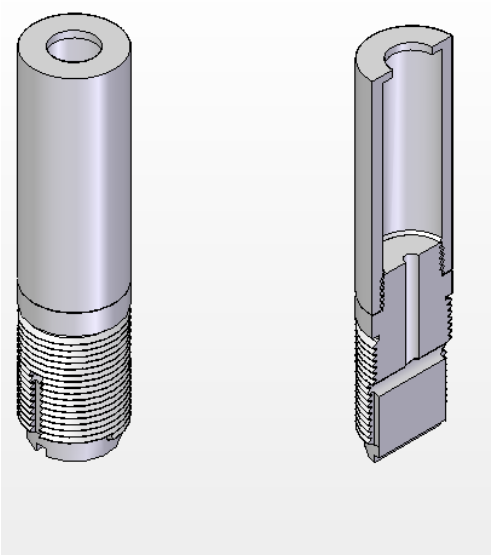


Figura 3.3 – Desenho esquemático da matriz onde foi compactado o pó de prata.

A pressão de compactação do pó de prata foi de 20 MPa, em uma prensa vertical convencional. Após a compactação do material, o catodo foi sinterizado a uma temperatura de 1000 ºC e posteriormente um furo de 2,5 mm centralizado, foi efetuado no catodo.

3.5. Deposição do filme de prata sobre o tecido de poliéster e o tecido não tecido.

As amostras com 10 mm de diâmetro de tecido e TNT foram colocadas diretamente sobre a superfície do porta amostra a uma distância de 5 cm do jato de plasma. Essa distância foi determinada a partir de estudos, pois distâncias menores provocavam um grande aquecimento nas amostras fazendo com que as mesmas

derretessem sobre o porta amostra. Distâncias maiores não provocavam mais o efeito do aquecimento, mas a deposição do filme ficava muito irregular, o qual prejudicaria o efeito antimicrobiano. Assim sendo, após vários estudos, foi observado que os melhores parâmetros para tratar as amostras sem que as mesmas sofressem modificações além das superficiais foram:

- Gás de trabalho: 100 % Argônio;
- Tempo de tratamento; 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos
- Pressão de trabalho; 10^{-2} Mbar
- Voltagem: 340 V
- Corrente; 0,40 mA.

3.6. Crescimento das bactérias *E.coli* e *S. aureus*.

Para o crescimento bacteriano, as bactérias foram cultivadas em meio de cultura sintético, que fornece nutrientes essenciais ao desenvolvimento celular. Essas exigências nutritivas estão relacionadas à fonte orgânica de energia, carbono, nitrogênio e íons orgânicos.

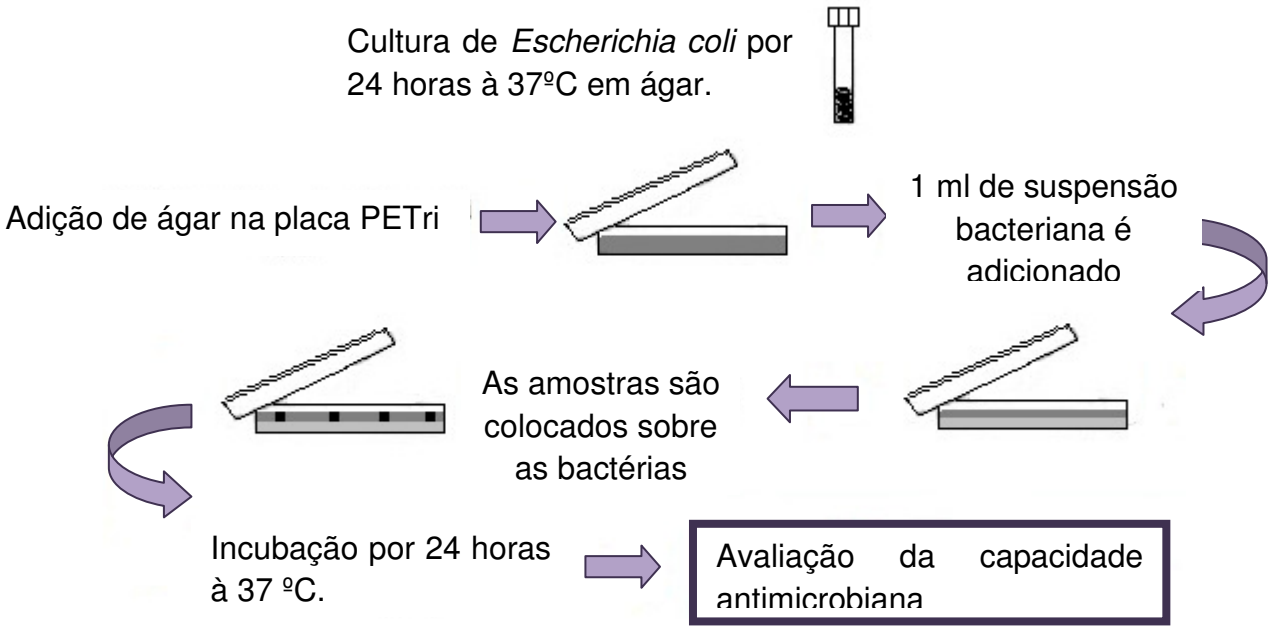
As cepas bacterianas utilizadas foram a Gram-positiva *Staphylococcus aureus* e a Gram-negativa *Escherichia coli.* Ambas foram cultivadas em meio LB estéril (10g de peptona, 5 g de NaCl, 10 g de extrato de extrato de levedura, q.s.p. 1000 mL de água destilada), por um período de 24 horas sob agitação constante de 180 rpm em ambiente de aerobiose à 37 ºC.

Ao atingir a fase estacionária de crescimento, as células bacterianas foram submetidas à centrifugação a uma velocidade de 5000 RPM, por 10 minutos a 4 ºC.

O precipitado bacteriano foi diluído em meio LB até atingir a densidade celular de 10^5 a 10^6 unidades formadoras de colônias por mililitro (CFU/ml).

3.7. Avaliação do crescimento bacteriano.

Os testes antibacterianos foram feitos seguindo a norma internacional ´ISO 20645:2004´ esquematizada nas figuras 3.4 e 3.5.



3.4 – Método experimental para avaliação da atividade antibacteriana através do teste de difusão em ágar.

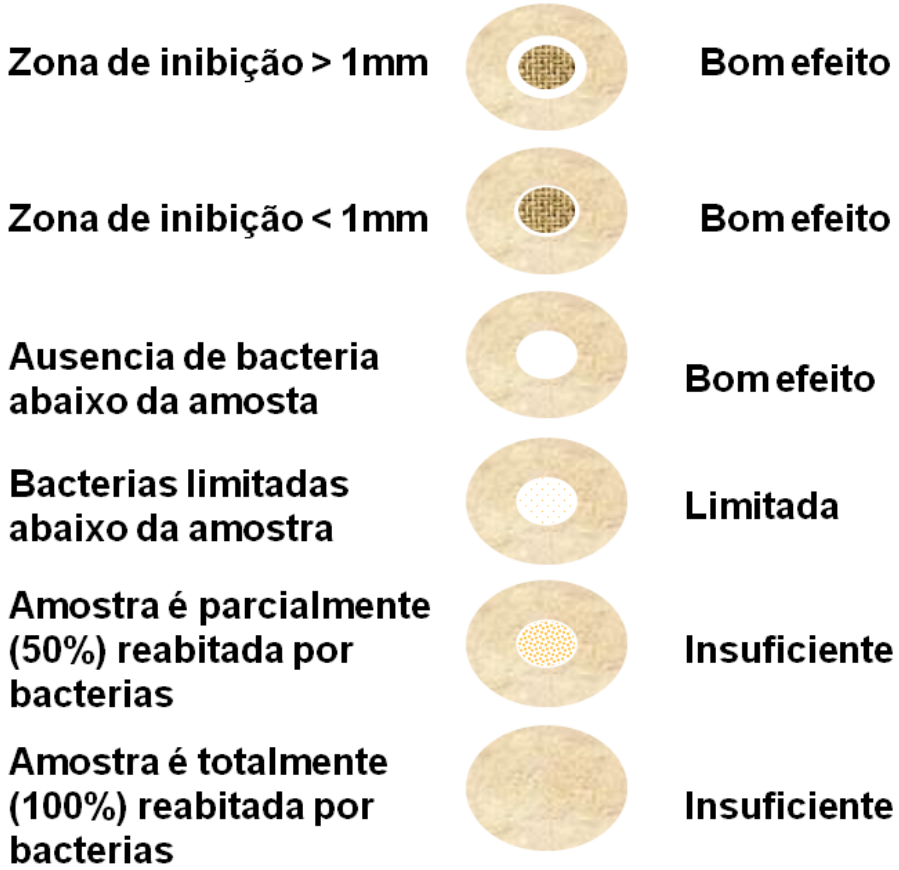


Figura 3.5 – Diferentes níveis da capacidade antibacteriana em função da presença do halo de inibição.

A atividade antimicrobiana foi avaliada através do teste de difusão em ágar. Seguindo este método, as colônias da bactéria *E.coli* foram posicionadas em uma placa de Petri preenchida com ágar gel. Os tecidos foram colocados sobre as bactérias e a placa Petri foi incubada em uma estufa à 37 ºC por 24 horas. Após, esse período, a placa foi removida da estufa e a área coberta pelas colônias bacterianas foi avaliada. Se uma zona de inibição foi observada próximo ao tecido (comprimento > 1 mm), o efeito antibacteriano é classificado como bom. Se a amostra é totalmente coberta pelas colônias de bactérias, a propriedade antibacteriana não é suficiente. Diferentes níveis da capacidade bacteriana estão relacionados com a dimensão da área de inibição ao redor da amostra.

3.8. Caracterização das amostras após a deposição

Para avaliar o efeito do tratamento a plasma foram utilizados os seguintes métodos de caracterização:

- Teste da molhabilidade através do ângulo de contato, com a finalidade de determinar a energia superficial do material modificado e sua possível correlação com a aderência das bactérias gram positivas e gram negativas.
- MEV (microscopia eletrônica de varredura) para analisar o formato e o tamanho das partículas de prata depositadas na superfície das amostras.
- Determinação da atividade antimicrobiana dos tecidos tratados, através do teste da difusão em Agar. Esse procedimento foi feito seguindo a norma internacional ISO 20645.
- EDX para determinar quimicamente se houve deposição de filme de prata e as possíveis contaminações durante o tratamento.
- Difração de Raio X, a fim de verificar as fases do filme

3.8.1 - Estudo da energia superficial através da técnica de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato, baseadas na técnica de gota séssil, foram realizadas em um aparato desenvolvido no LabPlasma, o qual se baseia na determinação do ângulo de contato através das medidas do diâmetro da base da gota e da altura da mesma, como mostra a figura 3.6.

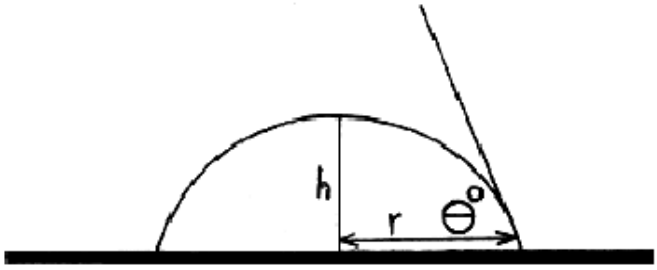


Figura 3.6 – Método da gota séssil para calcular o ângulo de contato.

$$\theta = sen^{-1}\left[\frac{2rh}{r^2 + h^2}\right] \quad \textbf{(3.1)}$$

Onde *r – raio da gota;*

h – altura da gota;

θ - ângulo de contato.

O aparato usado para medida de ângulo de contato está ilustrado na figura 3.7. Ele é composto de uma base móvel, com movimentos na direção vertical, uma micro-câmera, uma pipeta de volume fixo 20 µl, e uma fonte de luz difusa. A luz é posicionada de frente para a câmera para que dessa maneira se obtivesse contraste do liquido usado, uma vez que todos eram incolores. A altura do porta amostra foi determinada de tal maneira que a gota não sofresse deformação após colidir com a superfície da amostra. Todos esses cuidados visam minimizar os erros para a obtenção das imagens e assim proceder a uma medida confiável.

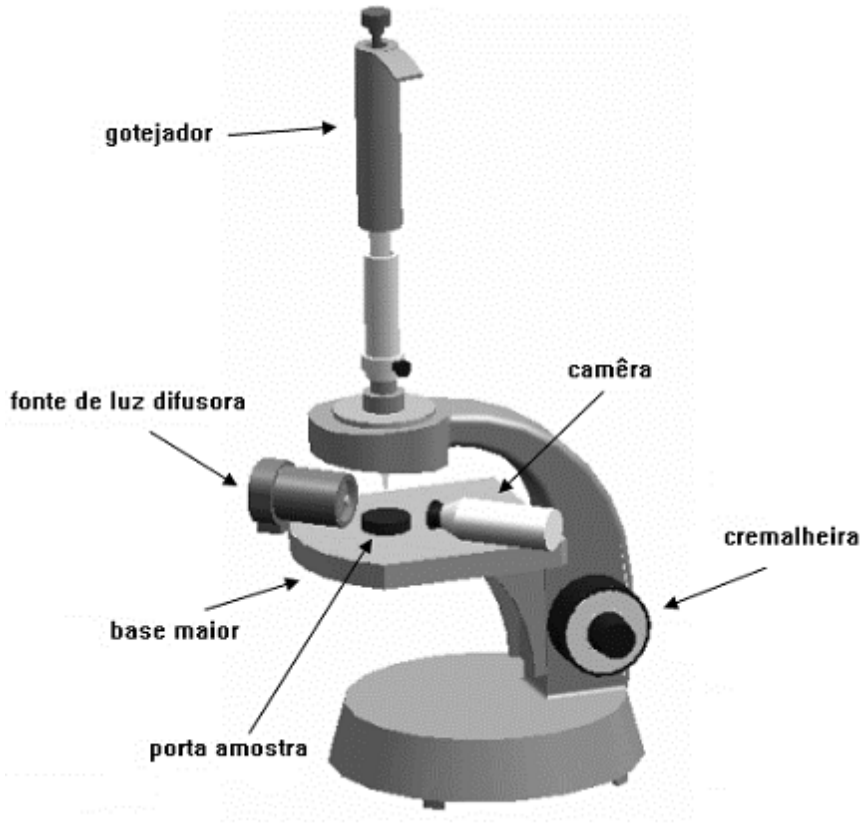


Figura 3.7 – Aparato utilizado na medida do ângulo de contato das amostras tratadas.

Cada imagem teve a medida do ângulo de contato efetuada por dois operadores sendo cada um responsável por 10 repetições, com isso esperava-se minimizar qualquer margem de erro que gerasse dúvidas quanto à veracidade dos resultados desse trabalho. Os líquidos utilizados nesse trabalho foram água, formamida e glicerol.

3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de observar mudanças físicas superficiais, foi utilizado um microscópio de varredura modelo XL 30 – ESEM marca Phillips.

Com o objetivo de verificar as mudanças microestruturais da superfície do material tratado, fez-se necessário retirar alguns filamentos do tecido com o auxílio de uma pinça. Em cada porta amostra foram colocados 4 filamentos paralelos, para

observar a homogeneidade da deposição do filme no que diz respeito tanto ao tamanho das partículas depositadas quanto o seu formato, pois estes são pontos que determinam a efetividade da atividade antimicrobiana. Sobre o porta amostra foi colocada uma fita adesiva de carbono para que a amostra não sofresse carregamento de elétrons.

3.8.3 Difração de raios-X

A composição de fases e a textura foram analisadas usando difração de raios-X. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu XRD-6000, do Lidrax (Laboratório institucional de difratometria de raios-X) da UFRN.

Os espectros foram obtidos usando linhas Cu *Kα* (comprimento de onda: 0,154 nm),operado em 40 KV. Usou-se o método theta – dois theta, onde as medidas foram realizadas no intervalo entre 20º e 80º e o método de incidência rasante (2,0º).

A identificação dos picos dos difratogramas dos filmes foi feita por comparação com tabelas de cristalografia padrão JCPDS onde estão catalogadas as posições dos picos de difração para cada material.

3.8.4 Determinação da atividade microbiana em tecidos depositados por plasma

Com a finalidade de observar se as bactérias estavam morrendo em contato com a prata foi utilizada neste trabalho a norma internacional ISO 20645.

A avaliação é baseada na presença ou ausência de crescimento bacteriano na área de contato entre o ágar e a amostra e um eventual aparecimento de uma

zona de inibição em volta das amostras tratadas. O cálculo da amplitude da zona de inibição, ou seja, uma zona livre de bactérias próximo à borda das amostras usando a seguinte fórmula:

$$H = \frac{D - \mathrm{d}}{2} \tag{3.2}$$

Onde:

H é a zona de inibição em mm

D é o diâmetro total da amostra e a zona de inibição em mm

d é o diâmetro da amostra em mm.

Após a medida da zona de inibição, removem-se as amostras do ágar com uma pinça e examina-se a área de contato sob as amostras para crescimento bacteriano com um microscópio de aumento de 20 X e iluminação por baixo da placa de Petri.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 – Tensões Superficiais

4.1.1 – Tecidos Planos de PET

Observando as figuras 4.1 e 4.2, conclui-se que, após o tratamento a plasma, as características superficiais para os tecidos de PET foram modificadas. A componente positiva da tensão (γ^+) foi reduzida a praticamente zero, enquanto que a componente negativa da tensão (γ^-) teve seu valor aumentado significativamente, ou seja, com a deposição de partículas de prata as amostras passaram a ser doadoras de elétrons, segundo a terioa de tensão de Lifshitz wan der Walls.

Com isso, pode-se afirmar que, termodinamicamente, construiu-se, com a deposição de prata por plasma, uma superfície que apresenta afinidades com espécies receptoras de elétrons. Uma vez que a principal exigência para as superfícies antibacterianas é que as mesmas sejam doadoras de elétrons, tem-se que todos os tecidos que receberam a deposição por prata tornaram-se aptos a tal aplicação.

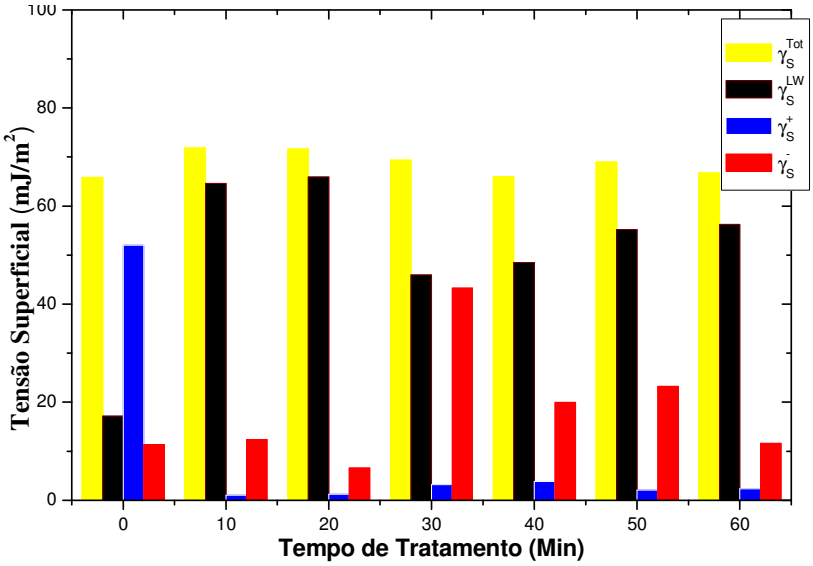


Figura 4.1– valores da tensão superficial de tecidos de PET tratados com 6 cm^3/min de Ar.

A atividade antibacteriana da prata também depende do balanço entre atividade dos íons Ag^+, o que mata a bactéria, e a quantidade total de prata liberada do revestimento. O cátion de prata (Ag^+) se liga fortemente aos grupos doadores de elétrons, que no caso são as bactérias. Ao analisar a componente básica de Lewis (γs^-), pode-se observar valores altos para *Staphylococcus aureus* e para a *Escherichia coli*. Como o íon de prata é um ácido de Lewis, ou seja, é um metal receptor de elétrons, fica fácil a interação entre a bactéria e a superfície depositada por plasma.

Vale salientar a diferença nos valores da tensão entre os tratamentos, pois observa-se valores próximo a 400 mJ/m^2 para o tratamento com 10 cm^3/min (Fig. 4.2), enquanto que para o tratamento com 6 cm^3/min os valores de tensão são de aproximadamente 100 mJ/m^2 (Fig. 4.1).

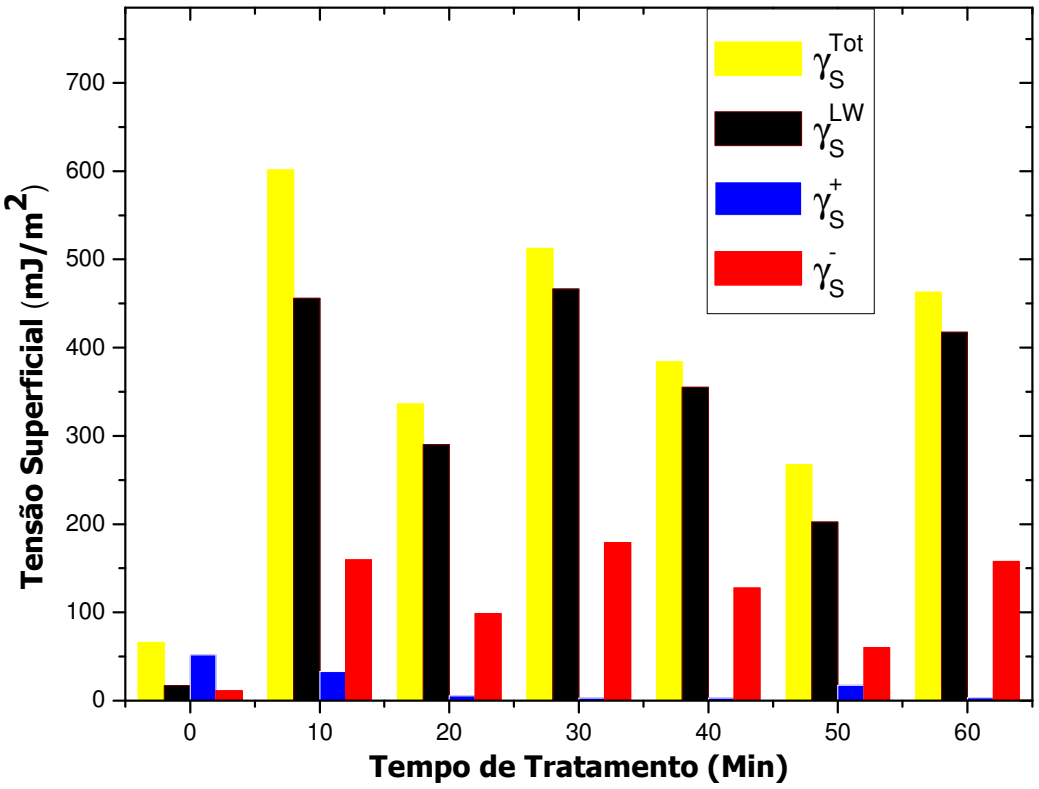


Figura 4.2 – componentes da tensão superficial de tecidos de PET tratados a 10 cm^3/min de Ar.

Shama, P. K. , Hanumantha Rao, K. (2002) afirmaram que os liquídos usados para se calcular a tensão superficial de uma superfície influenciam diretamente em seus resultados, tais autores citaram que a melhor combinação possível para esse tipo de cálculo seria um líquido totalmente polar, outro líquido totalmente apolar, e um liquido com características mistas, ou seja, que tanto possua caráter polar como apolar. Entretanto, esses autores ainda afirmam que a única diferenciação que os líquidos provocam é nos valores da tensão em termos de ordem de grandeza dos mesmos, não mascarando assim a característica intrínseca da superfície. Portanto devido à dificuldade de se obter líquidos como os citados por Shama, P. K. , Hanumantha Rao, K. (2002), utilizou-se o trio de líquidos formamida, glicerol e água bidestilada. A principal diferença nos valores de tensão se deve ao fato de que as amostras tratadas com 6 cm^3/min de fluxo, apresentaram valores de ângulo de contato inferiores, quando comparados com as amostras tratadas com fluxo de 10 cm^3/min. Tal resultado foi repetido e ratificado e, aqui, salienta-se que a margem de erro encontrada para todas as medidas de ângulo de contato foi de ± 5%.

Na tabela 4.1 estão ilustrados os valores de ângulo de contato para água para tecidos de poliéster recobertos por prata. Nota-se que para o tratamento usando um fluxo de 6 cm^3/min os valores de ângulo de contato são menores do que para as amostras tratadas com fluxo de 10 cm^3/min. O importante desses resultados é que com a deposição de prata, os tecidos não se tornam mais hidrofílicos, pois a prata é um metal que possui baixa interação com água. Então, a deposição de prata não aumenta a molhabilidade dos tecidos à água. Outro detalhe é que, no tratamento com fluxo de 10 cm^3/min, o valor do ângulo de contato foi maior para todos os líquidos, isso devido a baixa afinidade do filme de prata com os líquidos usados, o que gerou um resultado interessante para o valor da tensão superficial, que reforça a

opinião de Shama, P. K. , Hanumantha Rao, K. (2002), pois, quando se diminui a interação de líquidos com a superfície, diminui-se também a tensão superficial. Ou seja, para valores elevados de ângulo de contato, entre líquido e superfície, o esperado é que a superfície apresente valor de tensão baixo, como afirmado por ADAMSION, A. W., (1982).

Tabela 4.1– Valores de ângulo de contato para tecidos de poliéster tratados com plasma

Tempo de Tratamento (min)	Ângulo de Contato (ºC)					
	Fluxo de 6 cm^3/min.			Fluxo de 10 cm^3/min		
	Água	Glicerol	Formamida	Água	Glicerol	Formamida
10	59,25	52,00	0	65,51	102,78	0,00
20	66,56	52,53	0	98,89	114,73	56,39
30	22,93	46,77	0	102,46	118,94	40,25
40	48,62	47,85	0	104,99	121,22	54,59
50	46,07	49,51	22,32	85,79	108,83	59,79
60	57,80	51,00	26,20	102,27	119,30	45,53

Ao analisar a figura 4.1, pode-se observar que o valor da componente negativa de Lewis para o tratamento por 30 minutos foi o maior, em relação aos demais tempos de tratamento. Esse fato também se repete para a amostra de PET tratada com o fluxo de 10 cm^3/min para o mesmo tempo de tratamento (ver figura 4.2). Esse efeito é devido à cinética de formação de filmes, pois segundo

NICHOLSON, D. R., (1983), o tempo de deposição e a temperatura influenciam as características do filme depositado. Uma vez que as amostras tratadas por 30 minutos, para ambos os fluxos, apresentam maiores componentes negativas de tensão superficial, as interações organometálicas ocasionadas durante a deposição têm o tempo de 30 minutos como otimizador dessa característica. Para tempos superiores a 30 minutos o esperado é que as espécies carregadas positivamente, presentes no tratamento a plasma, reajam com essa superfície em formação diminuindo assim o caráter negativo da tensão superficial.

4.1.2 – Tecido Não Tecido de PET

Obsevando as figuras 4.3 e 4.4, vê-se que as amostra de tecidos não tecidos tratados a plasma apresentam características semelhantes às amostras de tecidos planos. Isto é esperado por se tratarem de materiais que tem o PET como matéria prima e a deposição de prata por plasma seguiu os mesmos parâmetros para ambos os casos. Contudo, diferenças pontuais são observadas. O tratamento que apresentou o maior valor da componente negativa de tensão superficial foi para 50, minutos com fluxo de 6 cm^3/min.

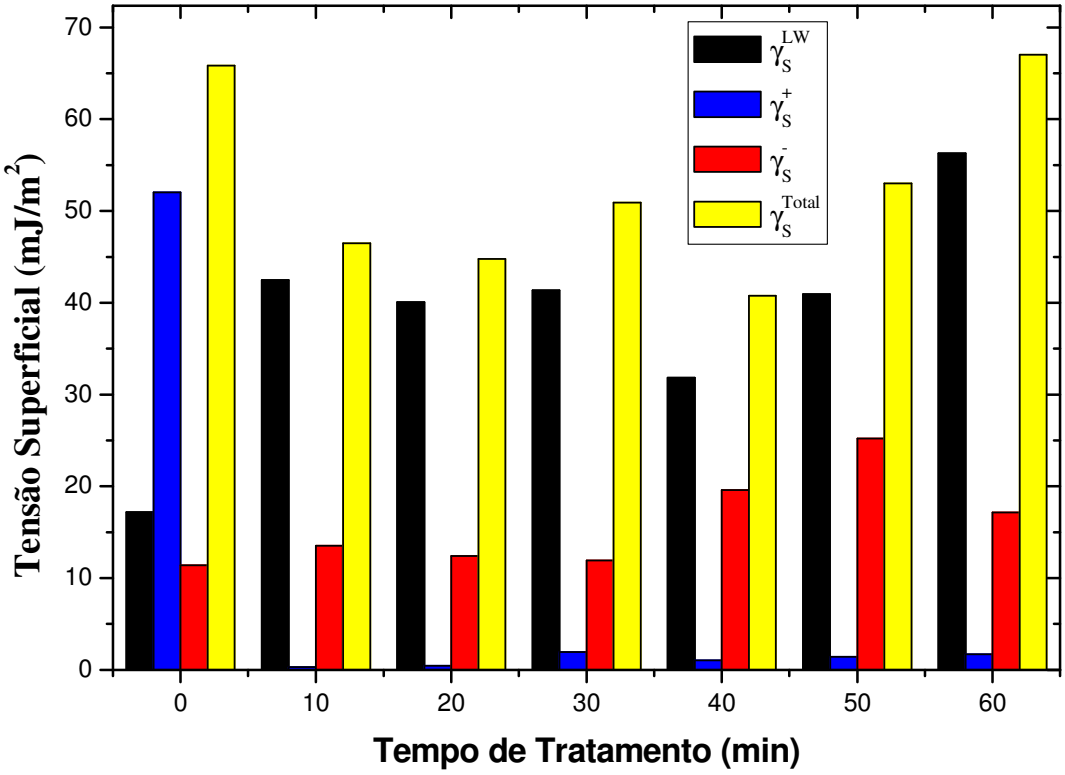


Figura 4.3 – Gráfico de tensão superficial dos tecidos não tecidos, revestidos com prata, para o fluxo de 6 cm^3/min

Já para os tratamentos com 10 cm^3/min, o fator mais interessante é o efeito cíclico que pode ser observado nas figuras 4.2 e 4.4. Quando se examina a coordenada negativa da tensão superficial, nota-se que a cada 10 minutos de tratamento o caráter negativo é aumentado, e para o tratamento seguinte tal coordenada sofre uma diminuição. Como a coordenada positiva da tensão mostra-se inversamente proporcional ao efeito mencionado acima, conclui-se que, para o plasma com fluxo de 10 cm^3/min ter uma temperatura maior, a recombinação das espécies com a superfície sofre influência térmica, a ponto de ter-se um efeito de sputering ocorrendo na superfície da amostra.

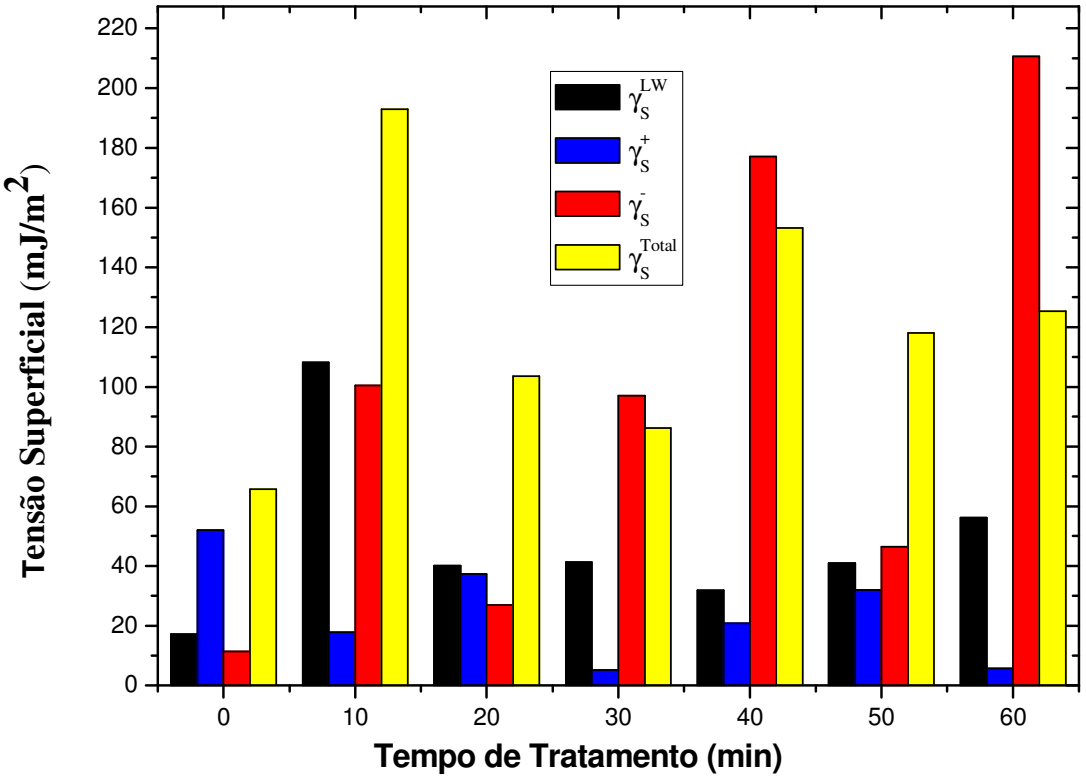


Figura 4.4 – Gráfico de tensão superficial dos tecidos não tecidos, revestidos com prata, para o fluxo de 10 cm^3/min.

4.1.3 – Energia livre interfacial de adesão de bactérias, baseada nos valores de tensão superficial

Nas figuras 4.5 e 4.6 estão ilustrados os valores da força de adesão das bactérias *E. coli* e *S. aureus*, respectivamente, com as amostras tratadas por plasma, tanto para tecidos planos como para tecidos não tecidos nos fluxos de 6 e 10 cm^3/min. Segundo WANG (2007), se ΔF_{adh} for positivo, tem-se uma superfície não favorável ao crescimento bacteriano.

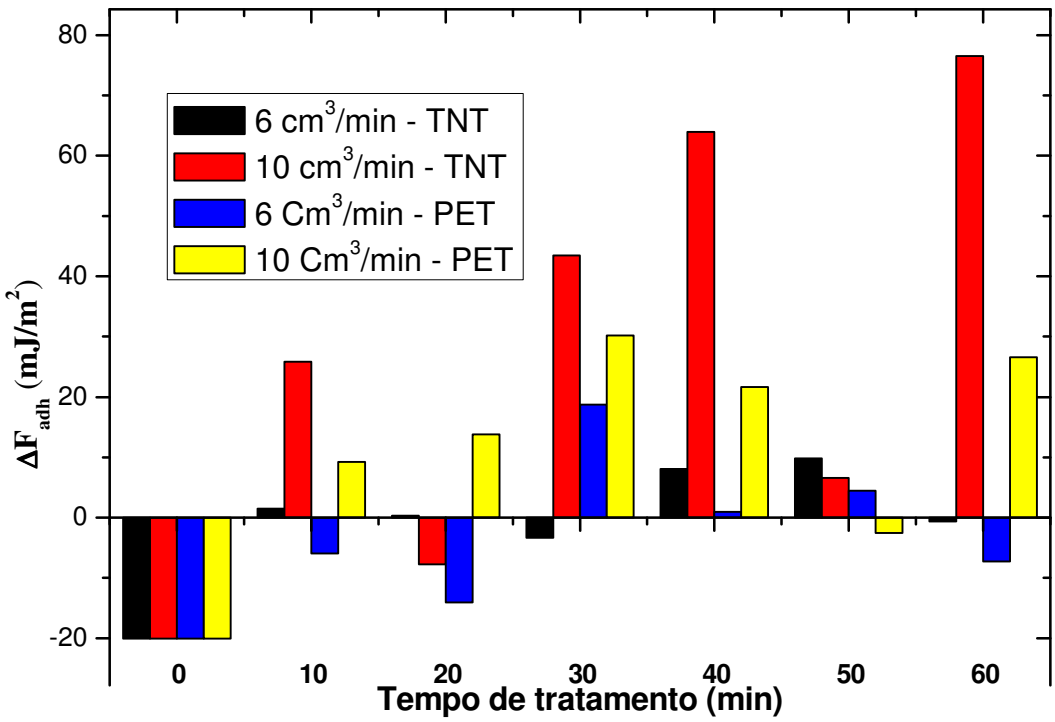


Figura 4.5 - Valores da força de adesão da bactéria *E. coli* (ΔF_{adh}) com tecidos e não tecidos tratados.

Nota-se que algumas amostras não apresentam resultados satisfatórios, mas deve-se considerar que tal grandeza, ΔF_{adh}, resulta de uma modelagem matemática para tentar explicar um efeito químico e biológico, que seria a interação superfície-bactéria. Portanto, analisando a característica da superfície, pode-se dizqer que as amostras de TNT tratadas com fluxo de 10 cm^3/min apresentaram maiores valores de energia livre de adesão, exceto para a amostra tratada por 20 minutos, para as duas bactérias, o que deve ser devido ao efeito cíclico de sputtering explicado no item anterior. O fluxo de 10 cm^3/min também apresentou o melhor resultado de ΔF_{adh} para o tecido plano.

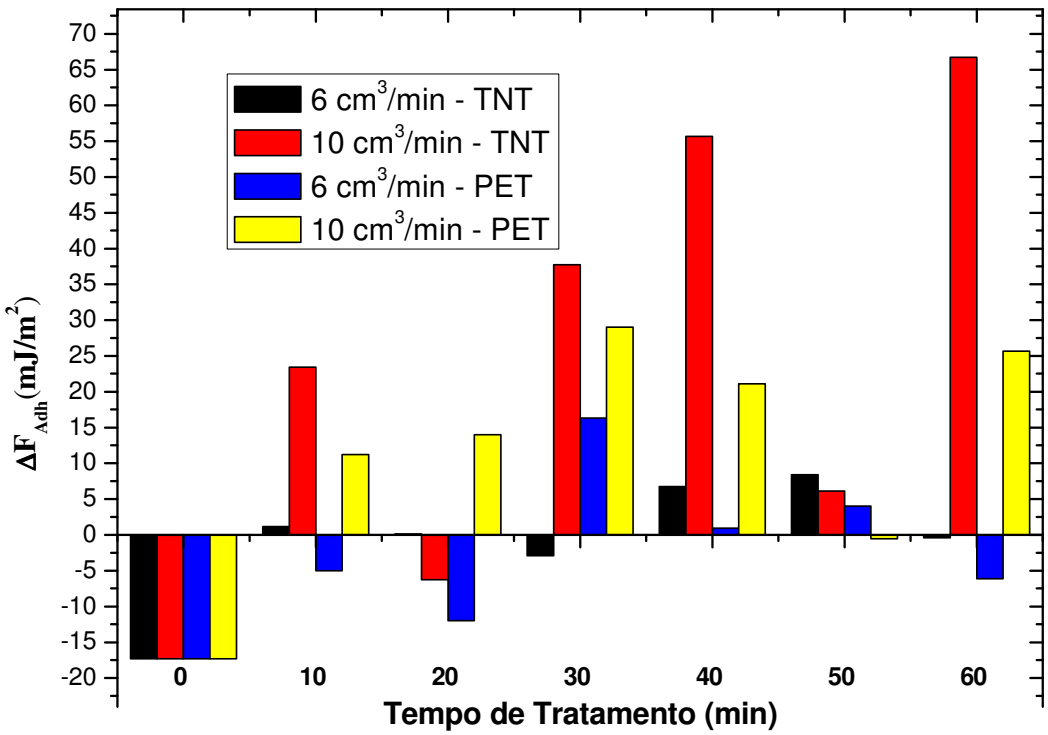


Figura 4.6 - Valores da força de adesão da bactéria *S.aureus* (ΔF_{adh}) com tecidos e não tecidos tratados com plasma de Ar.

Analisando o valor da componente negativa de tensão superficial e comparando com os valores da energia interfacial de adesão entre bactérias e tecidos tratados, nota-se que o tempo de 30 minutos e fluxos de 6 e 10 cm^3/min para o tecido plano apresentam valores que induzem a afirmar que esta é uma das melhores condições para produzir superfícies antibacterianas revestidas de prata por plasma de catodo oco.

Já os menores valores na componente (γ s^-) encontram-se para as amostras tratadas por 50 minutos e fluxo 10 cm^3/min e a amostra tratada por 20 minutos com fluxo de 6 cm^3/min. Pode-se observar que isso também é uma característica quando analisa-se a energia interfacial de adesão dessas amostras com as bactérias.

4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de observar mudanças na microestrutura das amostras, as mesmas foram analisadas por MEV. Para tanto, enfatizaram-se as amostras que apresentaram resultados significativos com relação à tensão superficial e energia interfacial de adesão. Na figura 4.7, pode-se observar que o filme de prata depositado por plasma tem como característica a deposição aleatória de partículas nanométricas. De uma maneira geral, observa-se uma homogeneidade na dispersão de partículas sobre as superfícies, com exceção para a amostra tratada com 60 min e fluxo de 6 cm^3/min.

Na figura 4.7 observa-se que não houve condições favoráveis de tempo de tratamento e temperatura para formação de filme contínuo sobre as amostras o que pode ser dado como um fator diferencial para o efeito encontrado nos resultados de tensão superficial, pois com a formação de filmes contínuos a tendência é de não se ter na superfície ions metálicos capazes de interagir com microorganismos, como afirmam Pal et al (2007).

A diferença encontrada para tamanhos de partículas está listada na tabela 4.2, onde se pode notar que, para tempos de tratamentos maiores, têm-se partículas maiores depositadas na superfície dos tecidos. Isto corrobora com a afirmação de NICHOLSON, D. R., (1983), que diz que, após a deposição das primeiras partículas na superfície da amostra, segue-se a formação de pares de átomos na superfície e, posteriormente, a nucleação. Com isso, tem-se para as figuras 4.7 (c), (f) e (g) tamanhos de partículas maiores, que são oriundas da junção de partículas menores.

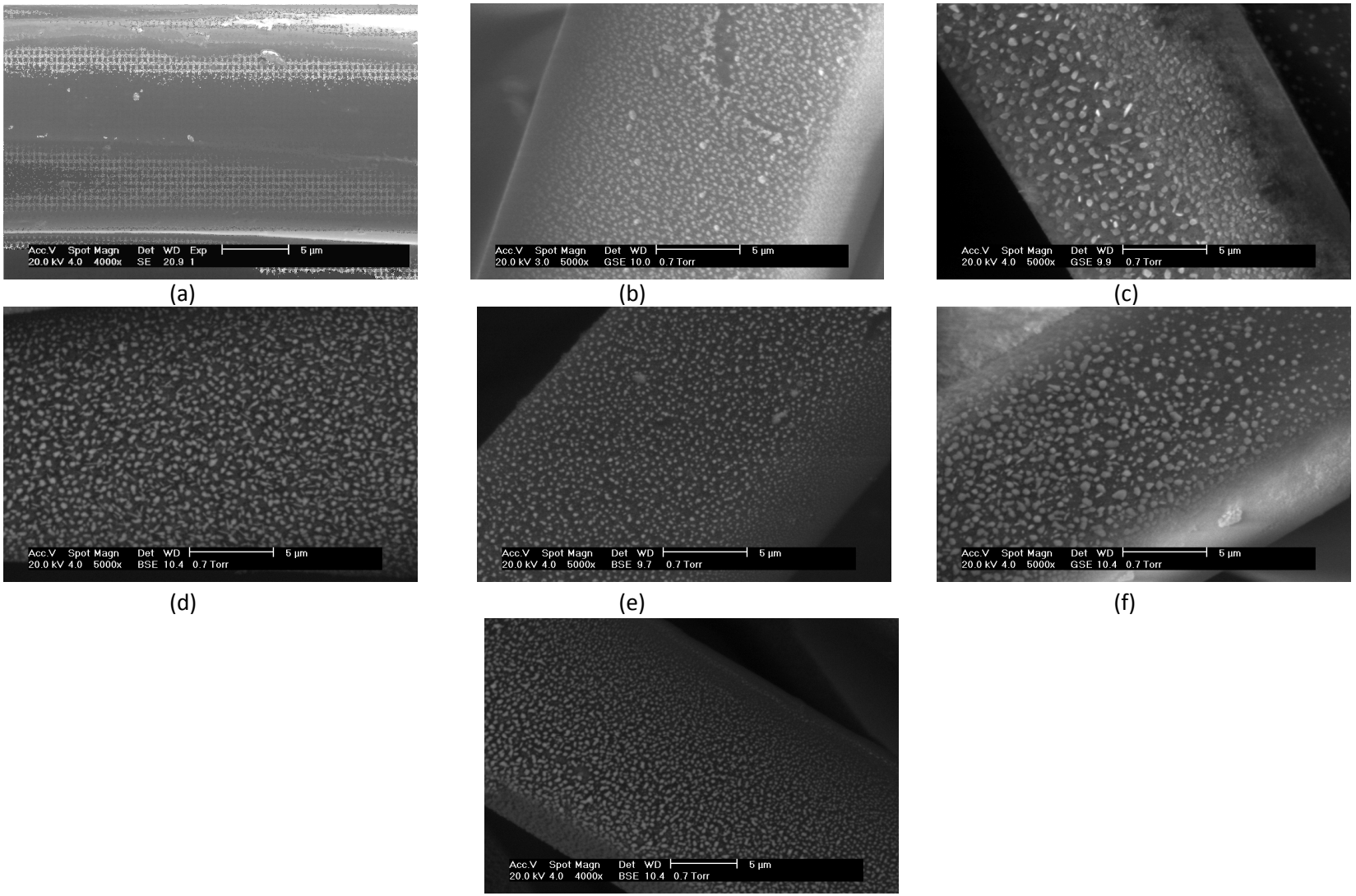


Figura 4.7 – Micrografias das amostras de tecido plano (a) Não tratada; (b) tratada por 30 min e 6 cm^3/min; (c) tratada por 60 min e 6 cm^3/min; (d) tratada por 30 min e 10 cm^3/min; (e) 40 min e 10 cm^3/min; (f) 50 min e 10 cm^3/min e (g) 60 min e 10 cm^3/min.

Tabela 4.2 – Diâmetro dos grãos de prata e sua densidade para as amostras de tecido PET tratados por plasma.

Amostras	**Diâmetro de grãos µm**	**Densidade Partícula/µm^2**
6 cm^3/min – 30 min	0,10	34,5
6 cm^3/min – 60 min	0,15	8,2
10 cm^3/min – 30 min	0,19	13,22
10 cm^3/min – 40 min	0,27	10,4
10 cm^3/min – 50 min	0,28	11,1
10 cm^3/min – 60 min	0,29	17,7

Na figura 4.7 (d), (e), (f) e (g) estão representadas as imagens obtidas de amostras tratadas com 10 cm^3/min de argônio, por 30, 40, 50 e 60 minutos, respectivamente. Observa-se que a diferença na microestrutura do filme é pequena. Isso se deve ao fato que com o aumento de fluxo de Ar se tem uma taxa de aquecimento maior e isso facilita a nucleação das partículas depositadas.

Já para as amostras tratadas por 60 minutos com fluxo de 6 e 10 cm^3/min, nota-se diferenças entre ambas. Ao estudar as micrografias, pode-se ver que a amostra tratada com um fluxo de 6 cm^3/min apresenta partículas de prata de tamanho menor que a amostra tratada com 10 cm^3/min. Contudo, a amostra de 60 min e 6 cm^3/min apresenta pouca homogeneidade das partículas em sua superfície, verificada pelas diferenças de tamanho das partículas. Essas diferenças na mesma amostra podem prejudicar o efeito antibacteriano, pois as partículas maiores têm dificuldade em se difundir para dentro da célula bacteriana e, ainda, as bactérias terão mais espaço para se desenvolverem, já que existem áreas da fibra de poliéster sem a deposição de prata.

Na figura 4.8, pode-se visualizar as micrografias dos tecidos não tecido revestido com prata. Nota-se uma diferença com relação às amostras de tecidos planos, pois não foi possível visualizar a estrutura de um filme particulado na superfície das fibras. Este fato se deve, em termos, à impossibilidades técnicas do equipamento onde as análises foram efetuadas, pois não se conseguiu aumento superior a 10.000 vezes. Outro fato que deve ser levado em consideração é que a maioria dos não tecidos é produzida por reaproveitamento de fibras. Com isso, tem-se uma degradação das fibras e um grande número de fibras amorfas, ou seja, com menor fator de empacotamento. Isso facilitaria a penetração da prata no interior das fibras, impedindo, assim, a dispersão de partículas na superfície das mesmas. Entretanto, para se ter certeza de que tal fato realmente ocorreu, necessitaria-se de um aumento superior a 10000 vezes, pois mesmo que as partículas de prata estejam penetrando na superfície das fibras estas possuem tamanho nanométrico.

Para todas as amostras tratadas, é visível que houve deposição de prata na superfície das mesmas, uma vez que a Microscopia Eletrônica de Varredura foi efetuada no modo de elétrons retroespalhados, onde fica evidente, pelo contraste de cor, que as amostras tratadas possuem espécies metálicas em suas superfícies. Tal afirmativa vem a ser comprovada pela técnica de EDX, realizada durante as análises de microscopia.

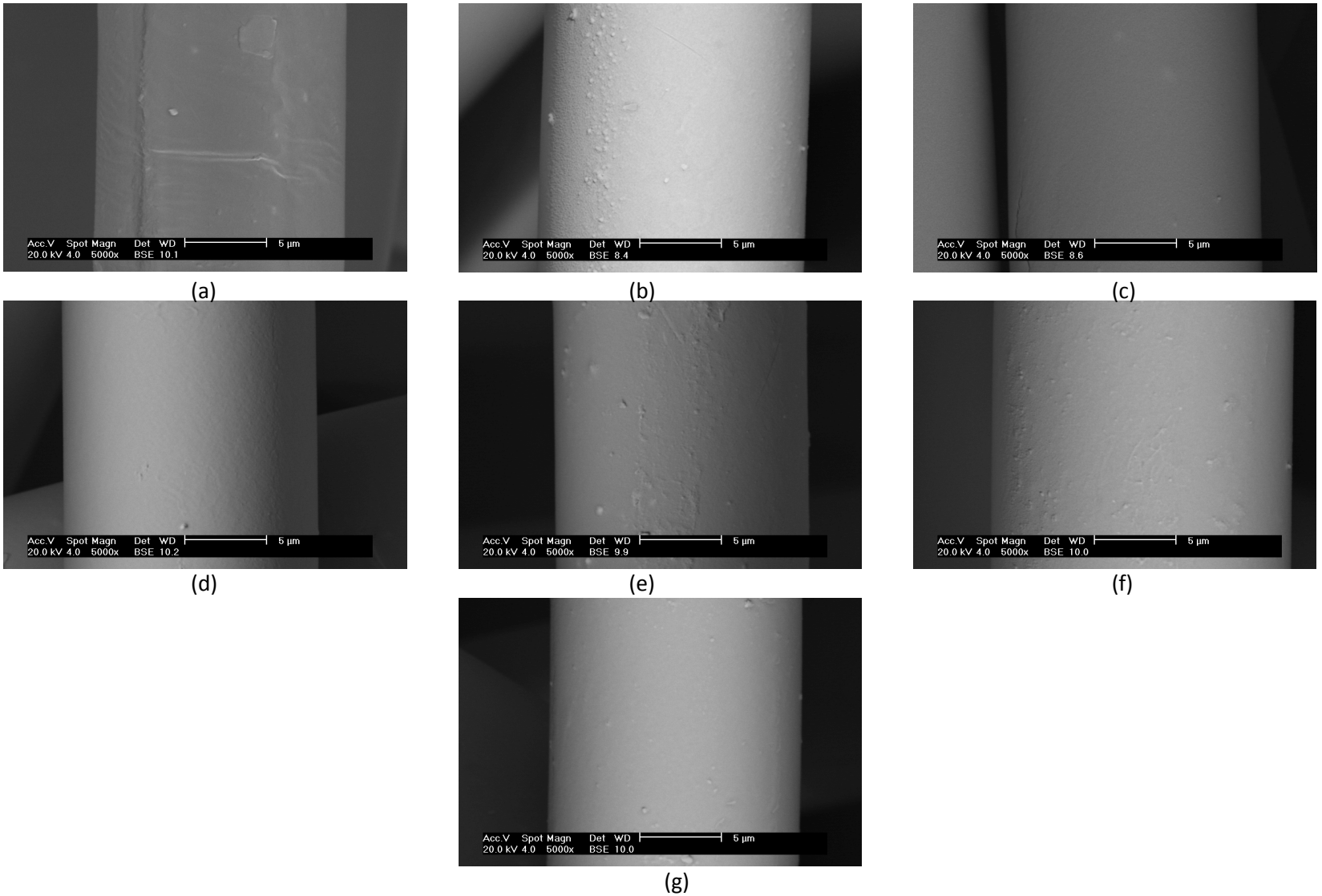


Figura 4.8 – Micrografias das amostras de tecido não tecido (a) Não tratada; (b) tratada por 30 min e 6 cm^3/min; (c) tratada por 60 min e 6 cm^3/min; (d) tratada por 30 min e 10 cm^3/min; (e) 40 min e 10 cm^3/min; (f) 50 min e 10 cm^3/min e (g) 60 min e 10 cm^3/min.

4.3 – Resultados de EDX e DRX

Os resultados de EDX das amostras foram representados em forma de gráfico para melhor visualização, e podem ser observados na figura 4.9, onde nota-se que para tempos de tratamento mais longos, tem-se uma maior deposição de espécies de prata (Ag) nas fibras que compõem o tecido. Isto ocorre tanto para o tratamento com 6 cm^3/min, que apresentaram uma razão de prata de 36,47%, para as fibras tratadas durante 60 minutos, quanto para os tratamentos com 10 cm^3/min e 60 minutos, cuja concentração de prata é de 30,53%. Para os tratamentos de 30 minutos, a concentração de prata na superfície reduziu-se pela metade, 16,59% para o tratamento com 6 cm^3/min e 15,66% para o tratamento a 10 cm^3/min.

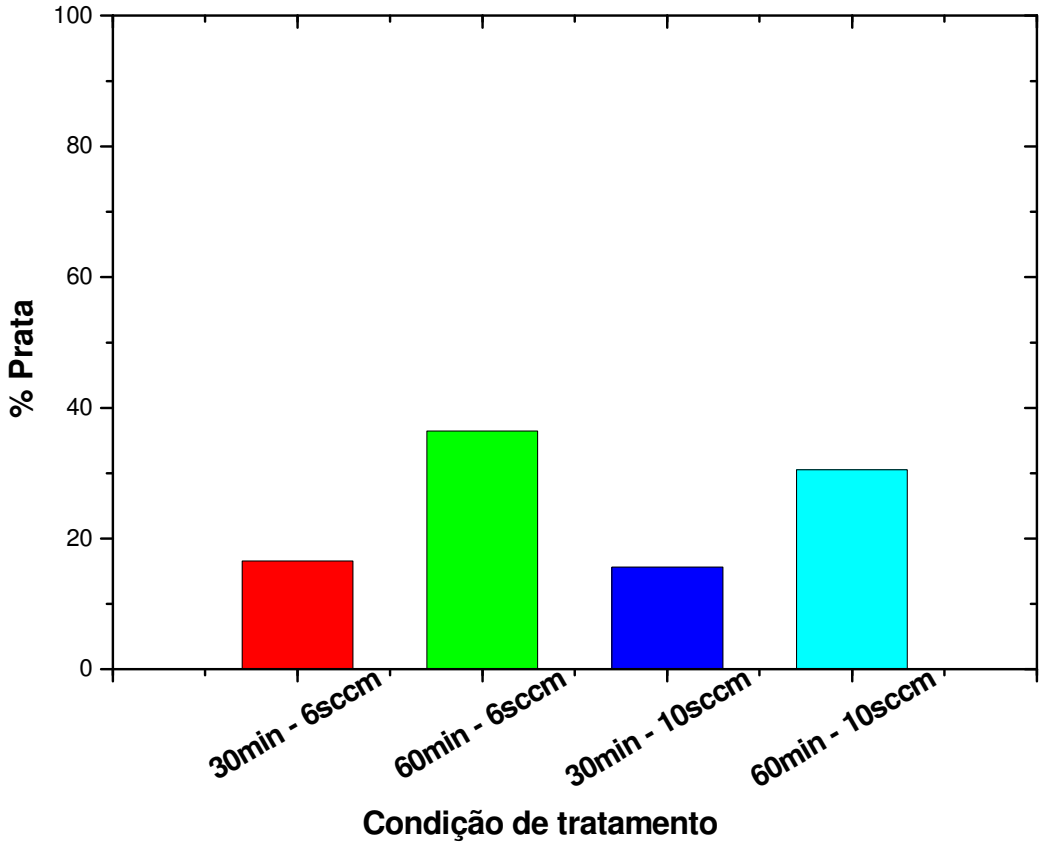


Figura 4.9 – Concentração de prata para diferentes condições de tratamento, obtidos via EDX

É importante salientar que o aumento do fluxo, segundo os resultados obtidos com o EDX, não implica em aumento da quantidade de prata depositada nos tecidos imersos no plasma.

Os resultados de EDX dos tecidos não tecidos revestidos com prata estão ilustrados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Concentração de prata para as amostras de TNT tratadas com deposição de prata a plasma.

Fluxo de 6 sccm			
Tempo (min)	**% de prata**	Tempo (min)	% de prata
10	60,79	10	35,51
20	87,21	20	74,55
30	68,20	30	93,66
40	95,09		
50	95,62		
60	98,31		

Pode-se observar, com os resultados da tabela 4.4, que para os tratamentos acima de 30 minutos, a diferença na quantidade de prata depositada é insignificante, por esta razão, apresentou-se aqui somente os resultados de 10 – 60 minutos para os tecidos tratados com fluxo 10 cm^3/min.

Na tabela 4.3, pode-se observar que todos os tratamentos, com exceção da amostra tratada por 10 minutos com fluxo de 6 cm^3/min, apresentaram mais de 50% de prata sobre as superfícies estudadas. Portanto, metade da área analisada tinha prata. As amostras tratadas por 40, 50 e 60 minutos com fluxo de 10 cm^3/min e a amostra de 30 minutos tratada com fluxo de 6 cm^3/min, obtiveram mais de 90% de prata sobre a superfície. Sendo assim, pode-se considerar que quase toda a área estudada tinha prata. Esse resultado induz a pensar que o filme de prata depositado nos tecidos não tecidos foi mais homogêneo, devido a uma maior interação entre as partículas de prata, e entre o tecido e as partículas, através de um processo de difusão.

Nas figuras 4.10 e 4.11 estão representados os resultados de difração de raios-X para os tecidos de PET tratados com fluxos de 6 cm^3/min e 10 cm^3/min, respectivamente.

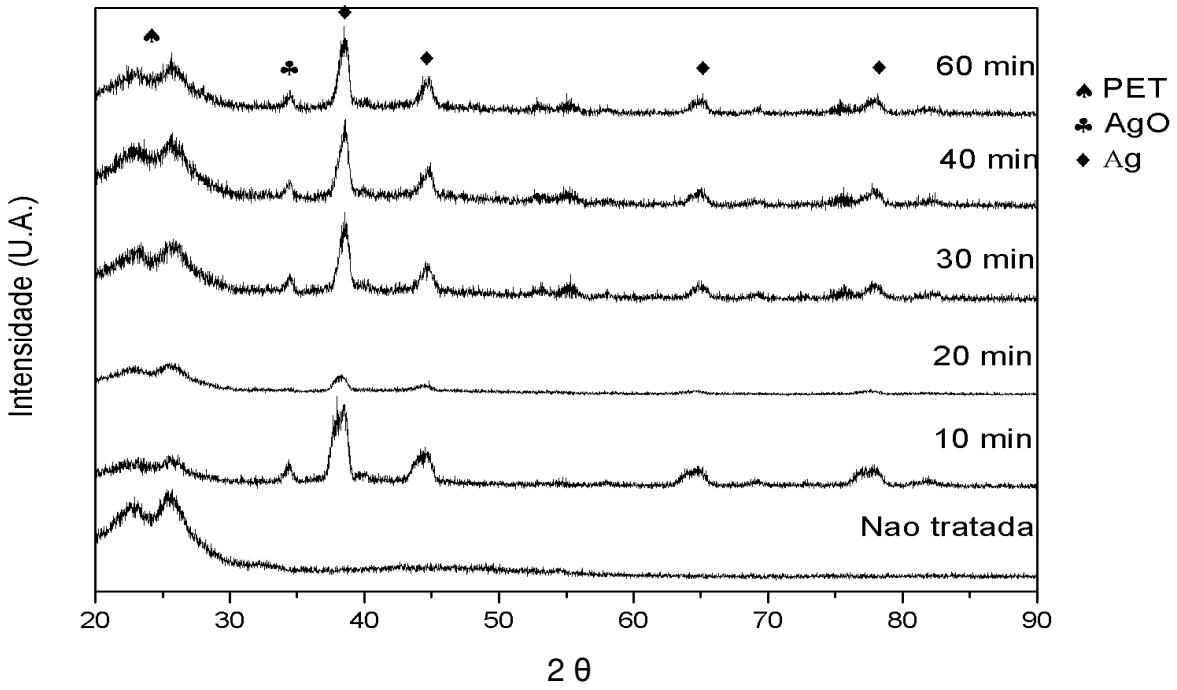


Figura 4.10– DRX de tecidos de poliester tratados por plasma com fluxo de Ar de 6 cm^3/min

Pode-se observar nas figuras 4.10 e 4.11 que a prata depositada na superfície dos tecidos encontra-se em forma de ion metálico. Existe pouco óxido de prata, garantindo, assim, a eficiência do tratamento na ação bactericida, pois, segundo KLUE, U., et al., (2000), a recombinação com óxidos acarreta a redução da eficiência do tratamento.

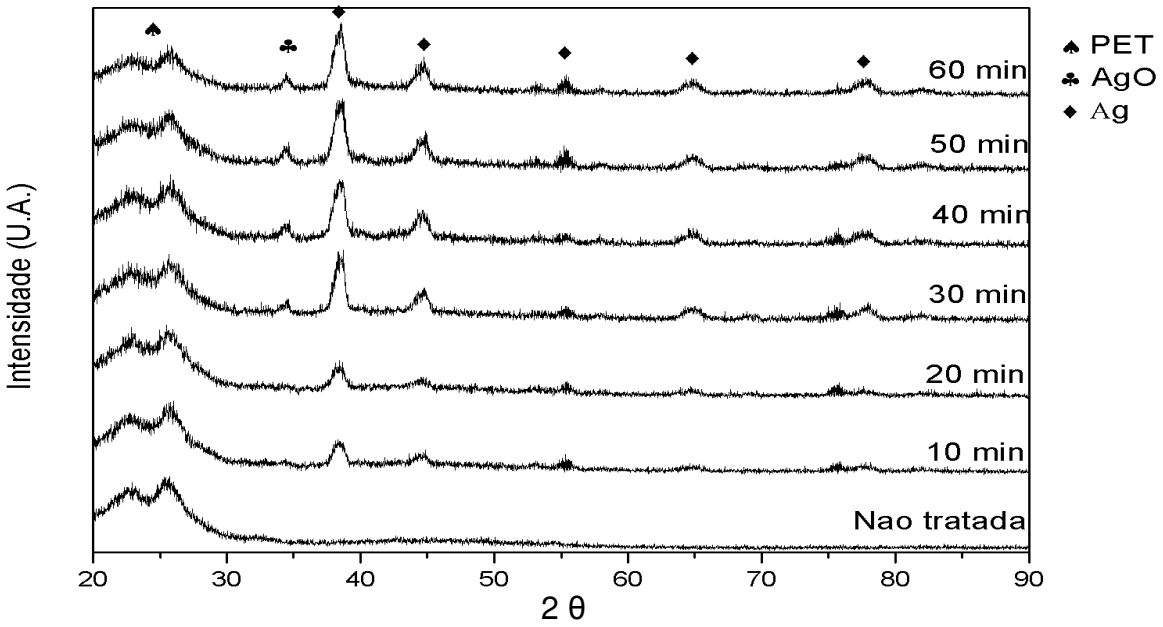


Figura 4.11 – DRX de tecidos de poliéster tratados por plasma com fluxo de Ar de 10 cm^3/min

Nas figuras 4.10 e 4.11, pode-se observar que a intensidade do pico situado em 38º, bem como a largura do mesmo, modificou-se com o aumento no tempo de tratamento. Com isso, tem-se que, com o aumento do tempo de tratamento, pode-se obter filmes de prata mais cristalinos e com uma orientação cristalográfica definida. Pois, como foi observado no ítem 4.2, com o aumento do tempo de tratamento obteve-se grãos maiores, devido a nucleação das partículas, levando a uma estrutura mais cristalina.

Existe uma exceção para a amostra tratada por 20 minutos com fluxo de 6 cm^3/min, já que não houve um aumento na intensidade do pico, mas sim uma

redução. Isso ocorreu porque o filme depositado com 20 minutos não apresenta estrutura cristalina e para esse tempo de tratamento tem-se uma mudança de fase. Ou seja, os íons de prata no tratamento para tempos superiores a 30 minutos tendem a uma orientação cristalina no plano (1 1 1). Segundo RUPARELIA, P. J., et al., (2008), esse plano é conhecido por ter alta reatividade. Este efeito observado para o tempo de tratamento de 20 minutos já havia sido discutido anteriormente no item 4.1, onde este tempo de tratamento para tecidos planos apresentou a menor componente negativa da tensão superficial, induzindo, assim, a uma menor eficiência na reatividade das partículas de prata depositadas.

Nas figuras 4.12 e 4.13 estão ilustrados os resultados da difração de raios-X, para os tecidos não tecidos tratados com fluxo de 6 e 10 cm^3/min, respectivamente. Nota-se que, diferentemente dos resultados para o tecido plano, não se tem a fase óxido da prata, e para os demais picos tem-se uma maior cristalinidade, ressaltando o pico a 38º de orientação (1 1 1). A amostra tratada com 40 minutos para o fluxo de 6 cm^3/min apresenta uma baixa cristalinidade dos picos de prata. Tal resultado deve ter sido provocado por algum erro na análise, pois nenhum outro dado anterior a este leva a crer em baixa quantidade de prata para esse tempo de tratamento. Como a curva apresenta um nível de ruído alto, acredita-se em possível interferência externa na realização da análise.

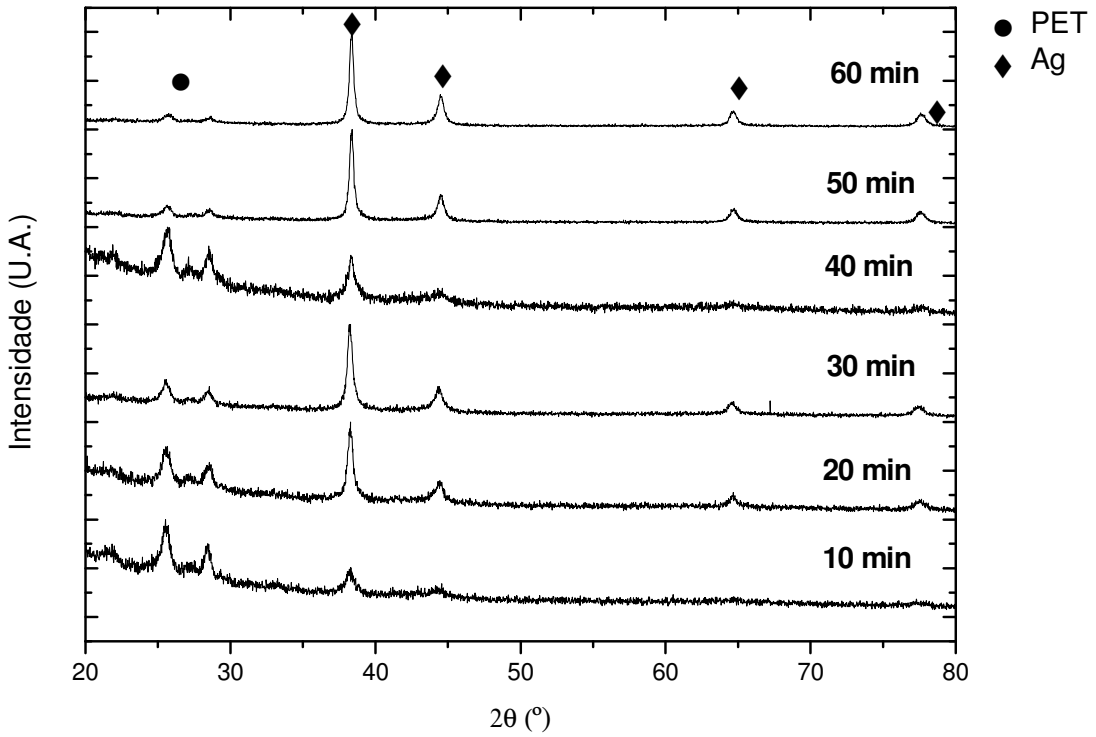


Figura 4.12 – DRX de tecidos não tecidos de poliéster tratados por plasma com fluxo de Ar de 6 cm^3/min

Como citado na discussão sobre os resultados de EDX, nota-se que para tempos de tratamentos maiores, realmente, no caso dos tecidos não tecidos, tem-se maior deposição de prata. Para o tratamento de 60 minutos a incidência dos raios-X não conseguiu extrair informações da matéria prima das fibras, uma vez que o pico característico do PET praticamente não apareceu para esse tempo de tratamento.

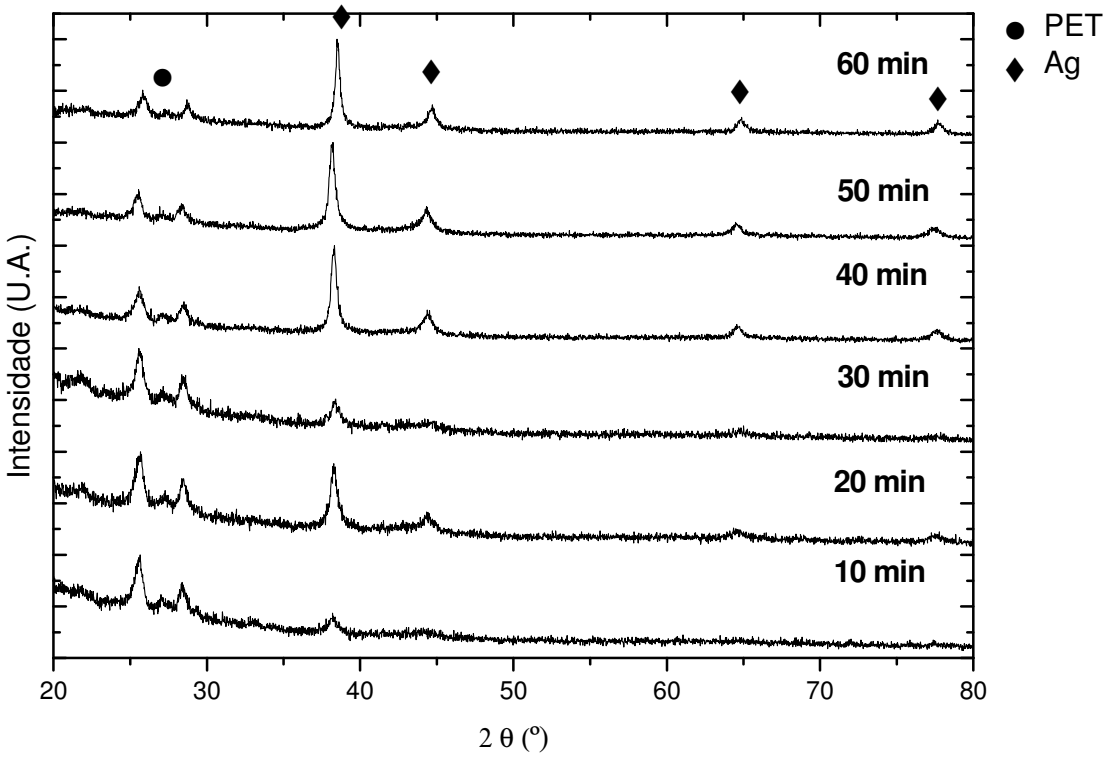


Figura 4.13 – DRX de tecidos não tecidos de poliéster tratados por plasma com fluxo de Ar de 10 cm^3/min

4.4 - Efeito antibacteriano das amostras tratadas

Depois que os tecidos foram revestidos com prata, estes foram colocados em contato com as bactérias *E. coli* e *S. aureus* para observar se a superfícies produzidas neste trabalho possuíam propriedades antibacterianas. Na figura 4.14 encontram-se fotos de algumas amostras e seus respectivos halos.

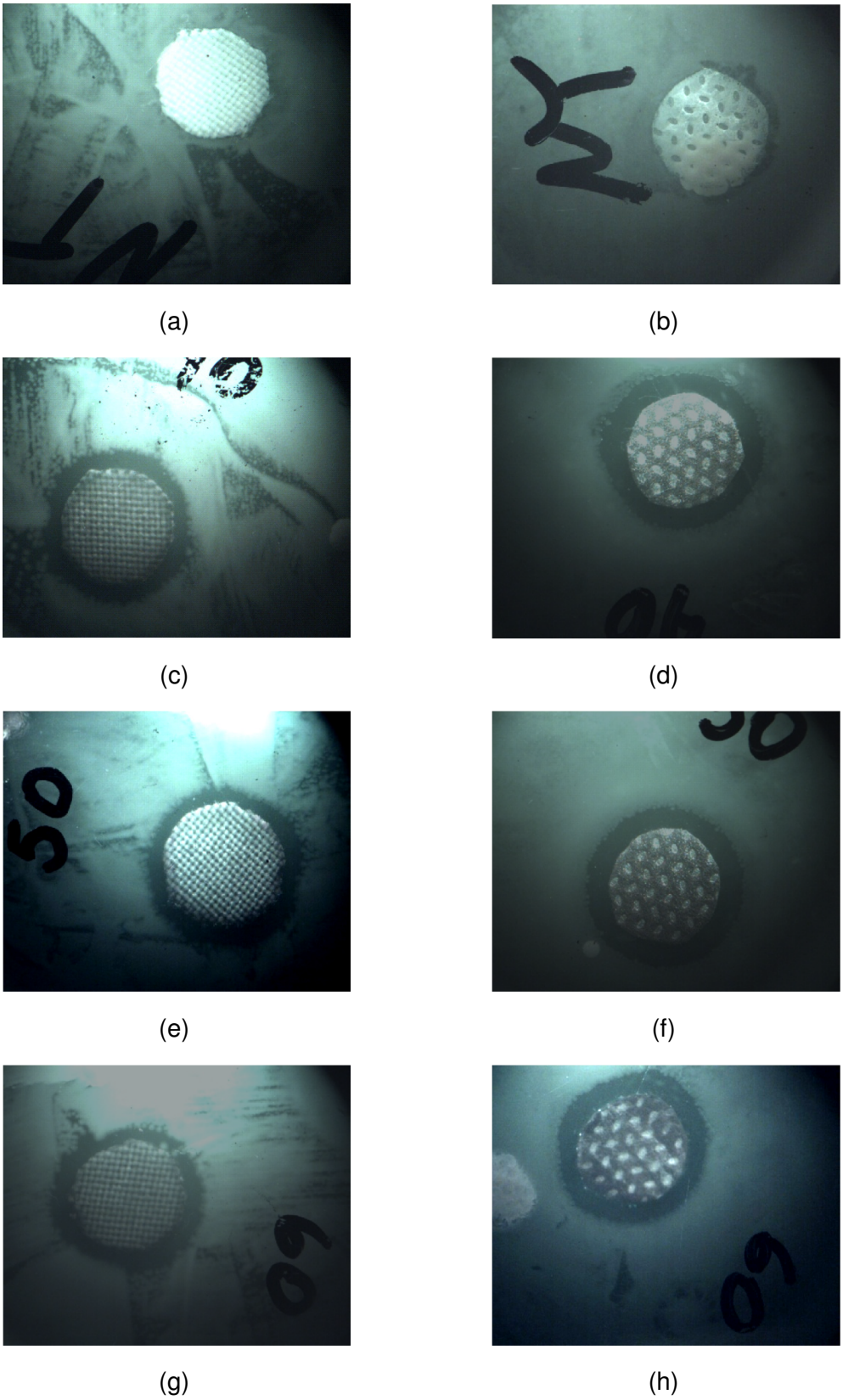


Figura 4.14 – Formação de halos de inibição das amostras de tecido plano e TNT revestidas com fluxo de 10 sccm. (a) tecido plano 100% PET não tratado. (b) TNT não tratado. (c) tecido plano - 40 minutos. (d) TNT - 40 minutos. (e) tecido plano – 50 minutos. (f) TNT – 50 minutos. (g) tecido plano – 60 minutos. (h) TNT – 60 minutos.

Analisando a figura 4.14, pode-se observar que todas as amostras recobertas com filme de prata, tanto para o tecido plano quanto para o TNT, apresentaram a formação do halo. Este halo formado em volta das amostras significa dizer que o tratamento foi eficaz, pois houve repelência das bactérias pela superfície e, consequentemente, não houve crescimento bacteriano. Sendo assim, as bactérias não precisaram entrar em contato com a superfície do tecido para que houvesse a morte das mesmas. Esses resultados demonstram que houve difusão da prata no ágar e, portanto, o não desenvolvimento da bactéria.

Na tabela 4.4, encontram-se os valores dos comprimentos dos halos para as amostras tratadas com fluxo de 6 e 10 cm^3/min, que foram colocadas em contato com a bactéria *E. coli*. Pode-se observar que as amostras, que foram tratadas com 10 cm^3/min, apresentaram maiores valores de halos, pois, como discutido anteriormente, estas amostras possuem uma maior quantidade de prata sobre a sua superfície, com isso, propiciam uma maior repelência das bactérias.

Já para o fluxo de 6 cm^3/min, observa-se que o tecidos planos de PET apresentaram uma maior repelência às bactérias. E este fato pode ser explicado pela difusão das partículas de prata, que estavam depositadas sobre as fibras, para o meio bacteriano, formando as zonas de inibição. Já para as amostras de TNT, como discutido anteriormente, o filme de prata é formado por partículas menores do que no caso do tecido plano. Isso faz com que essas partículas se difundam nas fibras e permaneçam ligadas a estas durante a imersão no meio bacteriano, portanto não houve, para o TNT, a difusão da prata no Agar.

Tabela 4.4 – Comprimento do halo de inibição dos tecidos tratados com fluxo de 6 e 10 cm^3/min, testados para a bactéria *E. coli*

Fluxo 10 cm^3/min			**Fluxo 6 cm^3/min**		
Material	**Condição (min)**	**Comprimento do halo (mm)**	**Material**	**Condição (min)**	**Comprimento do halo (mm)**
TNT	Não tratada	0	TNT	Não tratada	0
	10	0		10	0
	20	0,48		20	0
	30	0		30	0
	40	2,41		40	0
	50	1,38		50	0,5
	60	1,88		60	0
TECIDO PLANO	Não tratada	0	TECIDO PLANO	Não tratada	0
	10	0		10	0
	20	0		20	0,27
	30	0		30	0,15
	40	1,15		40	0,14
	50	0,89		50	0,11
	60	1,29		60	0,05

Para o TNT, tratado com fluxo de 10 cm^3/min, tem-se os maiores valores de halos de inibição bacteriana. Isso se deve a uma maior quantidade de prata na superfície e, portanto, maior difusão no meio bacteriano.

Na tabela 4.5, encontram-se os valores de halos para as amostras tratadas com fluxo de 6 e 10 cm^3/min, que foram colocadas em contato com a bactéria *S. aureus.* Pode-se observar que a interação para todos os tratamentos apresentaram resultados melhores do que os resultados da *E.coli.*

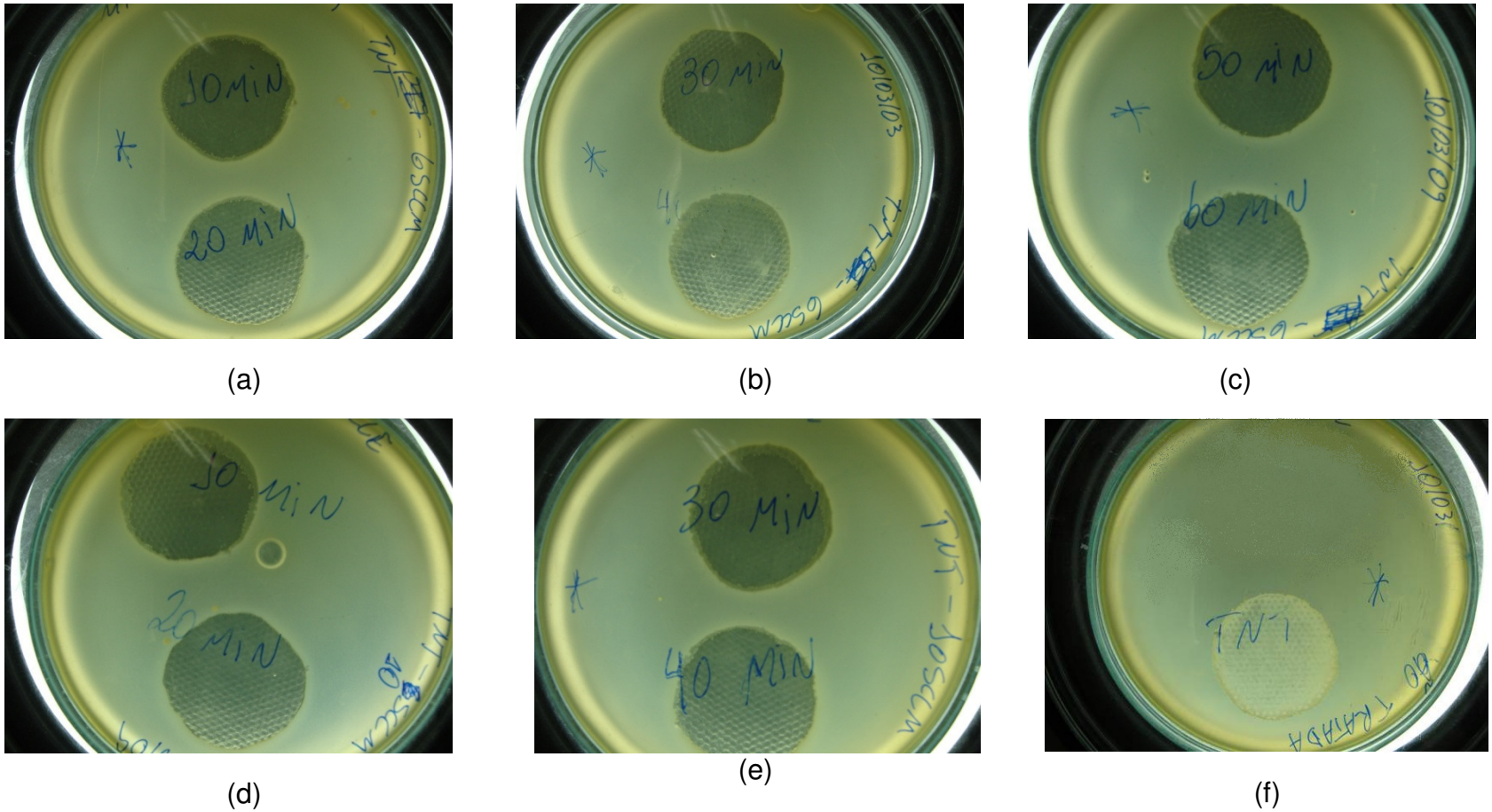
Tabela 4.5 – Valor do comprimento do halo de inibição dos tecidos tratados com fluxo de 6 e 10 cm^3/min, testados para a bactéria *S. aureus*

Fluxo 10 cm^3/min			**Fluxo 6 cm^3/min**		
Material	**Condição (min)**	**Comprimento do halo (mm)**	**Material**	**Condição (min)**	**Comprimento do halo (mm)**
TNT	Não tratada	0	TNT	Não tratada	0
	10	0,8		10	1,33
	20	1,23		20	0,68
	30	0,25		30	0,44
	40	1,75		40	0,57
	50	1,1		50	0,5
	60	1,18		60	0,18
TECIDO PLANO	Não tratada	0	TECIDO PLANO	Não tratada	0
	10	0,91		10	0,5
	20	0,35		20	0,9
	30	0,29		30	0,68
	40	0,62		40	0,62
	50	0,58		50	0,2
	60	0,72		60	1,28

Analisando a tabela 4.5, observa-se que todos os tratamentos a plasma geraram uma superfície apta a repelir bactérias, quando se trata da *S. aureus*, pois, de uma maneira geral, todos apresentaram halo de inibição bacteriana. Tal resultado vem a corroborar o resultado de tensão superficial, que mostrou que para todas as amostras tratadas, formou-se uma superfície doadora de elétrons, e como a bactéria também é doadora de elétrons, ocorreu repelência eletrostática entre a bactéria e os tecidos recobertos por prata.

Na figura 4.15 têm-se fotos das placas de Petri, onde foram realizadas os testes de proliferação bacteriana dos tecidos não tecidos, quando se utilizam *S. aureus*, pode-se observar que todas as amostras tratadas, quando foram retiradas das placas de Petri, não apresentaram crescimento bacteriano sob a sua superfície, pois não houve formação de nenhuma colônia. No local onde houve o contato da bactéria com o tecido revestido com prata, vê-se um circulo transparente. Em algumas das amostras, não se observou a formação de halos de inibição, mas não significa dizer que o tratamento não é eficaz. De acordo com a norma, ISO 20645, se não houver zona de inibição e ao mesmo tempo não houver crescimento bacteriano sob as amostras, se considera que o resultado foi positivo, ou seja, que o tratamento foi eficaz. A eficácia desse tratamento se deve ao fato, como mencionado no item de revisão bibliográfica deste trabalho, de que o ion prata é um agente bactericida. Por isso, as bactérias estudadas neste trabalho, ao entrarem em contato com o tecido contendo este ion não se proliferam.

Também, pode-se observar que para as amostras não tratadas, não houve a formação da zona de inibição, e ainda ocorreu a formação de colônias bacterianas sob as mesmas, mostrando que não apresentam atividade bactericida.



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Figura 4.15 – Efeito antibacteriano das amostras de tecido TNT revestidos por plasma com fluxo de 6 e 10 cm^3/min. (a) fluxo 6 cm^3/min –10 e 20 minutos. (b) fluxo 6 cm^3/min –30 e 40 minutos. (c) fluxo 6 cm^3/min –50 e 60 minutos. (d) fluxo 10 cm^3/min –10 e 20 minutos (e) fluxo 10 cm^3/min –30 e 40 minutos. (f) não tratada.

Um fato interessante de se comentar é que todas as amostras, tanto as do tecido plano como o TNT, não foram esterilizadas para entrar em contato com a bactéria, e observou-se que não houve formação de fungos e nem de outras bactérias. Esse resultado é muito bom, pois mostra que o revestimento de prata através da técnica de cátodo oco é eficaz até contra outros microorganismos.

Capítulo 5

Conclusões

- A técnica do plasma se mostrou eficaz para o propósito desse trabalho, pois todas as superfícies passaram a ter caráter bactericida e não houve a formação de resíduos tóxicos durante o tratamento desses materiais como acontece com os métodos utilizados na indústria do acabamento têxtil.
- A técnica do cátodo oco é mais efetiva em relação às técnicas hoje utilizadas no acabamento têxtil, pois não se utiliza água para que os tecidos venham a adquirir o caráter bactericida. Portanto, não haverá o desperdício da água, bem como a não poluição de rios e lençóis freáticos.
- Com a técnica do plasma de cátodo oco, consegue-se ter um maior controle no processo de acabamento, em relação as demais técnicas utilizadas na indústria têxtil.
- Todas as superfícies dos tecidos tratados passaram a ter caráter negativo após a deposição de filme de prata, portanto tornaram-se repelentes de bactérias, uma vez que as bactérias também têm caráter negativo.
- A deposição de filme de prata por plasma de catodo oco em tecidos e não tecidos conferiram a esses materiais propriedades antibacterianas, principalmente para as amostras que estiveram em contato com as bactérias *Staphylococcus aureus,* pois todas tiveram a formação de halo. Já para os tecidos que entraram em contato com a *Escherichia coli*, observou-se que nem todas as superfícies tiveram a formação de halo.

Capítulo 6

Sugestões de Trabalhos Futuros

Sugestões de trabalhos futuros

- Estudar os efeitos antibacterianos dos tecidos recobertos com prata após sucessivas lavagens domésticas e industriais.
- Analisar se essa técnica de deposição de prata também é viável para outros microorganismos.
- Utilizar a técnica do magnetron sputterring para deposição do filme de prata e comparar os resultados com a técnica do cátodo oco.
- Estudar os efeitos antibacterianos em tecidos de PET utilizando a deposição de outros agentes antimicrobianos.
- Avaliar se a deposição de prata através da técnica de cátodo oco também é eficaz para materiais têxteis naturais.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

Referencias bibliográficas

ABSOLOM, D. R., et al. Surface Thermodynamics of Bacterial Adhesion. **Applied and Environmental Microbiology**, V. 46, p. 90 – 97, 1983.

ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surface: Fourth Edition.** New York: Ed. Wiley – Interscience, 1982.

AHMED, N. A. G., Ion Plating Technology. New york, Willey 1987 p. 171

ALMEIDA, E. O. **Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco de cátodo oco.** Nata. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008.

ALVES JR., C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: Ed. UFRN, 2001.

AMISTOV I. O Universo da Ciência, Editora Presença, Vol 3, Cap 14, p213-215, 1987

ARAÚJO, F. O. **Dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco.** Natal. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2006.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M., **Manual de Engenharia Têxtil.** Portugal (Lisboa): Fundação Calouste Gulbenkian, 1984. p. 694.
BARANKOVA, H.; BARDOS, L. Hollow cathode plasma sources for large area surface treatment. **Surface and Coatings Technology**, V. 146-147, p. 486-490, (2001).

BOGAERTS, A., et al. Gas Discharge Plasma and Their Applications. **Spectrochimica Acta: Part B.** v. 57, p. 609 – 658, 2002.

BORKOW, G.; GABBAY J. Biocidal textiles can help fight nosocomial infections. **Med. Hypotheses**, V. 70, p. 990 – 994, 2007.

CANAL, C., et al. Studies on Antibacterial Dressings Obtained by Fluorrinated Post-discharge Plasma. **International Journal of Pharmaceutics**, V. 367, p. 155 – 161, 2009.

CHADEAU et al. Anti-listeria Innocua Activity of Silver Functionalised Textile Prepared with Plasma Technology. **Food control**, V. 21, p. 505 – 512, 2010.

CHEN, X.; SCHLUESENER, H. J. Nanosilver: a product in medical application. **Toxicology letters,** V.176, p. 1 – 12, 2008.

CLEMENT, J. L.; JARRET, P. S. Antibacterial Silver. **Metal Bases Drugs**, V.1, p. 467 – 482, 1994.

CORONEL et al. Infection et contamination bacterienne de l`environment dês patients : lês draps. **Reanimation,** V.10, p. 43 – 44, 2001.

D'AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers**. London: Ed. Academic Press, INC. 1990.

DENES, F. S.; MANOLACHE, S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science**. Progress Polymer Science**, v. 29, p. 815–885, 2004.

DOWLING, D. P., et al. Anti-bacterial Silver Coatings Exhibiting Enhanced Activity Through the Addition of Platinum. **Surface & Coatings Technology**, V. 163-164, p. 637 – 640, 2003.

DRNOVSKÁ, H., et al. Surface Properties of Polyethylene After Low Temperature Plasma Treatment. **Colloid polymer science**, v. 281, p. 1025 – 1033, 2003.

DUBAS, S. T.; KUMLANGDUDSANA, P.; POTIYARAJ, P. Layer-by-layer Deposition of Antimicrobial Silver Nanoparticles on Textile Fibers. **Colloids and Surfaces A**, V. 289, p. 105 – 109, 2006.

FEDOROVA, S. S., et al. Electrophysical Properties of a Poly(ethylene terephthalate) Film Modified in a Cyclohexane Plasma. **High Energy Chemistry**, V. 38, p. 415–419, 2004.

FENG, Q. L., et al. A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Biomedic Materials Research Part A**, V. 52, p. 662 – 668, 2000.

Fiala, L.C. Pitchford, J.P. Boeuf, Two-dimensional hybrid model of low-pressure glow discharges, Phys.Rev. E 49 (1994) 5607–5622.

FOWKES, F. M. Additivity of Intermolecular Forces at Interfaces. I. Determinations of the Contribution to Surface and Interfacial Tensions of Dispersion Forces in Various Liquids. **Journal Physics Chemistry,** v. 66, p. 1863 – 1866, 1962.

GABBAY, J., et al. Cooper Oxide Impregnated Textiles with Potent Biocidal Activities. **Journal of Industrial Textiles**, V. 35, p. 323 – 335, 2006.

GAO, Y.; CRANSTON, R. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. **Textile Research Journal**, V. 78, p. 60 – 72, 2008.

GORENSEK, M., et al. Functionalization of PET Fabrics by Corona and Nano Silver. **Textile Research Journal**, V. 0, p. 1 – 10, 2009.

GORENSEK, M.; RECELJ, P. Nanosilver Functionalized Cotton Fabric. **Textile Research Journal**, V. 77, p. 138 – 141, 2007.

GREENE, V. W.; BOND, R.G.; MICHAELSEN, G. S. Air handling systems must be planned to reduce the spread of infection. **Mod** Hospital, V. 95, p. 136–44, 1960.

HEGEMANN, D.; HOSSAIN, M. M.; BALAZS, D. J. Nanostructured Plasma Coatings to obtain Multifunctional Textile Surfaces. **Progress in Organic Coatings**, V. 58, p. 237 – 240, 2007.

HSIEH, Y. L.; MERRY, J. The adherence of *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus Epidermis* and *Escherichia coli* on Cotton, Polyester and their blends. **Journal of Applied Bacteriology**, V. 60, p. 535 – 544, 1986.

HUANG, R., et al. Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* Survival on Hospital Fomites. **Infection Control and Hospital Epidemiology**, V. 27, p. 1267 – 1269, 2006.

HUANG, W.; LEONAS, K. K. Evaluating a One-Bath Process for Imparting Antimicrobial Activity and Repellency to Nonwoven Surgical Gown Fabrics. **Textile Research Journal**, V. 70, p. 774 – 782, 2000.

HUDIS, M. Sdudy of ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v.44, p. 1489-96, 1973.

HUDIS, M.; **Sdudy of ion-nitriding**, Journal of **Applied Physics**, v.44, n.4, p. 1489-96, 1973.

ILIC, V. et al. The influence of silver contento n antimicrobial activity and color of cotton fabrics functionalized with Ag nanoparticles. **Carbohydrate polymers,** V.78, p. 564 – 569, 2009.

JANOSI, S., KOLOZSVARY, Z., HIS, A., Metal Science and Heat Treatment, **46** (2004), 310.

JANOSI, S.; KOLOZSVARY, Z.; HIS, A., Metal **Science and Heat Treatment**, V. 4, p. 310, 2004

JEONG, S. H.; YEO, S. Y.; YI, S. C. The Effect of Filler Particle Size on the Antibacterial Properties of Compounded Polymer/Silver Fibers. **Journal of Materials Science**, V. 40, p. 5407 – 5411, 2005.

JIANG, H. Q. Plasma-enhanced Deposition Fo Silver Nanoparticles Onto Polymer and Metal Surfaces for the Generation of Antimicrobial Characteristics. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 93, p. 1411 – 1422, 2004.

JULIA, M. R., et al. The Use of Chitosan on Hydrogen Peroxide Pretreated Wool. **Textile Chemist and Colourist**, V. 30, p. 78 – 83, 1998.

JUNG, W. K. et al. Antibacterial Activity and Mechanism of Action of the Silver Ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. **Applied and Environmental Microbiology,** V.74, p. 2171 – 2178, 2008.

JÚNIOR, S. V. C. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Ed. Artliber., 2002.

KAMINSKA, A.; KACZMAREK, H.; KOWALONEC, J. The Influence of Side Groups and Polarity of Polymers on the Kind and Effectiveness of Their Surface Modification by Air Plasma Action. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1915 - 1919, 2002.

KAYLON, B. D.; OLGUN, U. Antibacterial Efficacy on Triclosan.incorporated Polymers. **American Journal Infection**, V. 29, p. 124 – 125, 2001.

KAZEMEINI, M. H., BEREZIN, A. A.; FUKUHARA, N.; **Thin Solid Films**, V. 372, p. 70, 2000.

KIM, Y. H.; SUN, G. Durable Antimicrobial Finishing of Nylon Fabrics with Acid Dyes and a Quaternary Ammonium Salt. **Textile Research Journal**, V. 71, p. 318 – 323, 2001.

KLUEH, U. et al. Efficacy of Silver-Coated Fabric to Prevent Bacterial Colonization and Subsequent Device-Based Biofilm Formation. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials,** V. 53, p. 621-631, 2000.

KOSTIC, M., et al. Antimicrobial Textile Prepared by Silver Deposition on Dielectric Barrier Discharge Treated Cotton/Polyester Fabric. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, V. 14, p. 219 – 221, 2008.

KRAMER, A.; SCHWEBKE, I.; KAMPF, G. How Long Do Nosocomial Pathogens Persist on Inanimate Surfaces? A Systematic Review. **BMC Infectious Diseases**, V. 6, p. 1 – 8, 2006.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contacte Angle Interpretation in Terms of Solid Surface Tension. **Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 161, p. 31 – 48, 2000.

LEE, H. J.; JEONG, S. H. Bacteriostasis and Skin Innoxiousness of Nanosize Silver Colloids on Textile Fabrics. **Textile Research Journal**, V. 75, p. 551 – 556, 2005.

LEE, H. J.; JEONG, S. H. Bacteriostasis of Nanosized Colloidal Silver on Polyester Nonwovens. **Textile Research Journal**, V. 74, p. 442 – 447, 2004.

LEE, H. J.; YEO, S. Y.; JEONG, S. H. Antibacterial Effect of Nanosized Silver Colloidal Solution on Textile Fabrics. **Journal of Materials Science,** V. 38, p. 2199 – 2204, 2003.

LEE, H. Y. et al. A Pratical Procedure for Producing Silver Nanocoated Fabric and its Antibacterial Evaluation for Biomedical Applications. **Chemistry Commun,** V. 28, p. 2959 – 2961, 2007.

LI, J. X. et al. The influence of polyethylene terephthalate surfaces modified by silver ion implantation on bacterial adhesion behavior. **Surface & Coatings Technology,** V. 201, p. 8155 – 8159, 2007.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and materials processing.** New York, Ed. Wiley, 1994.

LYNCH, J. B. et al. Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polyethylene Via a Pulse Dielectric Barrier Discharge: Comparison Using Various Gas Compositions Versus Corona Discharge in Air. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 319 – 331, 1999.

MAC LEAN II, R. D. **Stainrepellent-antimicrobial textiles via atmospheric plasma finishes**. North Carolina. Tese (Mestrado em Engenharia Têxtil). North Carolina State University. 2007.

MONTEIRO et al. The Growing Importance of Materials that Prevet Microbial Adhesion: Antimicrobial Effect of Medical Devices Containing Silver. **International Journal Antimicrobial Agents,** V. 34, p. 103 -110, 2009.

MURAKAMI, T.; KURODA, S. I.; OSAWA, Z. Dynamics of Polymeric Solid Surfaces Treated with Oxygen Plasma: Effect of Aging Media After Plasma Treatment. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 207, p. 37 – 44, 1998.

Nanoestruturados. **Dissertação de Mestrado**. Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas Rio deJaneiro, dezembro de 2002.

NEELY, A. N.; MALEY, M.P. Survival on Enterococci and Staphylococci on Hospital Fabrics and Plastic. **Journal of Clinical Microbiology**, V. 38, p. 724 – 726, 2000.

NETO, P. P. A. **Fibras Têxteis - VOLUME 1.** Rio de Janeiro: Ed. Senai-Cetiqt, 1996.

NICHOLSON, D. R. **Introduction to Plasma Theory**. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 1983. p. 265.

Nicholson, D. R. **Introduction to plasma theory.** United States of America: Ed. John Wiley & Sons, 1983;

OKURA, M. H.; RENDE, J. C. Microbiologia: roteiros de aulas práticas. Ed. Novo Conceito. Ribeirão Preto, SP: Tecmedd, 2008.

OSS, C.J. V.; GOOD, R.J.; CHAUDHURY, M.K., Journal **Colloids International Science,** V.111, p. 378, 1986.

PAL, S.; TAK, Y. K,; SONG, J. M. Does Antibacterial Activity of Silver Nanoparticle Dependo n Shape of Nanoparticle? A study on Gram-.negative *E.coli*. **Applied Environmental Microbiology**, V.73, p.1712 – 1720, 2007.

PANACEK, A. et al. Silver Colloid Nanoparticles: synthesis, characterization, and their activity. **Journal of physics and chemistry B**, V. 73, p. 1712 – 1720, 2007.

PERCIVAL, S.L.; BOWLER, P.G.; RUSSELL, D. Bacterial Resistence to Silver in Wound Care. **Journal of Hospital Infection**, V. 60, p. 1 – 7, 2005.

POLLINI, M., et al. Characterization of Antibacterial silver coated yarns. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, V. 20, p. 2361 – 2366, 2009.

RAMACHANDRAN, T.; RAJENDRAKUMAR, K.; RAJENDRAN, R. **Antimicrobial** Textiles – na Overview. **IE (I) Journal**, V. 84, p. 42 – 46, 2004.

RICCARDI, C., et al. Surface Modification of Poly(Ethylene Terephtalate) Fibers Induced by Radio Frequency Air Plasma Treatment. **Applied Surface Science**, V. 211, p. 386 – 397.

RUPARELIA, J, P., et al. Strain Specificity in Antimicrobial Activity of Silver and Copper Nanoparticles. **Acta Biomaterialia**, V. 4, p. 707 – 716, 2008.

SANT, S. B.; GILL, K. S.; BURREL, R.E. Nanostructured, Dissolution and Morphology Characteristics of Microcidal Silver Films Deposited by Magnetron Sputtering. **Acta Biomaterialia**, V. 3, p. 341 – 350, 2007.

SCHOLZ, J. et al., Investigations on Fabrics Coated with Precious Metals using Magnetron Sputter Technique with Regard to Their Anti-Microbial Properties. **Surface & Coatings Technology**, V. 192, p. 252 – 256, 2005.

SHAO, W.; ZHAO, Q. Influence of Reducers on Nanostructure and Surface Energy of Silver Coatings and Bacterial Adhesion. **Surface & Coatings Technology**, V. 204, p. 1288 – 1294, 2010.

SHARMA, P.K.; HANUMANTHA RAO, K. Analysis of Different Approaches for Evaluation of Surface Energy of Microbial Cells by Contact Angle Goniometry. **Advances of Colloid International Science,** V. 98, p.341 – 463, 2002.

SONDI, I.; SONDI, B. S. Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: a Case Study on *E.coli* as a Model for Gram-negative Bacteria. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 275, p. 177 – 182, 2004

SPERANZA, G., et al. Role of Chemical Interactions in Bacterial Adhesion to Polymer Surfaces. **Biomaterials,** V. 25, p.2029 – 2037, 2004.

TEMMERMAN, E., et al. Surface Modification with a Remote Atmospheric Pressure Plasma: dc Glow Discharge and Surface Streamer Regime. **Journal Physics D: applied Physics**, v. 38, p. 505 – 509, 2005.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia.** 8 ed. Porto Alegre: artmed, 2008, 894.

VIEIRA, R. **Estudo da eficiência e durabilidade de diversos métodos de fixação de produtos antimicrobianos em fibras celulósicas**. Braga. Tese (Mestrado em Química Têxtil). Universidade do Minho. 2006.

VIRK, R. K., et al. Plasma and Antimicrobial Treatment of Nonwovens Fabrics for Surgical Gowns. **Textile Research Journal**, V. 74, p. 1073 – 1079, 2004.

WANG, H., et al. Antibacterial Properties of PLA Nonwoven Medical Dressings Coated with Nanostructured Silver. **Fibers and Polymers**, V. 2008, p. 556 – 560, 2008.

WANG, J. et al. The Effects of Amorphous Carbon Films Deposited on Polyethylene Terephthalate on Bacterial Adhesion. **Biomaterials**, V.25, p. 3163 – 3170, 2004.

WANG, J., et al. Antibacterial activity of silver surface modified polyethylene terephathalate by filtered cathodic vacuum arc method. **Surface & Coatings Technology**, V. 201, p. 6893 – 6896, 2007.

WANG, J., et al. Bacterial Repellence from Polyethylene Terephthalate Surface Modified by Acetylene Plasma Immersion Ion Implantaion-Deposition. **Surface & Coatings Technology**, V. 186, p. 299 – 304, 2004.

WEI et al. Comparative studies of silver nanocomposite fibers. **J. ind. Textil,** Vol. 0, p. 1 – 8, 2009.

WEI, Q.; XU, Q.; CAI, Y.; WANG, Y. Evaluation of Interfacial Bonding Between Fibrous Substrate and Sptter Coated Copper. **Surface & Coatings Technology**, V. 202, p. 4673 – 4680, 2008.

YANG, C. Y. et al. A novel anti silver nanoparticle bactéria. **Nanotechnology,** V. p. 887 – 890, 2008.

YANG, C. Y.; HSIN, Y.; KAO; HUANG, T. Y. A Novel Anti Silver Nanoparticle Bacteria . **Nanotechnology, 2008**. p. 887 – 890. ISBN, 978-1-4244-2103-9.

YIP, J.; JIANG, S.; WONG, C. Characterization of Metallic Textiles Deposited by Magnetron Sputtering and Tradicional Metallic Treatments. **Surface & Coatings Technology**, V. 204, p. 380 – 385, 2009.

YURANOVA, T., et al. Performance and characterization of Ag-cotton and Ag/TiO_2 loaded textiles during the abatement of e.coli. **Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** V. 181, p. 363 – 369, 2006.

ZGONDEK, E. M., et al. Antibacterial Properties of Silver-Finished Textiles. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, V.16, p. 101 – 107, 2008.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo