MAURIZIO ANDRÉ BIZZO

Estudo de elementos filtrantes porosos de polietileno contendo
nanopartículas de prata

SÃO PAULO

2016

MAURIZIO ANDRÉ BIZZO

**Estudo de elementos filtrantes porosos de polietileno contendo
nanopartículas de prata**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Prof^a. Dra. Wang Shu Hui

SÃO PAULO

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 03 de julho de 2016.

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Bizzo, Maurizio André

Estudo de elementos filtrantes porosos de polietileno contendo nanopartículas de prata / M. A. Bizzo -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

58 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Polietileno 2.Nanopartículas de prata 3.Filtros I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu pai, Dario Bizzo, por ter me passado esta paixão pelos polímeros e posteriormente pela área da filtração. Seus conselhos, debates e questões sempre me motivaram e inspiraram na conclusão deste trabalho. Também agradeço à minha mãe por sempre se preocupar comigo e me receber com tamanho amor e dedicação, mesmo nos dias mais estressantes.

Agradeço a toda minha família pelo enorme apoio e preocupação, em especial à minha irmã Mirella que foi quem garantiu que eu conseguisse terminar algumas análises em tempo!

Agradeço especialmente à minha esposa, Marina Fiore, que foi a minha estrela guia durante todo o trabalho, me dando luz e me mostrando o caminho certo, mesmo nas noites mais escuras, e me ajudou e em todos os aspectos, além de me acompanhar através de todas as adversidades.

Também sou enormemente agradecido à professora Dra. Wang Shu Hui, por ter aceitado enfrentar este desafio de me orientar, por toda a paciência e cautela que teve comigo durante o desenvolvimento do trabalho. Eu perdi as contas de quantas vezes cheguei a uma reunião com a cabeça baixa, descrente e dizendo que não iria dar tempo ou que não iria conseguir e ela me mostrava que não adiantava lamentar, que eu precisava correr atrás do tempo perdido e me dava o empurrão que eu precisava pra continuar tentando. A ideia deste projeto surgiu ao estudar um artigo da professora, e foi um sonho ter a honra de ser orientado pela senhora.

Durante esta dissertação conheci muitas pessoas na Escola Politécnica e agradeço a todos que me ajudaram de alguma forma. A todos os meus colegas do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas deixo meu obrigado, mas serei eternamente grato a uma pessoa, que sempre me foi muito prestativo, um amigo e que tanto me ensinou, Satoru Yoshida, muito obrigado.

Sou muito grato à Pneumotronic Ind. e Com. Ltda por toda a ajuda e ensinamento transmitidas durante todo o trabalho, além da disponibilização dos equipamentos e matérias primas utilizadas no trabalho.

Agradeço aos docentes e funcionários do PMT-USP por toda a ajuda prestada.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Não reze por uma vida fácil,
reze para ter forças para vencer
uma vida difícil.

Bruce Lee

RESUMO

A produção de elementos filtrantes para água a partir de polímeros é bastante difundida no mercado, mas possui uma característica indesejada: nem sempre são eficientes e capazes de reter ou eliminar microorganismos presentes. O presente trabalho propõe-se a produzir filtros com propriedade biocida compostos por nanocompósitos de polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM), modificados com surfactante não iônico e nanopartículas de prata, sendo os polímeros responsáveis pela estrutura porosa uniforme dos filtros e as nanopartículas de prata incorporadas nos elementos filtrantes pela ação biocida. Os polímeros particulados foram classificados por peneiramento e apresentaram duas curvas granulométricas distintas de 150 a 200 μ m e de 300 a 400 μ m, sendo posteriormente utilizados para a sinterização dos elementos filtrantes. As nanopartículas de prata foram incorporadas aos elementos filtrantes, obtendo-se corpos de prova que foram caracterizados através do uso das técnicas de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microanálise por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia. Foram também realizadas avaliações dos elementos filtrantes através de ensaios de ação biocida, vazão e taxa de filtração e presença de extraíveis. Os resultados obtidos indicaram a formação do nanocompósito e diferentes propriedades foram observadas para os elementos filtrantes em função da porosidade alcançada.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Prata. PEUAMM. Elementos filtrantes.

ABSTRACT

The production of polymer based filter elements for water is widespread in the market but has an undesirable characteristic: they are not always efficient and capable of retaining or eliminating microorganisms. This paper proposes the production of filters with biocidal activity, composed by nanocomposites of ultra high molar mass polyethylene (UHMMPE), modified by non-ionic surfactant and silver nanoparticles. The polymers are responsible for the uniform porous structure of the filters and the silver nanoparticles for its biocidal action. The particulate polymers were classified by sieving and presented two distinct grain size ranges, one of 150 to 200 μ m and the other of 300 to 400 μ m. Samples were collected from the prepared filter elements and characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and microanalysis. Evaluation of the filter elements were also carried out and their biocidal activity was tested, as well as the flow and filtration rates and the presence of extractables were determined. The results indicate the formation of the nanocomposite and different properties were observed for the filter elements according to its porosity.

Keywords: Nanocomposite. Silver. Polyethylene. Filters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representando a conversão da partícula do catalisador para a partícula do polímero [8].	6
Figura 2: Esquema polimerização do gás eteno para o polietileno.	7
Figura 3: Esquema representando três tipos de polietileno.	7
Figura 4: Comparação do índice de abrasão entre diversos materiais [1].	11
Figura 5: Imagem de uma pedra bruta de prata.	15
Figura 6: Representação de dimensões[16].	16
Figura 7: Esquema demonstrando as diferentes propriedades de filtração entre micro, ultra e nanofiltração e osmose reversa [32].	20
Figura 8: Exemplo de tela metálica separando partículas através da filtração por superfície.	22
Figura 9: Representação esquemática de filtração por profundidade de elementos filtrantes porosos de grãos de PEUAMM (A) e de fibras celulósicas (B) [3].	23
Figura 10: Elementos filtrantes de água (a) e seus respectivos corpos de prova (b).	28
Figura 11: Esquema de molde utilizado para a produção dos elementos filtrantes.	29
Figura 12: Sistema utilizado para os ensaios de vazão.	32
Figura 13: Esquema da bancada de ensaio utilizada no trabalho.	33
Figura 14: Micrografias do polímero particulado da amostra MF 150, com 100 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.	36
Figura 15: Micrografias do polímero particulado da amostra MG 300, com 120 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.	37
Figura 16: Micrografias da parede interna do filtro da amostra MF 150, com 100 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.	38
Figura 17: Micrografias da parede externa do filtro da amostra MF 150, com 100 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.	38
Figura 18: Micrografias da parede interna do filtro da amostra MG 300, com 200 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.	39
Figura 19: Micrografias da parede externa do filtro da amostra MG 300, com 200 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.	40
Figura 20: Espectro de EDS das amostras puras.	41
Figura 21: Curva de raios X da solução de nanopartículas de prata.	43
Figura 22: Micrografias da parede interna do filtro da amostra NMF 150, com 300 vezes de aumento à esquerda e 2.500 vezes de aumento à direita.	45
Figura 23: Micrografias da parede externa do filtro da amostra NMF 150, com 500 vezes de aumento à esquerda e 2.500 vezes de aumento à direita.	46
Figura 24: Micrografias da parede interna do filtro da amostra NMG 300, com 120 vezes de aumento à esquerda e 10.000 vezes de aumento à direita.	46

Figura 25: Micrografias da parede externa do filtro da amostra NMG 300, com 120 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.	47
Figura 26: Espectro de EDS dos nanocompósitos.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais propriedades do PEUAMM [1,7].....	10
Tabela 2: Elementos analisados durante o ensaio de determinação de extraíveis. ...	34
Tabela 3: Tabela com os tamanhos mínimo e máximo de poros encontrados das amostras e o tamanho médio de poro.....	42
Tabela 4: Tabela de vazão e de taxa de filtração dos elementos filtrantes.	49
Tabela 5: Resultados dos ensaios físico-químicos de extraíveis.....	50
Tabela 6: Resultados dos ensaios de ação biocida.	52

SUMÁRIO

1.Objetivos e justificativas	1
1.1. Objetivos.....	1
1.2. Justificativa	1
2. Introdução	3
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1. Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM)	5
3.1.1. Histórico	5
3.1.2. Características	6
3.1.3. Propriedades	9
3.1.4. Processabilidade	12
3.1.5. Aplicações	13
3.2. Prata	14
3.2.1. Histórico	14
3.2.2. Características e propriedades.....	15
3.2.3. Nanopartículas de prata	16
3.2.4. Aplicações	18
3.3. Filtração	19
3.3.1. Filtração de superfície e filtração de profundidade.....	22
4. Materiais e métodos.....	24
4.1. Materiais utilizados	24
4.2. Equipamentos utilizados	25
4.3. Metodologia	26
4.4. Síntese de nanopartículas	27
4.5. Sinterização dos elementos filtrantes	28
4.6. Preparação dos nanocompósitos	30
5. Caracterização	31
5.1. Microscopia eletrônica de varredura	31
5.2. Difratometria de raios X	31
5.3. Testes de Vazão	32
5.4. Ensaios para melhoria da qualidade da água para consumo humano	33
5.4.1. Ensaio para determinação de extraíveis.....	34
5.4.2. Ensaio para verificação da eficiência bacteriológica	35

6. Resultados e discussão.....	36
6.1. Amostras puras.....	36
6.1.1. Polímeros particulados.....	36
6.1.2. Elementos filtrantes sinterizados.....	38
6.2. Nanopartículas de prata.....	43
6.3. Amostras dos nanocompósitos.....	45
6.4. Ensaios de taxa de filtração.....	49
6.5. Ensaios físico químicos de extraíveis.....	50
6.6. Ensaio para verificação da eficiência bacteriológica.....	52
7. Conclusões.....	54
8. Sugestões para trabalhos futuros.....	55
9. Referências bibliográficas	56

1. Objetivos e justificativas

1.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho é preparar um nanocompósito que possa ser utilizado em um processo simples de obtenção, como por exemplo a sinterização, para produzir elementos filtrantes para água com ação biocida. Muito se tem falado na ação biocida apresentada pela prata, mas pouco tem sido aplicado a esta finalidade dentro da área de filtração. Embora em grandes cidades a maioria das pessoas tenha acesso à água potável e tratada, em regiões mais afastadas a água é escassa ou imprópria. Elementos filtrantes com nanopartículas de prata poderiam amenizar os problemas nestas regiões, tanto pela ação biocida quanto pelo fato de trabalharem através da filtração de profundidade, que pode ser capaz de reter grande parte das impurezas.

Outro fator que tem recebido grande atenção é a reutilização e a coleta de águas. Muitas vezes o armazenamento destas águas pode ser comprometido por apresentar a formação de biofilme e a presença de impurezas, mesmo respeitando-se todas as normas existentes. Os elementos filtrantes podem apresentar uma solução para regiões que sofram com a escassez de água, garantindo a eliminação de microorganismos presentes durante a purificação de água destinada ao consumo humano.

1.2. Justificativa

Os filtros poliméricos são usados com sucesso na separação de partículas sólidas, mas quando leva-se em consideração os microorganismos presentes no meio à ser filtrado, são adotados sistemas mais complexos e custosos. O uso de nanopartículas de prata na filtração é interessante em um contexto tecnológico pela ação biocida sendo que na literatura não foi encontrado nenhum trabalho que empregou nanopartículas de prata em elementos filtrantes microporosos.

Embora muitas pessoas tenham acesso à água tratada, bactérias e microorganismos podem contaminar sistemas hidráulico de imóveis e comprometer até mesmo a água que será consumida. Em alguns casos, onde o armazenamento de água das casas tenha contato direto com a radiação solar e contato com o ar

atmosférico, é possível que ocorra a formação de biofilmes dentro das caixas d'água, contaminando todo o sistema hidráulico do imóvel. Não obstante, muitos cartuchos filtrantes de água, por gravidade, não apresentam nenhuma propriedade no combate contra bactérias e vírus, que neste caso, poderiam estar presentes mesmo nos centros urbanos onde há distribuição de água tratada para grande parte das pessoas.

2. Introdução

Os Polietilenos são termoplásticos da família das poliolefinas, originados a partir do gás Etileno (C_2H_4) e são caracterizados como polímeros semicristalinos por possuírem em suas estruturas tanto regiões amorfas (que não possuem uma ordenação molecular) quanto regiões cristalinas (regiões em que os átomos ou moléculas encontram-se em posições ordenadas). Os polietilenos podem ser diferenciados através das ramificações e/ou da linearidade que cada um exibe em sua cadeia polimérica. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, é possível obter classificações distintas de polietilenos, dentre eles pode-se citar:

- Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD);
- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD);
- Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD);
- Polietileno de Alta Densidade (PEAD);
- Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM).

O Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM), que também pode ser conhecido, no inglês, como Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE), possui uma cadeia essencialmente linear e este nome lhe é atribuído por causa de sua cadeia polimérica, que é muito maior do que as cadeias dos demais polietilenos, atingindo massa molar média ponderada de aproximadamente 3×10^6 g/mol. Justamente devido à sua longa cadeia, alta densidade e ausência de ramificações em sua estrutura, o PEUAMM apresenta propriedades que o destacam dos demais polímeros e o classificam como um polímero de engenharia [1].

Devido à sua longa cadeia polimérica, o PEUAMM apresenta uma alta viscosidade, dificultando seu processamento por métodos mais convencionais como injeção, sopro ou extrusão. Os métodos mais empregados para o processamento deste polímero são a moldagem por compressão, a extrusão RAM (extrusão por pistão ao invés de rosca) ou a sinterização. A sinterização do PEUAMM despertou grande interesse no setor de filtração, por ser uma área que necessita de polímeros que possam gerar peças porosas, com boa resistência, boa homogeneidade e alta resistência química [1,2].

A área de filtração tem recebido muito incentivo e atenção a partir de 2010 devido às políticas de descarte de efluentes em corpos naturais de água, e mais recentemente devido à necessidade da coleta de águas pluviais e da reutilização de água cinza (águas sem esgoto, como por exemplo, águas de lavabo, chuveiro, etc). Esta coleta de águas pluviais é um fator ecológico muito importante, principalmente em épocas de escassez, contudo, a filtração e purificação destas águas pode ser, muitas vezes, um problema. Tanto a coleta quanto o reaproveitamento de águas apresenta um outro fator importante além da necessidade de separação de partículas do fluido. Muitas vezes estas águas trazem uma forte carga orgânica repleta de microorganismos capazes de se reproduzirem, contaminarem e até inutilizarem todo o sistema [3].

Embora elementos filtrantes de PEUAMM já sejam utilizados para este tipo de aplicação, eles apresentam uma característica indesejável: nem sempre são eficientes e capazes de reter ou eliminar microorganismos presentes, e em alguns casos permitindo que microorganismos encontrem nos poros destes filtros um ambiente adequado para a sua reprodução [4].

Sendo a prata um excelente agente antimicrobiano, como será visto no item 2.2 do presente trabalho, o uso de nanopartículas deste metal tem despertado cada vez mais interesse na comunidade científica não só por esta característica, mas também por possuir diversos métodos de síntese e por ser um dos metais que possui menor toxicidade para células animais [5,6].

Embora seja difícil de serem incorporadas ao meio filtrante, as nanopartículas de prata são uma das poucas soluções para tornar este ambiente menos agradável à vida e reprodução de microorganismos. A produção de elementos filtrantes a partir de nanocompósitos de PEUAMM e nanopartículas de prata é uma alternativa muito atraente para a área de filtração de água, podendo evitar a proliferação de microorganismos no meio e prevenir a formação de biofilme em caixas d'água e recipientes de coleta de água, aumentando a vida útil dos elementos filtrantes e a eficiência do sistema de filtração.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM)

3.1.1. Histórico

As resinas de polietileno são comercializadas desde a década de 40, e representam hoje a resina mais produzida no mundo dentro do mercado de termoplásticos [1]. A descoberta do polietileno é dividida entre três experimentos de épocas distintas. Embora alguns autores atribuam a descoberta do polietileno ao alemão Hans von Pechmann em 1898 por ter criado uma substância "branca e similar a uma cera" por acidente, registros conferem sua descoberta entre 1931 e 1932 por Eric Fawcett e Reginald Gibson da Imperial Chemical Industries, mas tendo seu processo de síntese completamente compreendido apenas em 1935 por Michael Perrin, da mesma empresa [7].

Em 1953 registros mostram que Karl Ziegler e seus colaboradores do Instituto Max Plank desenvolveram uma massa marrom e parcialmente úmida que declararam ser uma nova forma de polietileno, produzido através de um novo processo sob baixa pressão. Por acreditarem no potencial comercial do material e em parceria com cientistas da Ruhrchemie AG (atual Ticona), em Oberhausen na Alemanha, o desenvolvimento de Polietileno de Ultra-Alta Massa Molar (PEUAMM) começara pouco tempo depois de sua descoberta. Em 1955 deu-se início à primeira produção comercial da resina e foi apresentada pela primeira vez na feira internacional de plásticos "K55" em Düsseldorf no mesmo ano [7,8].

Desde então, diversas linhas de PEUAMM foram desenvolvidas usando o processo Ziegler e tendo seus meios catalíticos constantemente aprimorados a fim de se produzir uma resina branca e livre de impurezas.

3.1.2. Características

O processo utilizado para a síntese do PEUAMM sob baixa pressão foi descoberto por Karl Ziegler, usando o catalisador constituído de cloretos de metais de transição (como o tetracloreto de titânio, TiCl_4) e compostos organometálicos (como o trietil-alumínio, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) [8,9]. Entretanto, atualmente existem processos que utilizam outros sistemas catalíticos como o processo Phillips e o processo da Standard Oil da Indiana, EUA.

O gás etileno colocado no reator reage com as partículas do catalisador para formar o polietileno. A polimerização ocorre na faixa de temperatura de 70 a 85°C, sob uma pressão de 5 a 20 bar. A massa molar do polietileno pode ser ajustado pela adição de pequenas quantidades de hidrogênio ao etileno, ou então pela diminuição da temperatura do reator que leva ao aumento da massa molar [7,8].

Em um processo de transferência de cadeia, as moléculas de etileno são agregadas aos centros ativos das partículas do catalisador. No caso do PEUAMM, cerca de 10.000 moléculas de etileno reagem para formar a molécula de polietileno. A cadeia polimérica cresce a partir e em volta das partículas do catalisador.

A partícula do polímero é cerca de 15 a 30 vezes maior do que a partícula do catalisador. Também se sabe que o tamanho e a morfologia da partícula do catalisador é transferida para a partícula do polímero [8]. A Figura 1 apresenta um esquema de formação e crescimento da partícula de polímero a partir da partícula do catalisador.

Figura 1: Esquema representando a conversão da partícula do catalisador para a partícula do polímero [8].

Embora existam diferentes tipos de polietileno, sintetizados por diferentes processos, os polietilenos possuem uma cadeia polimérica muito simples, composta apenas por carbono e hidrogênio. A Figura 2 representa a polimerização do gás eteno para o polietileno.

Figura 2: Esquema polimerização do gás eteno para o polietileno [7].

As principais diferenças entre os polímeros desta família são o tamanho e a linearidade da cadeia principal. O polietileno de baixa densidade, por exemplo, possui diversas ramificações em sua cadeia polimérica e em função disto, baixa cristalinidade. Já o PEAD e o PEUAMM apresentam uma cadeia polimérica com alta linearidade e, logo, alta cristalinidade, ambos se diferem apenas no tamanho da cadeia, sendo que o PEAD tem uma massa molar na faixa de 200.000 a 500.000 g/mol, enquanto o PEUAMM apresenta uma massa molar na faixa de 3 a 8×10^6 g/mol, tal fato é ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Esquema representando três tipos de polietileno.

Embora ambos possuam cadeias lineares, o PEAD possui um grau de cristalinidade maior do que o PEUAMM, devido ao empacotamento de sua cadeia polimérica ser facilitado pelo seu tamanho inferior.

3.1.3. Propriedades

A elevada massa molar do PEUAMM lhe confere a classificação de plástico de engenharia, pois assim como o policarbonato, poliamida 6 e 6.6, poliacetal e poliésteres especiais, entre outros, ele apresenta propriedades superiores aos polímeros mais utilizados, como, por exemplo, elevadas propriedades mecânicas e térmicas [1].

Como principais propriedades, pode-se citar a elevada inércia química e baixo coeficiente de atrito, sendo que as mais destacáveis, mesmo quando comparadas com outros materiais são a resistência à abrasão e a resistência à fratura por impacto. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do PEUAMM.

O baixo índice de abrasão e sua inércia química são umas das propriedades pelas quais o PEUAMM vem sendo utilizado como biomaterial, por exemplo, em implantes ortopédicos. A Figura 4 apresenta um gráfico que compara o índice de abrasão de diversos materiais.

Tabela 1: Principais propriedades do PEUAMM [1,7].

Propriedade	Norma ASTM	Unidade	Valor típico
Massa molar média	-	g/mol	3 - 7,0x10 ⁶
Viscosidade intrínseca	D-4020	dl/g	>26
Densidade	D-638	g/cm ³	0,94
Temperatura de Fusão	D-3418	°C	133
Coeficiente de dilatação linear	D-696	10 ⁻⁴ /°C	1,5
Resistência à tração	D-638	psi	2500 - 3500
Resistência à compressão	D-638	psi	2400
Resistência à flexão	D-790	psi	1000
Elongação	D-638	%	300 - 500
Dureza Shore	D-785	Shore	D 60 - 70
Módulo de tração	D-638	-	0,20 - 1,10

Figura 4: Comparação do índice de abrasão entre diversos materiais [1].

A Figura 4 mostra que o PEUAMM apresenta um índice de abrasão bem inferior aos demais materiais, o que explica o fato da sua vasta utilização em aplicações onde é necessário reduzir o atrito. Suas propriedades estão diretamente ligadas à sua elevada massa molar, contudo, este fator também lhe confere uma viscosidade muito superior aos demais termoplásticos, o que diminui a variedade de processos pelos quais este polímero pode ser conformado.

3.1.4. Processabilidade

Existem diversos processos de transformações para polímeros, mas quando estes apresentam elevada viscosidade, os processos de transformação aplicáveis tornam-se limitados.

Para muitas aplicações, o PEUAMM deve ser usinado a partir de um tarugo ou chapa para a forma ou peça desejada. Mas para conformar tarugos e chapas existem poucos processos convencionais utilizados para polímeros de alta viscosidade, sendo eles a moldagem por compressão, extrusão *ram* (por pistão) e a sinterização. Levando em conta o baixo índice de fluidez do PEUAMM, a sinterização é um processo muito utilizado para a produção de membranas e elementos filtrantes [2].

A sinterização ocorre quando a variação de temperatura é suficiente para causar a associação de partículas em contato pela fusão parcial das superfícies adjacentes e interdifusão molecular. Ou seja, ela ocorre quando a energia do sistema composto pelas partículas livres é maior do que a energia do sistema com as partículas agregadas, pois a superfície das partículas é uma região de alta concentração de defeitos estruturais e de ligações rompidas, e a associação das partículas torna-se uma das formas de diminuir toda a energia de superfície do sistema [10].

A sinterização pode ocorrer de diversas formas, dado o material utilizado e o objetivo final, o que dificulta a compreensão e controle deste processo. Embora seja muito comum visar à eliminação de poros em peças sinterizadas procurando atingir a máxima compactação possível, a produção de elementos filtrantes a partir de PEUAMM é um processo que busca controlar e analisar as mudanças ocorridas no polímero durante a sinterização para a formação de poros interligados, sendo que durante o processo, a estrutura apresenta mudanças significativas, como o alargamento de contato entre as partículas e a eliminação ou mudança na distribuição de tamanho dos poros.

3.1.5. Aplicações

Seja a partir de tarugos e chapas para a usinagem de peças, ou conformado diretamente no formato desejado, existe uma enorme gama de aplicações para o PEUAMM. As mais conhecidas são aplicações como revestimentos, onde o polímero é usado para proteger outros materiais do desgaste e de ataques químicos.

As propriedades do PEUAMM possibilitam aplicações em ramos das indústrias alimentícias, eletroeletrônicas, de bebidas, de mineração e de papel e celulose. Outra propriedade muito importante é a sua inércia química, que permite sua aplicação como biomaterial. Aplicações ortopédicas de próteses para regiões com muito atrito utilizam classificações especiais de PEAUMM, pois devem ter sua cadeia polimérica modificada pelo cruzamento de ligações para aumentar suas propriedades, além de serem esterilizados após sua conformação[1,7].

Embora o PEUAMM possua boas propriedades que o tornem adequado às mais diversas aplicações, existem poucos estudos acerca de sua reciclagem [11], resultando em um desperdício muito elevado dos produtos pós-uso [1].

3.2. Prata

3.2.1. Histórico

A utilização de metais nobres sempre despertou a atenção do ser humano, fossem para finalidades ornamentais, tributárias ou medicinais. A prata, por exemplo, sempre foi utilizada para estas três finalidades, desde joias até moedas e produtos medicinais. Durante a antiguidade diversas civilizações utilizaram a prata, embora sem ter o conhecimento aprofundado pela tecnologia, para funções germicidas e bactericidas.

Estudos relatam a utilização de recipientes de prata para o transporte e estoque de água dos exércitos de Alexandre, o Grande (356-323 a. C.). Bem como o costume dos europeus de colocarem moedas de prata dentro de barris e jarras para preservar água e leite. Além dessas aplicações a prata também foi muito utilizada no tratamento de doenças, queimaduras, alergias e ferimentos por muitas civilizações [12].

Na América do Sul, a prata ganhou muito interesse e foi altamente explorada durante os séculos XVI e XVII, quando os espanhóis conquistaram o império Inca e descobriram as minas de Potosí, cidade hoje localizada na Bolívia. A prata americana se tornou a chave para uma nova economia que influenciou todo o mundo. As minas de prata de Potosí tornaram-na a maior cidade das Américas na era colonial. Embora os veios mais profundos de prata apresentassem um baixo teor de cobre no minério, os espanhóis conseguiram uma fórmula para extrair a prata com sucesso fazendo com que milhares de toneladas de prata fossem extraídas para enriquecer os cofres espanhóis [12].

3.2.2. Características e propriedades

A prata está localizada entre os metais de transição na tabela periódica, assim como o ouro, cobre, ferro, zinco e tantos outros metais comuns do dia a dia, e é representada pela sigla Ag que tem origem no latim como "argentum". É um metal branco, brilhante, dúctil e maleável, extraída da natureza como subproduto do refino de cobre e chumbo, sendo que a maior parcela de prata comercializada vem da reciclagem da indústria [13]. A Figura 5 apresenta uma imagem de uma pedra bruta de prata.

Figura 5: Imagem de uma pedra bruta de prata [13].

A prata reage facilmente com enxofre, produzindo uma camada escura, muito comum em pratarias antigas. Apresenta uma massa atômica de 107,87 g/mol, densidade de 10,49 g/cm³, com um ponto de fusão de 961,9°C e possui um potencial padrão de redução positivo o que impede a redução de H⁺_(aq) para hidrogênio. Os sais formados por íons de prata são muito pouco solúveis em água. O nitrato de prata AgNO₃ é um dos compostos mais conhecidos da prata, sendo também muito utilizado para a síntese de nanopartículas de prata [13].

3.2.3. Nanopartículas de prata

Muitos metais podem ser sintetizados a partir de reações físico-químicas ou conformados a uma escala nanométrica (1×10^{-9} metros). A nanotecnologia tem ganhado muito interesse pelo fato destes materiais nanoestruturados apresentarem propriedades superiores, ou em alguns casos, completamente distintas do que apresentariam em maiores dimensões. Sua utilização está cada vez mais difundida no mercado devido às propriedades que as nanopartículas podem agregar a outros materiais.

Por definição, nanomateriais devem possuir pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, ou seja, entre 1 a 100 nm. Desta forma existem 3 classificações básicas designadas para os materiais nanoestruturados: as isodimensionais, que apresentam medidas similares nas 3 dimensões; as tubulares ou fibrilares, que são constituídas de nanopartículas com uma dimensão bem maior; e as lamelares, que possuem apenas sua espessura com alguns nanômetros [14,15]. A Figura 6 apresenta um esquema onde é possível comparar o tamanho de alguns materiais que apresentam pequenas dimensões.

Figura 6: Representação de dimensões[16].

As nanopartículas de prata têm sido muito estudadas nos últimos tempos, tanto em relação às suas propriedades quanto à sua síntese. Uma das propriedades que mais se destacam é sua ação biocida, que é muito superior quando comparada com partículas maiores do metal, e atinge uma larga escala de microorganismos, como bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos e vírus, sendo capaz de aniquilar mais de 650 agentes patogênicos sem criar resistência [5,17].

Embora o efeito antibactericida da prata seja bem conhecido, seu mecanismo é apenas parcialmente compreendido. Resultados experimentais sugerem que o DNA perde sua capacidade de se replicar quando as bactérias sofrem a ação de íons de prata [18]. Também foi proposta uma forte interação com os grupos tióis (compostos orgânicos contendo ligações -SH) das enzimas vitais causando sua inatividade [19]. Outros estudos apresentam modificações estruturais nas membranas das células [20,21].

Diversos métodos para a síntese de nanopartículas de Ag têm sido estudados atualmente, sendo que grande parte é baseada nos métodos químicos mais convencionais onde utiliza-se o nitrato de prata como o reagente fonte do metal [22], podendo formar nanoesferas, nanotubos ou nanofilamentos de Ag. Contudo, também é possível citar diversos outros trabalhos onde a síntese de nanopartículas de Ag se difere dos métodos mais convencionais que incluem a redução à alta temperatura em matrizes sólidas porosas [23], condensação fase-vapor [24], fotorredução de íons de Ag^+ [6,25], eletrólise de solução contendo sal de prata, entre outros [26] [22].

A escolha do método a ser utilizado para a síntese varia de acordo com a morfologia e as propriedades esperadas pelas nanopartículas. Sua utilização já está bem difundida em diversos setores do mercado e tem despertado principal interesse por apresentar maior ação biocida do que os sais de prata.

3.2.4. Aplicações

A indústria têxtil tem empregado nanopartículas de prata em diversos produtos (como toalhas, meias, camisetas, calças, forros de calçados, etc) que tenham contato com diferentes usuários, visando combater a propagação de vírus e bactérias, ou onde ocorra muito suor do corpo humano com a finalidade de combater bactérias causadoras do mau odor, e desta forma evitar desconfortos e diminuir o consumo de água com lavagens desnecessárias [27,28].

Além de cosméticos, curativos e resinas dentárias também são aplicadas em produtos medicinais onde o controle de infecção é crítico, como bandagens, instrumentos cirúrgicos, catéteres e atualmente são estudadas aplicações para próteses em forma de revestimento, visando minimizar os riscos de infecções [28,29].

Já como revestimentos, as nanopartículas apresentam uma enorme gama de aplicações, sendo empregadas em tintas e vernizes, em acessórios de informática, recipientes de alimentos, corrimãos, telefones e até em tigelas de alimentação de animais [30].

Outro setor que apresenta uma necessidade da aplicação das nanopartículas é o de filtração. Os poros de filtros e membranas podem servir como um ambiente de colonização de microorganismos, onde eles podem encontrar os fatores necessários para sua proliferação. Nanopartículas de prata poderiam apresentar uma solução para este problema, uma vez que não são encontrados estudos a respeito deste assunto na literatura.

Mas embora as nanopartículas de prata apresentem uma baixa toxicidade ao ser humano, não se pode esquecer os efeitos que elas podem causar no meio ambiente uma vez que elas atacam microorganismos. Enquanto não existe uma organização que fiscalize e controle o uso e o descarte de materiais nanoestruturados, as indústrias que utilizam estes materiais devem incentivar enfadonhamente o descarte apropriado de seus produtos após seu uso, além de alertarem mais detalhadamente o tipo de material que o consumidor está adquirindo.

3.3. Filtração

A filtração é um termo que abrange muitas áreas, o que torna a sua definição relativa à aplicação a que ela se destina. É impossível quantificar quantos ramos de atividade humana utilizam, ou então dependem da filtração para seu bom funcionamento, sejam eles, industriais, domésticos ou comerciais. Contudo, como neste trabalho será discutida a filtração da água, ela pode ser definida como um meio de separação entre duas ou mais fases, sendo uma peça chave nos mais diversos segmentos [3].

Cada modelo de filtro é produzido de maneira diferente, isso porque, cada um é feito para atender um objetivo. Na área industrial, por exemplo, o processo de filtração é um dos processos responsáveis por garantir a vida útil de ferramentas, dos lubrificantes usados e no acabamento dos produtos no processo fabril. O dimensionamento e desenvolvimento correto do meio filtrante, bem como a qualidade do material usado, são extremamente importantes por influenciar diretamente na qualidade dos produtos. Existem diversos modelos de filtros e de sistemas de filtração, como elementos filtrantes porosos, cartuchos de fibras de celulose aglomeradas com resinas fenólicas ou acrílicas, tubos perfurados e membranas. Algumas empresas nacionais são especializadas na produção de elementos filtrantes porosos de PEUAMM e exibem uma enorme linha de produtos capazes de atender diversas aplicações, variando suas geometrias e formatos, graus de porosidade e em alguns casos filtros com PEUAMM reticulado para lhe conferir uma maior resistência térmica [3,31].

As membranas foram as principais representantes no crescimento do setor de filtração nos últimos anos devido seu alto grau de retenção. Originalmente relacionado a uma fina, microporosa ou semi permeável, camada de plástico, o termo "membrana" é normalmente designado a qualquer filtro capaz de remover partículas abaixo de $0,1\mu\text{m}$.

Embora elementos filtrantes microporosos de PEUAMM apresentem um menor custo, seu grau de filtração os coloca entre os filtros de microfiltração por serem capazes de reter partículas de até $0,5\mu\text{m}$. A Figura 7 apresenta um esquema diferenciando as classificações de filtros mais utilizados [3].

Figura 7: Esquema demonstrando as diferentes propriedades de filtração entre micro, ultra e nanofiltração e osmose reversa [32].

Embora cada meio filtrante apresente uma determinada permeabilidade para fluidos distintos, tratando-se da filtração de água, a Figura 7 apresenta claramente que o resultado do aumento do grau de retenção dos filtros é o aumento da pressão necessária para a permeação do fluido sendo filtrado. Este aumento necessário na pressão, também implica em um aumento no custo dos componentes do sistema de filtração bem como das tecnologias necessárias para seu devido controle [4]. Além disso, por mais sofisticados que sejam os sistemas de nanofiltração ou osmose reversa, antes da água chegar até estes estágios ela precisa apresentar um elevado grau de pureza para garantir o bom funcionamento e uma boa vida útil do sistema. Logo, a água deve passar por diversos outros estágios de microfiltração, sedimentação e outros métodos de separação até que esteja adequada a estes processos com maior grau de retenção [3].

A coleta de água de corpos fluviais sempre passa por diversos tratamentos antes de ser distribuída para a população. Com uma água pré-tratada, é possível a utilização de apenas filtros de microfiltração, pois a água já é clorada e fluoretada. Nestes casos, existem elementos filtrantes com carvão ativado e outros minerais

responsáveis por eliminar o gosto e o odor indesejável da água tratada. Contudo, para sistemas ligados diretamente à rede, a microfiltração não é a mais recomendada, pois a pressão da tubulação é muito elevada, o que pode forçar a passagem de partículas e outros sais, além de comprometer a vida útil de elementos filtrantes microporosos. Neste caso, os elementos mais utilizados são de ultra e nanofiltração que possuem poros menores e são mais adequados a estes tipos de sistemas.

Neste trabalho foram estudados elementos filtrantes classificados como filtros de microfiltração devido à baixa pressão utilizada e aos tamanhos de poros apresentados pelos meios filtrantes.

3.3.1. Filtração de superfície e filtração de profundidade

A microfiltração pode dar-se por dois principais métodos, a Filtração de Superfície, onde os meios filtrantes são telas metálicas ou poliméricas, peneiras, ou placas perfuradas, apresentando uma espessura muito próxima ao diâmetro dos poros. Este método pode resultar em elementos filtrantes de poros com dimensões muito bem controladas, porém toda vez que uma partícula obstrui a abertura do poro ele se torna inutilizável, sobrecarregando o resto do meio filtrante e aumentando gradualmente a pressão de filtração [33]. A Figura 8 demonstra um exemplo típico de peneiras metálicas utilizadas em filtração de superfície.

Figura 8: Exemplo de tela metálica separando partículas através da filtração por superfície [3].

Duas das principais desvantagens deste método são: sua ineficiência em capturar partículas que apresentem uma dimensão inferior à dimensão dos poros, dependendo de ligações secundárias (forças de Van Der Waals) para retê-las, e a outra desvantagem é que as partículas em suspensão precisam ser rígidas, pois se apresentarem alguma mobilidade podem facilmente transpor os poros [3,34].

O segundo método em microfiltração é a Filtração por Profundidade, onde os elementos filtrantes são mais robustos e possuem espessuras variadas de acordo

com as partículas a serem filtradas. Neste método, os elementos filtrantes não apresentam um tamanho e geometria de poro uniforme ao longo de toda a sua espessura, contudo, este mesmo fator é responsável por lhe proporcionar uma maior durabilidade, já que o meio a ser filtrado consegue fluir através dos espaços remanescentes, mesmo quando alguma partícula já bloqueou parte de um determinado poro [3,35]. A Figura 9 apresenta um esquema de filtração de profundidade.

Figura 9: Representação esquemática de filtração por profundidade de elementos filtrantes porosos de grãos de PEUAMM (A) e de fibras celulósicas (B) [3].

Na filtração de profundidade as partículas devem passar por um labirinto de poros, além de resistir às forças de Van Der Waals (quando estas existirem) para finalmente conseguirem passar pelo meio filtrante, ou seja, mesmo partículas com dimensões inferiores às dimensões dos poros podem ser facilmente aprisionadas dentro do meio filtrante [4].

Embora métodos de filtração de superfície apresentem um elevado controle de dimensão dos poros, esta irregularidade no tamanho dos poros do método de filtração por profundidade é responsável tanto pela maior durabilidade quanto pela maior capacidade de retenção, até mesmo de partículas mais flexíveis, sendo assim, é o método mais recomendável para filtração de águas para o consumo humano.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais utilizados

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados solventes e reagentes químicos para a síntese das nanopartículas de prata, e polímeros particulados de PEUAMM para a produção dos elementos filtrantes microporosos, todos os itens estão listados abaixo:

- Hidróxido de amônio (Labsynth);
- Ácido fórmico (Labsynth);
- Acetato de prata (Vetec).
- Polietilenos de ultra alta massa molar com granulometria de 300 a 400 μ m (Ticona - grade: GUR-4022-6) e com granulometria de 150 a 200 μ m (Mitsui - grade: Mipelon), ambos modificados com surfactante não-iônico de alquil poliglucosídeo (DOW);

Os polímeros utilizados foram doados pela empresa Pneumotronic e as nanopartículas de prata foram sintetizadas em laboratório. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

4.2. Equipamentos utilizados

A síntese das nanopartículas foi realizada no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica - USP, utilizando-se dos seguintes equipamentos:

- Ultrassom - modelo ALTRONIC CLEAN 3IA, da empresa ALT EQUIPAMENTOS MÉDICOS E ODONTOLÓGICOS LTDA.;
- Centrífuga - modelo 206/BL, da empresa FANEM LTDA.;
- Muflas com controles de temperatura.

A produção dos elementos filtrantes foi realizada nos estabelecimentos da empresa Pneumotronic, utilizando-se:

- Fornos industriais com controles de temperatura;
- Moldes de multicomponentes de aço;
- Estação de resfriamento com controle de temperatura.

4.3. Metodologia

A síntese das nanopartículas de prata foi efetuada utilizando uma solução precursora, preparada a partir de acetato de prata, utilizando um processo modificado do reagente de Tollens, desenvolvido por Walker e Lewis [36]. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma pré-purificação. Antes do início dos experimentos, toda a vidraria utilizada foi devidamente lavada com uma solução de acetona e em seguida com água destilada e seca em estufa a 100° C por 30 min. Qualquer impureza presente no meio pode servir como sítio de nucleação e promover a agregação das nanopartículas em solução [36].

Os elementos filtrantes de PEUAMM apresentando duas curvas de granulometria foram conformados por sinterização em moldes de aço para fins de comparação das propriedades filtrantes.

As amostras de PEUAMM em pó foram peneiradas por 20 min em equipamento vibratório. Duas granulometrias foram selecionadas para a sinterização dos elementos filtrantes, sendo elas:

- MF-150 contendo grãos dentro de uma curva granulométrica de 150 a 200 μm ;
- MG-300 contendo grãos dentro de uma curva granulométrica de 300 a 400 μm .

4.4. Síntese de nanopartículas

A preparação da solução precursora das nanopartículas de prata consistiu na solubilização, sob agitação constante, de 1g de acetato de prata (CH_3COOAg) em 2,5mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) a temperatura ambiente por aproximadamente 15 segundos. Em seguida, ácido fórmico (HCOOH) foi titulado (cerca de 0,2mL) na solução gota a gota por 60 segundos, sendo a solução misturada com intensidade sob vibração a cada gota [36].

Então a solução foi colocada em um equipamento de ultrassom por 15 minutos, e posteriormente em uma centrífuga a 2500rpm por mais 20 minutos. Após esta etapa, a solução permanece em repouso por 12 horas para permitir que as partículas maiores do metal decantem e possam ser filtradas por um filtro de seringa com retenção de 200nm. Esta nova solução filtrada é praticamente incolor, contém aproximadamente 22% em massa de prata e foi diluída para tratar os elementos filtrantes.

As principais reações químicas envolvidas no processo modificado do reagente de Tollens, bem como a reação de decomposição do complexo e formação de prata são apresentadas a seguir:

4.5. Sinterização dos elementos filtrantes

Os elementos filtrantes foram produzidos a partir dos respectivos polímeros classificados por tamanho. Foram utilizados moldes de aço de multicomponentes para a sinterização dos filtros. O molde utilizado corresponde a um elemento filtrante para água já utilizado no mercado. A partir destes elementos filtrantes, foram adotados corpos de prova de menor dimensão (20mm de elemento filtrante) para avaliar a compatibilidade com as nanopartículas de prata. A Figura 10 apresenta uma imagem dos filtros e dos corpos de prova.

Figura 10: Elementos filtrantes de água (a) e seus respectivos corpos de prova (b).

Foram pesados 18g do polímero particulado e depositados dentro de um molde cilíndrico de aço, em seguida uma prensa pneumática comprimiu os grãos a uma pressão de 50bar. Após esta etapa, o molde foi vedado e colocado em um forno rotativo por 18 minutos a 210°C. Em seguida o molde foi retirado do forno e levado a uma estação de resfriamento a uma taxa de 10°C/minuto antes da abertura do molde e extração da peça. A Figura 11 apresenta um esquema do molde de aço utilizado.

Figura 11: Esquema de molde utilizado para a produção dos elementos filtrantes.

Após a extração dos elementos filtrantes, as flanges foram soldadas por aquecimento dos filtros. As amostras foram numeradas de acordo com o tamanho mínimo de partícula e nomeadas como MG (material grosso) e MF (material fino):

- PEUAMM com partículas entre 300 e 400 μm = MG 300;
- PEUAMM com partículas entre 150 e 200 μm = MF 150.

4.6. Preparação dos nanocompósitos

Para que ocorra uma boa interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica é necessária a utilização de um agente de compatibilização. Os polímeros utilizados neste trabalho foram modificados na empresa responsável pela doação por um surfactante não iônico, que é um agente de atividade superficial, para alterar as propriedades superficiais do polímero e aumentar sua interação com as nanopartículas, além de facilitar a passagem de água através do meio poroso.

Os elementos filtrantes foram mergulhados em uma solução diluída das nanopartículas por 15 minutos, passando em seguida por um jato de argônio para retirar o excesso de solução, e então colocados em um forno a 90°C por mais 15 minutos.

Após a evaporação dos ligantes lábeis de amônia e outros reagentes de baixo ponto de fusão, foram obtidas nanopartículas de prata incorporadas na matriz polimérica dos elementos filtrantes.

5. Caracterização

5.1. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras dos polímeros particulados e dos elementos filtrantes foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio modelo Philips XL-30 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica - USP. As amostras foram recobertas com ouro para permitir a análise por MEV. Observou-se a morfologia dos grãos, a difusão intergranular, a morfologia e tamanho dos poros, bem como a presença e a distribuição das nanopartículas de prata para as amostras dos nanocompósitos. Foram realizadas análises de Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS), tanto pontual quanto por área em todas as amostras para verificar a presenças de impurezas e os constituintes químicos presentes nos elementos filtrantes.

5.2. Difratometria de raios X

A solução precursora de nanopartículas de prata foi depositada em um porta-amostra de vidro e colocada em um forno a 90°C durante 15 minutos para a evaporação do solvente. Um filme fino formou-se no porta-amostra e levado para análise por difratometria de raios-X. O ensaio foi realizado em um equipamento modelo Miniflex II da Rigaku no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, com um tubo de raios-X de cobre (Cu K α , $\lambda=1,542\text{\AA}$ e corrente de 30KV). A varredura foi realizada do ângulo 2 θ de 8 até 80°, com passo de 0,02°.

5.3. Testes de Vazão

Os elementos filtrantes foram submetidos a ensaios de vazão para determinar suas respectivas taxas de filtração. Foi possível verificar uma variação considerável entre os filtros com duas porosidades distintas (41 e 46%). Para a determinação da taxa de filtração foi montado um sistema que manteve a pressão de 0,75m de coluna de água durante um intervalo de 60 segundos e coletou-se a quantidade de água permeada pelos elementos filtrantes. A Figura 12 apresenta o sistema montado para as medições de vazão.

Figura 12: Sistema utilizado para os ensaios de vazão.

Para os ensaios de vazão foram utilizados 5 elementos filtrantes de cada amostra. O sistema permitiu a coleta da água permeada pelos filtros em um determinado período de tempo sem sofrer variações na pressão de entrada.

5.4. Ensaio para melhoria da qualidade da água para consumo humano

Foram feitos ensaios dos elementos filtrantes desenvolvidos neste trabalho para analisar a qualidade da água e a adequação ao consumo humano, seguindo a norma ABNT 16098. Esta norma apresenta e especifica diversos ensaios necessários para caracterizar elementos filtrantes destinados à filtração de água potável para consumo humano. A Figura 13 apresenta um esquema da bancada de ensaio utilizada para os estes ensaios.

Figura 13: Esquema da bancada de ensaio utilizada no trabalho.

No presente trabalho foram realizados 2 ensaios seguindo a norma, no laboratório EDLAB (Bragança Paulista - SP), para os 4 tipos de amostras em estudo, sendo os ensaios descritos a seguir.

5.4.1. Ensaio para determinação de extraíveis

O ensaio para determinação de extraíveis foi realizado por comparação dos constituintes antes e após a etapa de filtração. Para este ensaio os elementos filtrantes permaneceram em repouso por 24 horas. A Tabela 2 apresenta os elementos analisados e seus respectivos valores máximos permitidos (V.M.P.).

Tabela 2: Elementos analisados durante o ensaio de determinação de extraíveis.

Elemento analisado	V.M.P.
Cloro residual livre	2,0 mg/L
Ferro	0,3 mg/L
Prata	0,1 mg/L
pH	6 - 9,5

Para a execução deste ensaio foram coletados 4 litros de água contendo um valor máximo de 100 mg/L de sólidos totais dissolvidos (TDS) e cloro livre de 0,5 a 1 mg/L para alimentação do recipiente contendo o elemento filtrante. Após a verificação da água coletada, os elementos a serem analisados foram misturados na água de ensaio. Foram coletados 3 litros de água permeada de cada elemento filtrante e analisada para verificar se as amostras estavam de acordo com a norma ABNT 16098.

5.4.2. Ensaio para verificação da eficiência bacteriológica

Após o ensaio físico-químico de extraíveis, foram realizados testes de ação biocida dos elementos filtrantes tratados e não-tratados com Ag. O ensaio consistiu na filtração por gravidade de água de ensaio contendo os microorganismos em análise, sendo eles a *Escherichia coli* ATCC 11229, grupos coliformes totais e bactérias heterotróficas. A avaliação da ação biocida dos filtros foi realizada através da contagem das unidades formadoras de colônias (UFC) em 100 ml para a *E. coli* e de grupos coliformes totais, e de unidades formadoras (UF) de bactérias heterotróficas.

Para a realização do ensaio, as culturas dos microorganismos foram preparadas com 19 horas de antecedência em fase estacionária de desenvolvimento em água peptonada tamponada a 1% e incubadas a 36°C. A água de ensaio foi ajustada para atender às especificações da norma e foi confirmada a ausência de cloro ou outras substâncias deletérias a microorganismos. Em seguida, uma amostra da água de ensaio foi coletada antes do início da filtração e foram realizadas 3 leituras. Durante a permeação da água de ensaio foram realizadas as coletas em recipientes de 100 mL para a contagem de bactérias. As UFC encontradas foram multiplicadas pela respectiva diluição.

6. Resultados e discussão

6.1. Amostras puras

6.1.1. Polímeros particulados

As amostras dos polímeros foram classificadas por tamanho e submetidas a ensaios de microscopia eletrônica de varredura com a finalidade de verificar a morfologia e o tamanho médio dos grãos poliméricos. A Figura 14 apresenta imagens de MEV com duas magnitudes de aumento.

Figura 14: Micrografias do polímero particulado da amostra MF 150, com 100 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.

Através das imagens de microscopia eletrônica é possível verificar uma morfologia bem uniforme entre os grãos do polímero particulado de PEUAMM, sendo em sua maioria, aproximadamente esferoidais.

Por meio de análises realizadas nas imagens utilizando um editor de imagens (ImageJ), foi possível comprovar que o tamanho médio dos grãos era de 168 μm , de acordo com a classificação por peneiras do polímero.

A figura 15 apresenta duas micrografias referentes à amostra MG 300.

Figura 15: Micrografias do polímero particulado da amostra MG 300, com 120x de aumento à esquerda e 500x de aumento à direita.

Observa-se claramente na Figura 15 que estas partículas, ao contrário das partículas da amostra MF150, que são basicamente esferoidais, são constituídas pela agregação de particulados de diâmetro menor, originando grãos com formatos e tamanhos variados com pouca uniformidade dimensional.

As micrografias da amostra MG 300 também passaram pelo mesmo tratamento para serem submetidas à avaliação de tamanho médio de grão, sendo o resultado um valor de 336 μm .

As duas amostras apresentaram morfologias homogêneas e granulometrias bem controladas, livres de partículas menores e impurezas.

As Figuras 16 e 17 apresentam as micrografias que foram utilizadas para analisar a distribuição e os tamanhos dos poros dos elementos filtrantes, das faces interna e externa das duas amostras.

6.1.2. Elementos filtrantes sinterizados

Figura 16: Micrografias da parede interna do filtro da amostra MF 150, com 100 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.

As imagens da Figura 16 são micrografias da parede interna dos elementos filtrantes sinterizados da amostra MF 150. É possível observar uma boa difusão intergranular entre os grãos poliméricos. O filtro apresentou uma estrutura rígida após a sinterização, fornecida pela difusão uniforme.

Figura 17: Micrografias da parede externa do filtro da amostra MF 150, com 100 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.

As imagens da parede externa apresentam uma maior uniformidade de poros em comparação com as imagens da parede interna do filtro. Esse fenômeno é causado pela diferença de temperatura do polímero dentro do molde durante o processo de sinterização, cujo aquecimento do molde é feito pelas paredes externas.

As medidas dos poros através das imagens são muito imprecisas por calcularem apenas a área mais externa dos mesmos. De acordo com as imagens obteve-se uma porosidade de 47,1%, enquanto através do cálculo da porosidade aparente a mesma resulta em 41,6%, o que pode ser explicado pelo fato dos tamanhos dos poros serem menores ao longo da espessura do filtro e apresentar maior quantidade de grãos por unidade de área.

Figura 18: Micrografias da parede interna do filtro da amostra MG 300, com 200 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.

A amostra MG 300 também apresentou uma boa difusão intergranular e rigidez ao longo do corpo do filtro. Contudo, é evidente que a parede interna apresenta, assim como para a amostra MF 150, maior porosidade do que a parede externa do elemento filtrante.

Figura 19: Micrografias da parede externa do filtro da amostra MG 300, com 200 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.

Ao analisar as imagens da parede externa do filtro da amostra MG 300 é possível verificar que, devido à diferença de aquecimento entre as paredes externa e interna do molde, grande parte dos grãos do polímero adquire o formato da superfície do molde utilizado na sinterização, apresentando uma face "achatada". Com isso, confirma-se novamente que há uma diferença de temperatura entre as superfícies externa e interna do molde.

Para o cálculo da porosidade através das micrografias, foram consideradas as áreas relativas aos vazios apresentados nas imagens, contudo, ainda houve uma diferença entre a porosidade aparente obtida, que foi de 59,7%, enquanto a porosidade calculada resultou em 46,1%.

Com a finalidade de verificar a existência de impurezas oriundas dos processos de polimerização e também do processo de sinterização ao que os polímeros foram submetidos, foram realizadas análises EDS, conforme mostra a Figura 20.

Figura 20: Espectro de EDS das amostras puras.

A análise de EDS permite quantificar os elementos químicos presentes nas amostras. Conforme esperado, não foram encontradas impurezas nas amostras, sendo que os únicos elementos quantificados, representados pelos picos no espectro foram o carbono e o ouro, que foi utilizado para o recobrimento das amostras.

Através das micrografias foi possível analisar o tamanho médio dos poros dos elementos filtrantes. O tratamento realizado nas imagens para esta análise evidenciou poros com variação de dimensão devido a profundidade em que se encontravam. A Tabela 3 apresenta os tamanhos mínimo e máximo de poros encontrados e o tamanho médio de poro dos elementos filtrantes.

Tabela 3: Tabela com os tamanhos mínimo e máximo de poros encontrados das amostras e o tamanho médio de poro.

Amostra	Face	Tamanho mínimo de poro (μm)	Tamanho máximo de poro (μm)	Tamanho médio de poros (μm)
MF 150	Externa	8	42	$18 \pm 5,5$
MF 150	Interna	15	57	25 ± 8
MG 300	Externa	51	85	65 ± 5
MG 300	Interna	62	147	106 ± 22

Conforme apresentado na Tabela 3, as faces externas dos elementos filtrantes apresentaram poros menores em relação às faces internas das duas amostras. Também é possível verificar que as faces externas apresentam menor variação dos tamanhos de poros, evidenciado pelo menor desvio. A face interna da amostra MG 300 gerou o maior valor de desvio (22), por apresentar maior variação no tamanho dos poros, devido a pouca uniformidade dos grãos poliméricos.

Embora exista uma diferença entre o tamanho médio dos poros das faces externa e interna das duas amostras, este fator não compromete os ensaios de filtração, uma vez que o sentido da permeação da água se dá de fora para dentro.

6.2. Nanopartículas de prata

Todas as amostras foram analisadas por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS), tanto pontual quanto por área para verificar a presenças de impurezas e outros constituintes químicos presentes nas amostras. Embora não tenham sido encontrados outros elementos além da prata, foi realizado um ensaio de difratometria de raios-X das nanopartículas de prata formadas após a evaporação da solução na estufa, para comparação com os resultados das análises de EDS. A Figura 21 apresenta a curva de raios-X obtida.

Figura 21: Curva de raios X da solução de nanopartículas de prata.

Como é possível verificar na Figura 21, a difratometria de raios-X possibilitou a identificação dos planos de difração da estrutura cristalina CFC da prata presente, com maior intensidade para o plano compacto (1 1 1), nas nanopartículas depositadas. Embora a difração de raios-X permita uma identificação mais apurada de substâncias, não foram encontradas outras estruturas cristalinas, tais como acetatos e carbonatos, nas nanopartículas, sendo que os picos apresentados no difratograma da Figura 21 são característicos da prata, confirmando em conjunto

com a análise de EDS, a produção de um nanocompósito livre de impurezas adequado para uso em elementos filtrantes de água.

6.3. Amostras dos nanocompósitos

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos nos ensaios por MEV e EDS, realizados nas faces interna e externa das amostras dos elementos filtrantes tratados com nanopartículas de Ag. A figura 22 apresenta as micrografias da face interna da amostra NMF 150.

Figura 22: Micrografias da parede interna do filtro da amostra NMF 150, com 300 vezes de aumento à esquerda e 2.500 vezes de aumento à direita.

Foi possível verificar a existência de aglomerados de nanopartículas de Ag (conforme destacados na figura Figura 22a), sendo que a maior partícula identificada apresenta um comprimento de $37\mu\text{m}$, aproximadamente. Destaca-se que a maioria das partículas de Ag são nanométricas e apresentam-se como puntiformes nas imagens de microscopia. Todas as partículas de Ag apresentam-se incrustadas nas partículas poliméricas.

Os resultados de MEV, das amostras após tratamento dos filtros com o reagente de Tollens, indicam a incorporação bem sucedida das nanopartículas de Ag, sendo possível verificar que a existência de pontos de nucleação levaram à formação de tamanhos diferentes de nanopartículas (25 - 330 nm). Com um aumento de 2.500 vezes (Figura 22b), observa-se a presença de nanopartículas de prata incorporadas nos grãos da matriz polimérica de PEUAMM, apresentando uma distribuição bastante uniforme. Devido à sua maior densidade eletrônica a prata

aparece em destaque na análise por elétron retroespalhada (backscatter electron image), identificadas por apresentar um brilho mais elevado na micrografia.

Figura 23: Micrografias da parede externa do filtro da amostra NMF 150, com 500 vezes de aumento à esquerda e 2.500 vezes de aumento à direita.

Assim como na parede interna dos filtros, todos os grãos poliméricos na parede externa apresentam uma boa distribuição de nanopartículas, contudo, na parede externa existe a formação de diversos aglomerados de nanopartículas de Ag, com dimensões de até 60μm de extensão. Também foi possível analisar que estas partículas maiores não comprometem os poros dos filtros, pois se depositam nas imperfeições dos grãos poliméricos e nas regiões de difusão intergranular.

Figura 24: Micrografias da parede interna do filtro da amostra NMG 300, com 120 vezes de aumento à esquerda e 10.000 vezes de aumento à direita.

A análise de microscopia da parede interna dos elementos filtrantes da amostra NMG 300 apresentou baixa distribuição das nanopartículas além de não terem sido encontrados aglomerados iguais a amostra NMF 150. No entanto, utilizando um aumento de 10.000 vezes é possível verificar a existência de nanopartículas de prata (25 - 330 nm) embora em baixas concentrações.

Esta ausência de aglomerados e baixa concentração de nanopartículas podem ser explicadas pelo fato das paredes internas dos elementos filtrantes das amostras MG 300 e NMG 300 apresentarem maior porosidade em relação às paredes externas. Como já mencionado, o gradiente de temperatura entre as paredes do molde no processo de conformação causa variação na porosidade, acabou resultando em variação da permeabilidade da solução precursora de prata no elemento filtrante, fazendo com que as nanopartículas se depositem em maiores quantidades ao longo dos canais porosos dos filtros.

A Figura 25 apresenta as micrografias referentes à parede externa dos elementos filtrantes da amostra NMG 300.

Figura 25: Micrografias da parede externa do filtro da amostra NMG 300, com 120 vezes de aumento à esquerda e 500 vezes de aumento à direita.

Ao contrário da parede interna da amostra NMG 300, as micrografias da parede externa apresentaram a existência de diversos aglomerados de prata (conforme destacados na Figura 25), depositados nas imperfeições dos grãos poliméricos. Além disto, também foi encontrada uma distribuição maior das nanopartículas nos grãos poliméricos e nas regiões de difusão intergranular. Este

fato reforça a teoria de que a solução precursora pode ter tido maior molhabilidade, logo, maior penetração na matriz polimérica, nas paredes internas dos filtros devido a maior porosidade.

As amostras dos nanocompósitos também foram submetidas à análise EDS, conforme mostra a Figura 26.

Figura 26: Espectro de EDS dos nanocompósitos.

Utilizando a técnica de Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) de Raios-X (Figura 26), tanto em varredura pontual quanto por área, foi possível comprovar que após a imersão em reagente de Tollens e o tratamento térmico para a evaporação do solvente e conversão do complexo em prata, o único elemento encontrado nos filtros foi a prata em forma de nanopartículas (25 - 330 nm) e, em alguns casos, em partículas maiores de até duas dezenas de micron. O carbono e o ouro são referentes ao PEUAMM e ao recobrimento de ouro por metalização para observação de amostras não condutoras.

6.4. Ensaios de taxa de filtração

Os dados coletados permitiram o cálculo da vazão e da taxa de filtração dos filtros, conforme apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Tabela de vazão e de taxa de filtração dos elementos filtrantes.

Amostra	Material	Variação de tamanho de partícula (μm)	Vazão (litros/h)	Taxa de filtração (litros/m².dia)
MF 150	PEUAMM	150 a 200	$7,2 \pm 0,1$	76
MG 300	PEUAMM	300 a 400	256 ± 3	2.705
NMF 150	PEUAMM + Ag	150 a 200	$5,7 \pm 0,6$	60
NMG 300	PEUAMM + Ag	300 a 400	225 ± 18	2.377

Como pode ser observado na Tabela 4 o tamanho do grão polimérico utilizado na sinterização dos filtros implica diretamente na permeabilidade do filtro. Filtros preparados a partir de partículas menores irão apresentar poros mais fechados, logo, haverá maior resistência para a passagem do fluido e menor vazão quando comparados com elementos filtrantes sinterizados a partir de partículas maiores.

Também foram analisadas amostras dos nanocompósitos para verificar se a presença das nanopartículas de prata implicaria em uma diminuição da taxa de filtração por comprometer a abertura dos poros, mas como é possível comprovar na Tabela 4, não houve uma variação significativa, indicando que a deposição das nanopartículas de prata não comprometem a vazão dos filtros.

A vazão apresentada pelas amostras, tanto puras quanto contendo as nanopartículas, confirmam a possibilidade de sua utilização como elementos filtrantes para água. Contudo, taxas de filtração elevadas, conforme apresentadas pelas amostras MG 300 e NMG 300, podem comprometer a ação biocida esperada para os elementos filtrantes.

6.5. Ensaios físico químicos de extraíveis

Após análises por MEV e medidas das taxas de filtração, foram realizados ensaios físico-químicos de extraíveis para verificar se o teor de prata aumentaria após a passagem de água, indicando baixa adesão entre as nanopartículas de prata e a matriz polimérica, além de analisar o efeito pós-filtragem em relação ao cloro livre, o ferro e o pH da água. A Tabela 5 apresenta os resultados dos ensaios de extraíveis.

Tabela 5: Resultados dos ensaios físico-químicos de extraíveis.

Elemento	Água de ensaio	AMOSTRAS				V.M.P.
		MF 150	MG 300	NMF 150	NMG 300	
Cloro livre	0,8 mg/L	0 mg/L	0 mg/L	0 mg/L	0 mg/L	2 mg/L
pH	7,35	7,88	7,62	7,89	7,84	6 - 9,5
Ferro	0,12 mg/L	0,05 mg/L	0,05 mg/L	0,05 mg/L	0,05 mg/L	0,3 mg/L
Prata	0,05 mg/L	0,02 mg/L	0,05 mg/L	0,02 mg/L	0,05 mg/L	0,1 mg/L

V.M.P.: Valor máximo permitido de acordo com a Norma.

Conforme apresentado na Tabela 5, todas as amostras foram capazes de eliminar o cloro presente na água. Era esperada a eliminação de Cl pela presença da prata, através da formação de sal insolúvel NaCl sob as partículas de Ag, contudo, os resultados apresentaram a eliminação de cloro também para as amostras não-tratadas, indicando que, devido a falta de pressão no processo de filtração por gravidade, os átomos de Cl formam ligação Cl-Cl e evaporam antes de passarem pelo meio filtrante.

As análises de pH apresentaram resultados interessantes para todas as amostras. Há um aumento do pH com a diminuição da porosidade dos elementos filtrantes. Embora as amostras MF 150 e NMF 150 não tenham apresentado uma diferença de valores significativa, é possível que as nanopartículas de Ag também estejam contribuindo para este fenômeno, pois as amostras tratadas com Ag apresentaram pH mais elevado para suas respectivas amostras não-tratadas, o que ocorre pela eliminação de Cl, que é ácido.

A contagem dos elementos metálicos também mostrou-se satisfatória, uma vez que a filtração por gravidade mostrou-se suficiente para a retenção de partículas de ferro, e as amostras contendo poros mais fechados (MF150 e NMF 150) também impediram a passagem de prata.

O valor apresentado em relação à prata para a amostra NMF 150, demonstra claramente que a prata retida durante o processo de filtração não causou obstrução dos poros, ou indicou qualquer sinal de agregação às nanopartículas de Ag de forma a comprometer a vida útil dos elementos filtrantes. Por outro lado, o valor apresentado para a amostra NMG 300 confirma que mesmo a permeação de toda a prata presente no ensaio não gerou atração suficiente para que as nanopartículas de Ag fossem arrastadas da matriz polimérica junto com a prata permeada.

6.6. Ensaio para verificação da eficiência bacteriológica

Os ensaios de ação biocida foram realizados pelo laboratório EDLAB, conforme apresentados na norma ABNT 16098. Os resultados para as 4 amostras em estudo estão listados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados dos ensaios de ação biocida.

Amostra	<i>Escherichia coli</i> ou coliforme termotolerante	Grupo coliforme totais	Bactérias heterotróficas
MF 150	PRESENTE	PRESENTE	PRESENTE
MG 300	PRESENTE	PRESENTE	PRESENTE
NMF 150	AUSENTE	AUSENTE	AUSENTE
NMG 300	AUSENTE	10	500
V.M.P.	Ausência em 100 mL	Ausência em 100 mL	500
Unidades	UFC / 100 mL	UFC / 100 mL	UF / mL

V.M.P.: Valor máximo permitido de acordo com a Norma.

A *Escherichia coli* é uma bactéria bacilar Gram-negativa, causadora de cólicas estomacais severas, diarreia e vômito. A infecção mais comum causada por essa bactéria é a urinária, podendo causar ainda outras infecções como abscesso do fígado, pneumonia, meningite, artrite etc. O grupo dos coliformes totais inclui todas as bactérias que possuem forma de bastonetes Gram-negativos, aeróbios ou anaeróbios, capazes de fermentar a lactose com produção de gás. Já as bactérias heterotróficas são microorganismos presentes no solo, água e até mesmo no ar, não sendo patogêna em sua maioria.

Conforme visto na Tabela 6, as amostras dos elementos filtrantes não-tratados com nanopartículas de Ag, não apresentaram ação biocida ou sequer diminuíram o número de unidades formadoras de colônias, demonstrando que filtros com poros de até 8 µm (face externa, conforme visto na Tabela 3, para a amostra MF 150) não são capazes de eliminar microorganismos presentes na água de consumo humano.

Os resultados obtidos da amostra NMG 300 foram satisfatórios, porém, não permitem sua classificação como filtro com ação biocida. Embora as unidades

formadoras de colônia da *E. coli* tenham sido eliminadas durante o processo de filtração, ainda foram encontrados microorganismos na água permeada. Isto implica que a elevada porosidade desta amostra compromete sua ação biocida, não gerando contato suficiente entre as nanopartículas de Ag e os microorganismos.

A amostra NMF 150, por outro lado, apresentou 100 % de eliminação das bactérias presentes. Este fator indica que há uma boa distribuição de nanopartículas de Ag na matriz polimérica de PEUAMM, gerando contato suficiente entre a prata e os microorganismos e ocasionando danos à parede celular dos mesmos, impedindo sua respiração.

7. Conclusões

- Foi possível comprovar que o processo de síntese das nanopartículas através do reagente de Tollens resultou efetivamente em nanopartículas de Ag após tratamento térmico para evaporação do solvente e conversão do complexo em prata.
- A sinterização dos elementos filtrantes, embora difícil de ser conceituada, mostrou-se relativamente simples e econômica perante demais processos apresentados para produção de filtros.
- Foi possível comprovar que a presença de surfactante não iônico incorporado nos polímeros foi suficiente para criar uma boa adesão entre as matrizes poliméricas e as nanopartículas de Ag, conforme evidenciados nas caracterizações por MEV, ensaios físico químicos de extraíveis e ensaios biocidas.
- As análises de taxa de filtração permitiram verificar que as nanopartículas de Ag podem ser incorporadas nos filtros sem comprometer sua vazão.
- As análises físico químicas de extraíveis permitiram confirmar a eficácia do processo de filtração por gravidade e demonstrou aumentos de pH com a diminuição dos poros.
- Os ensaios biocidas permitiram verificar que embora haja incorporação de nanopartículas de Ag, nestes elementos filtrantes de poros mais abertos não houve contato suficiente entre a prata e os microorganismos durante o processo de filtração.
- A utilização de nanopartículas de Ag no desenvolvimento de elementos filtrantes bactericidas para tratamento de água potável para consumo humano, mostrou-se viável para filtros contendo poros menores que 25 μm , pois as análises atenderam a todas as exigências propostas pela norma ABNT 16098.

Desta forma, é possível concluir que o objetivo principal do trabalho foi alcançado, sendo possível o desenvolvimento de elementos filtrantes para água de consumo humano que apresentem ação biocida.

8. Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar o efeito de pressões de filtração mais elevadas nos filtros a fim de se analisar se haverá arraste das nanopartículas.
- Aprimorar a relação produtividade de filtração e ação bactericida pela produção de filtros com porosidades intermediárias às aqui estudadas, o que pode ser obtido pelo uso de composições das duas faixas de granulometria.
- Verificar se o efeito biocida permanece utilizando concentrações inferiores da solução precursora das nanopartículas de Ag.
- Estudar efeitos com outras cepas de bactérias e vírus.

9. Referências bibliográficas

- [1] WIEBECK, H.; HARADA. *Plásticos de engenharia - Tecnologia e aplicações: Polietileno de ultra alto peso molecular - PEUAPM*. São Paulo: ed. Artliber, p.349, 2005.
- [2] CHUBBERLEY, A.H. *Modern plastics encyclopedia: Ultra-high molecular weight polyethylenes*. New York: McGraw-Hill, 1965.
- [3] SUTHERLAND, K. *Filters and Filtration Handbook*. Limerick, Ireland: Butterworth-Heinemann, 2008.
- [4] ANADÃO, P. *Ciência e tecnologia de membranas*. São Paulo: Artliber, 2010.
- [5] PETICA, A.; GAVRILIU, S.; et al. *Colloidal silver solutions with antimicrobial properties*. Materials Science and Engineering B, v. 152, n. 1-3, p. 22–27, 2008.
- [6] HUANG, H.H.; NI, X.P.; et al. *Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N -vinylpyrrolidone)*. Langmuir, v. 12, n. 12, p. 909–912, 1996.
- [7] KURTZ, S.M. *The UHMWPE handbook: Ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*. New York: Elsevier Academic Press, 2004.
- [8] WILLERT, H.G., BUCHHORN, G.H., ET AL. BIRNKRAUT H.W. *Ultra-high molecular weight polyethylene as a biomaterial on orthopedic surgery: Synthesis of UHMWPE*. Hogrefe & Huber Pub, p. 272, 1991.
- [9] JONES, R.L.; ARMOUSH, M. *Catalysts for UHMWPE*. Macromolecular Symposia, v. 283-284, n. 1, p. 88–95, 2009.
- [10] DIVISION, C.E. *Sintering of ultra high molecular weight polyethylene*. Chemical Engineering, v. 23, n. 3, p. 221–226, 2000.
- [11] GALDINO, G.V. Avaliação do efeito do reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular sobre suas propriedades mecânicas térmicas e morfológicas. Dissertação de mestrado. Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2014.
- [12] DEVEZA, F. *O caminho da prata de Potosi até Sevilha (séculos XVI e XVII)*. Revista Navigator. V.4 p. 1-10, 2006.
- [13] ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química - Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- [14] DANNA, C.S. *Utilização de membranas de borracha natural com nanopartículas de prata como método de separação de parasitas de leishmania braziliensis*. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista, 2012.

- [15] MELO, M.A.; SANTOS, L.S.S.; et al. *Preparação de nanopartículas de prata e ouro: Um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino*. Quimica Nova, v. 35, n. 9, p. 1872–1878, 2012.
- [16] MENDONÇA, M.V. *Preparação, caracterização e estudos biológicos das nanopartículas de prata in vitro nas bactérias pneumônicas*. Trabalho de conclusão de curso. Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2009.
- [17] ANTUNES, F.; DAL'ACQUA, N.; et al. *Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata como agentes antimicrobianos*. Estudos Tecnológicos em Engenharia, v. 9, n. 1, p. 20–26, 2013.
- [18] FENG, Q.L.; WU, J.; et al. *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. Journal of Biomedical Materials Research, v. 52, n. 4, p. 662–668, 2000.
- [19] MATSUMURA, Y.; YOSHIKATA, K.; et al. *Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate*. Applied and Environmental Microbiology, v. 69, n. 7, p. 4278–4281, 2003.
- [20] NOVER, L.; SCHARF, K.D.; et al. *Cytoplasmic heat shock granules are formed from precursor particles and are associated with a specific set of mRNAs*. Molecular and cellular biology, v. 9, n. 3, p. 1298–1308, 1989.
- [21] MORONES, J.R.; ELECHIGUERRA, J.L.; et al. *The bactericidal effect of silver nanoparticles*. Nanotechnology, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 2005.
- [22] EVANOFF, D.D.; CHUMANOV, G. *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays*. ChemPhysChem, v. 6, n. 7, p. 1221–1231, 2005.
- [23] WANG, T.C.; RUBNER, M.F.; et al. *Polyelectrolyte multilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticle composites: Controlling metal concentration and nanoparticle size*. Langmuir, v. 18, n. 8, p. 3370–3375, 2002.
- [24] ZHAO, Y.P.; YE, D.X.; et al. *Designing nanostructures by glancing angle deposition*. Proceedings of SPIE Vol. 5219 Nanotubes and Nanowires, v. 5219, p. 59–73, 2003.
- [25] ABID, J.P.; WARK, A.W.; et al. *Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation*. Chemical communications, n. 7, p. 792–793, 2002.
- [26] ZHU, J.; LIU, S.; et al. *Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods*. Langmuir, v. 16, n. 16, p. 6396–6399, 2000.

- [27] LARA, H.H.; AYALA-NÚÑEZ, N.V.; et al. *Bactericidal effect of silver nanoparticles against multidrug-resistant bacteria*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, v. 26, n. 4, p. 615–621, 2010.
- [28] FERNANDES, P.É. *Novo método de síntese de nanopartículas de prata e avaliação de seu efeito antimicrobiano*. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Viçosa, 2010.
- [29] Li, Q.; MAHENDRA, S.; et al. *Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications*. Water Research, v. 42, n. 18, p. 4591–4602, 2008.
- [30] The Project on Emerging Nanotechnologies. Consumer Product Inventory. Disponível em: <www.nanotechproject.org>. Acesso em 03 abr. 2015.
- [31] CHEIS, D. *Mercado de filtração e os profissionais que atuam na área*. Revista Meio Filtrante. n. 73, p-2-10, 2015.
- [32] MIERZWA, J.C.; SILVA, M.C.C. Da; et al. *Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado*. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 13, n. 1, p. 78–87, 2008.
- [33] SATO, M.M.N. *Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos*. Tese (doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1998.
- [34] CARVALHO, L.H. DE; ALVES, T.S.; et al. *Efeitos das condições de preparação e de modificação de superfície de membranas de PEUAPM na separação água/óleo*. Polímeros: Ciência e tecnologia, v. 19, n. 1, p. 72–78, 2009.
- [35] PEGORARO, R.T. *Escoamento trifásico em meios porosos: permeabilidade relativa óleo-gás-água*. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [36] WALKER, S.B.; LEWIS, J. A. *Reactive silver inks for patterning high-conductivity features at mild temperatures*. Journal of the American Chemical Society, v. 134, n. 3, p. 1419–1421, 2012.