

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA SAÚDE

JOYELANNE KALINE CHAGAS SOUZA

Investigação do nanocompósito PVP/bentonita/NPAg na produção de filmes para aplicação na área da saúde

Maceió 2023

JOYELANNE KALINE CHAGAS SOUZA

Investigação do nanocompósito PVP/bentonita/NPAg na produção de filmes para aplicação na área da saúde

Defesa de dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências da Saúde.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Camila Braga Dornelas

Maceió

2023

Catalogação na Fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto - CRB-4 - 1767

~S729i	 Souza, Joyelanne Kaline Chagas. Investigação do nanocompósito PVP/bentonita/NPAg na produção de filmes para aplicação na área da saúde / Joyelanne Kaline Chagas Souza. – 2023. 58 f. : il.
	Orientadora: Camila Braga Dornelas. Dissertação (mestrado em ciências da saúde) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde. Programa de Pós- Graduação em Ciências da Saúde. Maceió, 2023.
	Bibliografia: f. 50-58.
	1. Nanopartículas metálicas. 2. Argila. 3. Polímeros. I. Título.
	CDU: 66.095.26



Folha de Aprovação

JOYELANNE KALINE CHAGAS SOUZA

Investigação do nanocompósito PVP/bentonita/NPAg na produção de filmes para aplicação na área da saúde

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 29 de março de 2023.

Banca Examinadora



Prof.^a Dr.^a Presidente – CAMILA BRAGA DORNELAS (ORIENTADORA)

Documento assinado digitalmente ANA CATARINA REZENDE LEITE Data: 26/04/2023 12:46:38-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof.ª Dr.ª - ANA CATARINA REZENDE LEITE - UFAL



Prof.^a Dr.^a – LUISE LOPES CHAVES - UFAL

Documento assinado digitalmente LIGIA MARIA MANZINE COSTA Data: 21/04/2023 12:07:18-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof.^a Dr.^a – LIGIA MARIA MANZINE COSTA - UNESP

PPGCS – ICBS – UFAL – Campus A. C. Simões - Av. Lourival Melo Mota, S/N – Tabuleiro dos Martins – Maceió – AL – CEP: 57072-900 – E-mail: ppgcs@icbs.ufal.br – Telefone: 82 3214 1850

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades e bênçãos que Ele tem me proporcionado.

Aos meus pais, pelo qual sou eternamente grata por tudo e tenho maior amor e admiração.

Aos meus irmãos, pelo apoio e suporte em todos os momentos.

Aos meus amigos, por tornar mais leve a caminhada.

A Valcilaine, que surgiu para dividir todos os momentos bons e ruins da pesquisa e se tornou uma grande amiga.

Aos colegas do Tecnano, com quem compartilho os meus dias e os torna mais leves.

Ao Programa De Pós Graduação em Ciências da Saúde, pela oportunidade.

À minha orientadora Camila Braga Dornelas, que me acompanha desde o início da graduação, pela confiança.

À banca de qualificação e defesa que aceitaram fazer parte desta etapa de avaliação a fim de contribuir com o trabalho.

E, por fim, a Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

Tendo em vista a crescente resistência dos microrganismos aos antimicrobianos, as nanopartículas de prata (NPAg) surgem como alternativa eficaz para tratamento de diversos problemas relacionados à saúde, visto sua alta atividade antimicrobiana. A produção de filmes poliméricos tem se destacado pela possibilidade de uso de polímeros biocompatíveis, dentre esses, a polivinilpirrolidona (PVP) se sobressai por atuar no processo de síntese de NPAg e impedir formação de aglomerados. Neste contexto, a junção de um polímero a uma argila nanoestruturada em camada, como a bentonita (Bt), formando um denominado nanocomposito do tipo polímero silicato lamelar (PSL), constitui um material interessante para estudo visto a conferência de melhores propriedades. Com isso, o objetivo do trabalho é sintetizar e caracterizar o filme composto pelo nanocompósito PVP/Bt/NPAg. A síntese das nanopartículas foi realizada utilizando PVP como agente redutor da prata e como estabilizante. A suspensão coloidal foi caracterizada por espectrofotometria UV-Vis, espalhamento dinâmico de luz, potencial zeta e espectroscopia de absorção atômica (FAAS). O filme fino foi formado e caracterizado por espectrofotometria UV-Vis. Após isso, houve adição de bentonita em diferentes proporções e verificado de interferência na formação de filme. Com a obtenção do material, o mesmo seguiu para caracterização físico-química através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e ensaio mecânico de tração. A suspensão coloidal foi obtida e revelou estabilidade e aspecto lento de redução da prata pelo PVP com baixa concentração sintetizada. O filme fino obtido revelou a não interferência do processo de secagem na síntese das nanopartículas. Os filmes produzidos demonstraram, através de DRX, que houve formação do nanocompósito PSL e a característica amorfa do polímero, cristalina da prata e bentonita, que estava em seu modo esfoliado. O FTIV indicou participação de grupos contendo oxigênio e nitrogênio, oriundos do PVP, na redução da prata. A morfologia superficial das amostras foi alterada com a adição de bentonita, apresentada em flocos, e da nanoprata, que exibiu aspecto brilhante. A composição foi confirmada por EDS sem exibição de picos de contaminação no material. Por ensaio mecânico, a adição de bentonita melhorou as propriedades iniciais conferidas pelo PVP. Desse modo, é legítimo inferir que houve formação de filme com propriedades adequadas para aplicação biológica e na área da saúde.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata; argila; polímero.

ABSTRACT

In view of the growing resistance of microorganisms to antimicrobials, silver nanoparticles (NPAg) emerge as an effective alternative for the treatment of various health-related problems, given their high antimicrobial activity. The production of polymeric films has stood out due to the possibility of using biocompatible polymers, among which polyvinylpyrrolidone (PVP) stands out for acting in the synthesis process of NPAg and preventing the formation of agglomerates. In this context, the addition of a polymer to a layered nanostructured clay, such as bentonite (Bt), forming a lamellar silicate polymer nanocomposite (PSL), constitutes an interesting material for study in view of the conference of better properties. Thus, the objective of this work is to synthesize and characterize the film composed of the PVP/Bt/NPAg nanocomposite. The colloidal suspension was characterized by UV-Vis spectrophotometry, dynamic light scattering and zeta potential and atomic absorption spectroscopy (FAAS). The thin film was formed and characterized by UV-Vis spectrophotometry. After that, bentonite was added in different proportions and interference in film formation was verified. Once the material was obtained, it went on to physicochemical characterization using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy. (EDS) and mechanical tensile testing. The colloidal suspension was obtained and showed stability and a slow silver reduction aspect by PVP with low concentration synthesized. The thin film obtained revealed the non-interference of the drying process in the synthesis of nanoparticles. The films produced showed, through XRD, that there was formation of the PSL nanocomposite and the amorphous characteristic of the polymer, crystalline of silver and bentonite, which was in its exfoliated mode. The FTIR indicated the participation of groups containing oxygen and nitrogen, derived from PVP, in the reduction of silver. The surface morphology of the samples was altered with the addition of bentonite, presented in flakes, and nanosilver, which exhibited a shiny appearance. The composition was confirmed by EDS without showing contamination peaks in the material. By mechanical test, the addition of bentonite improved the initial properties conferred by PVP. Thus, it is legitimate to infer that there was formation of a film with adequate properties for biological application and in the health area.

Keywords: Silver nanoparticles; clay; polymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A) SPR com elétrons sendo levados à oscilação devido ao forte acoplamento
com luz incidente num comprimento de onda específico; B) Representação de banda SPR de
nanopartículas de prata obtida por análise por espectrofotometria UV-Vis 14
Figura 2: Mecanismo de ação sugerido das nanopartículas de prata como agente
antimicrobiano
Figura 3: Estrutura química do PVP 20
Figura 4: Imagem em MEV de filme de PVP 21
Figura 5: Redução química do Ag+ em PVP 22
Figura 6: Estrutura de silicato em camadas 2:124
Figura 7: Prováveis estruturas de PSL
Figura 8: Espectro UV-Vis da reação de síntese de AgNP utilizando PVP como agente
redutor e estabilizante
Figura 9: Espectro UV-Vis da análise do filme fino39
Figura 10: Difratograma dos filmes de A)PVP; B)PVP/NPAg 40
Figura 11: Difratograma das amostras de A) Bentonita; B) PVP/Bt; C) PVP/Bt
2,5%/NPAg; D) PVP/Bt5%/NPAg e E) PVP/Bt10%/NPAg43
Figura 12: Espectros no FTIV das amostras de A) bentonita; B) PVP; C) PVP/Bt; D)
PVP/NPAg; E) PVP/Bt2,5%/NPAg; F) PVP/Bt5%/NPAg e G) PVP/Bt10%/NPAg44
Figura 13: MEV e EDS dos filmes contendo: A) PVP; B) PVP/Bt; C) PVP/NPAg; D)
PVP/Bt 10%/NPAg;

LISTA DE TABELAS

ósito PSL e NPAg, suas	Tabela 1- Agrupamento de artigos originais sobre nanocompósi
	formas farmacêuticas e suas aplicações
	Tabela 2- Resultados da análise por FAAS
49	Tabela 3- Resultados da análise mecânica por ensaio de tração

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata					
Bt	Bentonita					
DLS	Espalhamento do Luz Dinâmico (Do inglês: "Dinamic Light Scatering")					
DRX	Difração de Raios X em pó (Do inglês: "Powder X-Ray Diffraction")					
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (Do inglês: "Energy					
	dispersive X-ray fluorescence spectra")					
FTIV	Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (Do					
	inglês: "Fourier-transform infrared spectroscopy")					
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (Do inglês: "Scanning Eletronic					
	Microscopy")					
NPAg	Nanopartículas de Prata					
PDI	Índice de polidispersão (Do inglês: "Polydispersity Index")					
PSL	Nanocompósito polímero silicato lamelar					
PVP	Polivinilpirrolidona					
SPR	Ressonância Plasmônica de Superfície (Do inglês: "Surface Plasmon					
	Resonance")					
UV-Vis	Ultra-Violeta Visível					

SUMÁRIO

1.	I	NTRODUÇÃO	12
2.	R	REVISÃO DE LITERATURA	13
	2.1.	Nanopartículas de prata	13
	2.1	.1. Propriedades físico-químicas e caracterização	13
	2.1	.2. Propriedade antimicrobiana	15
	2.2.	Nanocompósitos	17
	2.2	1. Nanocompósitos poliméricos de prata	19
	2.2	.1.1. Polivinilpirrolidona (PVP)	20
	2.2	.1.1. Técnica de evaporação do solvente	23
	2.3.	Nanocompósito polímero silicato lamelar	23
	2.3	.1. Bentonita	26
	2.4.	Nanocompósito PSL e nanopartículas de prata	27
3.	C	OBJETIVOS	32
	3.1.	Objetivo geral	32
	3.2.	Objetivos específicos	32
4.	Ν	IETODOLOGIA	33
	4.1.	Síntese das nanopartículas de prata	33
	4.2.	Caracterização das nanopartículas de prata	33
	4.2	.1. Espectrofotometria de UV-Visível (UV-Vis)	33
	4.2	2.2. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	33
	4.2	.3. Potencial Zeta	34
	4.3.	Síntese e caracterização do filme fino	35
	4.4.	Síntese dos filmes contendo PVP/Bt/NPAg	35
	4.5.	Caracterização dos filmes contendo PVP/Bt/NPAg	35
	4.5	.1. Difração de raios X (DRX)	35

4.5.2. Espectrosco	opia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIV) 36
4.5.3. Microscopi	a eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por
energia dispersiva (EDS)	
4.5.4. Ensaio mec	ânico de tração 36
5. RESULTADOS I	E DISCUSSÃO
5.1. Suspensão colo	vidal PVP/NPAg
5.2. Filme fino	
5.3. Filmes de PVP	/Bt/NPAg
6. CONCLUSÃO	
REFERÊNCIAS	

1. INTRODUÇÃO

A utilização da prata como agente antimicrobiano há muito é descrita. A prata nanoparticulada é a forma mais estudada atualmente para aplicações médicas. Isso porque as nanopartículas de prata (NPAg) atuam por diferentes mecanismos de ação na inibição e morte celular de microrganismos. Isso previne o desenvolvimento de resistência, que, junto ao fato de que as NPAg possuem ação antimicrobiana com menores efeitos adversos (MEDICI et al., 2019). Nesse aspecto, algumas formas farmacêuticas com prata são descritas e comercializadas, como a suspensão coloidal de nanopartículas, creme dermatológico, solução oftálmica, aerossol e filmes. Esta última é uma das alternativas que vêm sendo bastante estudada por ter ampla aplicação e versatilidade, além de produzir maior eliminação de bactérias, mais fácil utilização e menor tempo de cicatrização (MOSER; PEREIMA; PEREIMA, 2013).

Diversos materiais podem ser utilizados para produção de filmes, porém as poliméricas se destacam por sua multifuncionalidade devido à possibilidade de uso de diferentes polímeros, geralmente utilizando os que possuem baixo custo, biocompatibilidade e capacidade de biodegradação, características importantes para formação de curativos (NG et al., 2013). Além disso, alguns polímeros possuem propriedades físico-químicas que possibilitam atuação no processo de síntese de nanopartículas como agente redutor, catalisador e/ou estabilizante.

Nesse contexto, a polivinilpirrolidona (PVP) se sobressai por ser polímero biocompatível, não tóxico e atuar como catalizador e estabilizante na redução química da prata, compondo um excelente material para aplicação médica (WANG et al., 2005). Contudo, uma desvantagem de seu uso é a característica de síntese de filmes com propriedades mecânicas pobres. Visto as características dos compostos já descritos, a formação de nanocompósito polímero silicato lamelar (PSL) é justificada, sendo possível assim a síntese do ativo e melhora nas propriedades mecânicas. Para escolha da argila, temos a bentonita como excelente alternativa, sendo esta uma argila mineral natural, com boa capacidade de absorção de água e configurada em camadas, com grande espaço interlamelar, o que promove o transporte de ativos e melhores propriedades mecânicas (MOOSAVI, 2017).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata (NPAg) têm protagonizado o cenário dos nanomateriais por suas propriedades ópticas, elétricas, térmicas e biológicas únicas que repercute na utilização em diversas áreas da ciência, como medicina, agricultura, energias renováveis, cosmética e farmacêutica (ZHANG et al., 2016). Apesar de existirem relatos de seu uso na forma de suspensão coloidal há mais de 100 anos (NOWACK; KRUG; HEIGHT, 2011), somente mais recentemente, com o avanço da nanotecnologia, é que estão sendo tecidas maiores considerações. A investigação de características físico-químicas das NPAg é fundamental, pois fatores como tamanho, forma, revestimento de superfície, aglomeração são particularmente importantes na determinação de suas interações e impactos em diferentes ambientes químicos e biológicos (WEI et al., 2015).

2.1.1. Propriedades físico-químicas e caracterização

Nesse cenário, as propriedades ópticas das NPAg – que resultam de sua interação com a luz – são de grande importância, pois quando submetida a radiação luminosa há oscilação coletiva e coesa dos elétrons da banda de condução livre (banda SPR) das nanopratas, que resulta em um decaimento radioativo – com grande espalhamento de luz visível – e em um não radioativo, com transformação de energia do fóton em térmica, ilustrada na figura 1A (WEI et al., 2015). A banda SPR pode ser investigada por espectrofotometria UV-Vis, a qual reflete aspectos, como tamanho, forma, ambiente dielétrico e interações eletromagnéticas em nanopartículas de tamanho mínimo de 2 nm, encontrando-se de 370 a 380 nm nanopartículas em bastões, 408 a 430 nm esféricas, 450 a 600 nm cubos e 670 a 740 nm triangulares, demonstrados na Figura 1B (NOGUEZ, 2007). No contexto da síntese de NPAg, os parâmetros definidos podem ser alterados para ajustamento da banda SPR em características desejadas, assim como a estabilidade da suspensão também pode ser avaliada devido ao deslocamento do pico de absorção para comprimentos do onda superiores quando há aglomeração.

Paralelo a isso, sabe-se que o tamanho de partícula e carga superficial interferem conjuntamente na formação de NPAg estáveis, geralmente, desejando-se que estas componham um sistema monodisperso. Essas características podem ser investigadas por espalhamento de luz dinâmica (DLS), o qual verifica a intensidade de luz espalhada de um laser que passa por

um coloide em função do tempo, determinando-se o tamanho hidrodinâmico das partículas, o qual sofre influência do movimento browniano destas (PATIL; CHOUGALE, 2021). O índice de polidispersão (PDI) é uma medida obtida por DLS que reflete a distribuição dos tamanhos de partículas em uma amostra e é utilizado como parâmetro para avaliar a formação de aglomerados – quando abaixo de 0,3 indica ausência de agregados, caracterizando como sistema monodisperso (GREULICH et al., 2011).

Figura 1: A) SPR com elétrons sendo levados à oscilação devido ao forte acoplamento com luz incidente num comprimento de onda específico; B) Representação de banda SPR de nanopartículas de prata obtida por análise por espectrofotometria UV-Vis.



A carga superficial também é fator relevante, pois define sobre interação interfacial com o meio dispersante, devido à dissociação de grupos funcionais superficiais da partícula ou adsorção de íons presentes no meio de dispersão (SCHAFFAZICK et al., 2003). Para estabilidade do coloide, as cargas de superfície das partículas devem possuir capacidade de repulsão suficiente para impedir agregação entre elas. A verificação disso pode ser feita por medição do potencial zeta, que é dado pela diferença entre o potencial elétrico da solução e o da superfície de cisalhamento da partícula. Nessa, as partículas carregadas eletricamente se movem ao eletrodo de carga contrária com velocidade proporcional a quantidade de carga da partícula e ao campo elétrico externo fornecido (LIN et al., 2014). Valores obtidos maiores de +30mV ou menores que -30mV indicam partículas estáveis com sinal revelando carga superficial positiva ou negativa, respectivamente (do NASCIMENTO et al., 2016).

Além de DLS, o tamanho e morfologia podem ser investigados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). O MEV consiste na passagem da amostra por um feixe de elétrons, elétrons secundários ou retroespalhados. Conforme ocorre esse processo, há formação da imagem e observação, principalmente, da morfologia superficial (MAMANI, 2009). O MEV também é utilizado para avaliar dispersão de nanopartículas em matrizes ou materiais a granel. Em combinação com essa, pode ser realizada análise por meio de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), a qual detecta a composição elementar da amostra avaliada, utilizando-se da detecção de raios-x emitidos pela amostra durante o bombardeio por um feixe de elétrons (RAJESHKUMAR; BHARATH, 2017). De forma semelhante, o MET ocorre pela transmissão de elétrons, produzidos e acelerados por uma diferença de potencial (KHAN; SAEED; KHAN, 2017). Somado a identificação de forma e tamanho das partículas, através de MET também é possível observar morfologia e estado de agregação (LIU et al., 2012).

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica analítica utilizada para investigação de estruturas com aspecto cristalino, podendo ser feita a identificação de espécies químicas e medição de grau de cristalinidade. A análise por DRX ocorre de modo que um feixe de raios-X é projetado no material e o feixe incidente é espalhado pelos átomos que resulta nos padrões de difração. Desse modo, pode ser investigado diversos materiais, como NPAg, determinando sua natureza cristalina (RAJESHKUMAR; BHARATH, 2017). Ademais, também é utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) – radiação infravermelha passa pela amostra, sendo em parte absorvida, resultando em espectro de absorção e transmissão – para investigação de nanopartículas, sobretudo para identificação de grupos funcionais orgânicos envolvidos na sua síntese (ROHMAN; MAN, 2010). Assim, as técnicas de caracterização são parte imprescindível para entendimento e associação das propriedades físicas e químicas às propriedades biológicas das NPAg. Dentre estas, destaca-se a atividade antimicrobiana.

2.1.2. Propriedade antimicrobiana

Desde a antiguidade, há quase 5000 anos atrás, é conhecido o uso da prata, em suas diversas formas, para fins de conservação de produtos, como alimentos e bebidas (RAJESHKUMAR; BHARATH, 2017). Na medicina, a prata teve aplicação desde o uso como fios para suturar feridas cirúrgicas, como em folhas curativas utilizadas em soldados da Primeira

Guerra Mundial com fim de impedir infecções e promover cura mais rápida. Ainda, foi empregada para tratamento de infecções, como gonorreia, sífilis, gastroenterite, conjuntivite (MEDICI et al., 2019). Contudo, mais recentemente, com o avanço da tecnologia e crescimento da resistência bacteriana aos antibióticos tradicionais, a utilização das nanopartículas de prata tem protagonizado este cenário. Isso porque verificou-se que NPAg, devido ao seu tamanho, possui alta reatividade contra microrganismos com menores efeitos adversos que a prata iônica (DAS et al., 2020; MEDICI et al., 2019).

O mecanismo de ação da prata nanoparticulada na célula bacteriana ainda não é totalmente esclarecida, mas possui alguns pontos descritos, como o de sua interação em diferentes locais e modos na bactéria. Uma rota proposta consiste na atração eletrostática da membrana, produção de radicais livres, alterações na permeabilidade e vazamento do conteúdo intracelular; ainda, modulação nos padrões de fosfotirosinas envolvidas na progressão do ciclo celular e na síntese de polissacarídeo capsular; interações com grupamentos tiol, inibindo a síntese e função de proteínas; interrupção da replicação de DNA; alteração na respiração celular com produção de espécies reativas de oxigênio, conforme figura 2 (DURÁN et al. 2016). Ainda, acredita-se que essa interação é dada pela liberação de íons Ag⁺ das NPAg, quando em solução aquosa (RAHIMI et al., 2020). Essa grande quantidade de sítios de ação previne o desenvolvimento de resistência e justifica a ampla aplicação de nanopratas em diversos materiais.



Figura 2: Mecanismo de ação sugerido das nanopartículas de prata como agente antimicrobiano.

Fonte: Adaptado de Pareek et al., 2018

Nesse cenário, as NPAg têm sido empregadas em vários campos, desde uso doméstico até tratamento de água e esterilização de dispositivos médicos (YAQOOB et al., 2020). Uma das principais áreas é no manejo e terapia de diferentes injúrias associada a infecções. Assim sendo, diversos modos de veiculação para aplicação na área da saúde vêm sendo descritos e comercializados, como a suspensão coloidal de nanopartículas (Perform[®]), creme dermatológico (Silglós[®]), solução oftálmica (Argirol[®]), aerossol (Silverbac[®]) e filmes poliméricos (Sterlitech[®]). Este último é uma das alternativas que vêm sendo amplamente estudada por ter vasta aplicação e versatilidade (NG et al., 2013). Assim sendo, a incorporação de NPAg em matrizes poliméricas agrega os benefícios e propriedades de ambos os materiais, eleva a ação curativa e antimicrobiana e constitui área promissora de estudo (DALLAS; SHARMA; ZBORIL, 2011).

2.2. Nanocompósitos

Compósito é definido como a mistura e ligação, em escala macroscópica, de dois ou mais materiais heterogêneos e diferentes em termos de composição, morfologia e propriedades, formando um novo com características distintas dos de origem. Geralmente, é constituído por uma fase contínua, também chamada de matriz, que engloba uma fase descontínua, reforço ou enchimento, definindo a forma do material e alterando as propriedades mecânicas, de modo que confere vantagens, tais como resistência à corrosão, alta resistência à tração, alta capacidade de carga e maior resistência ao esgotamento (BISWAL; BADJENA; PRADHAN, 2020).

A utilização de materiais compósitos há muito é descrita, datando de 1500 a.C. (NAGAVALLY, 2017). Mais recentemente, um novo tipo tem tido destaque por apresentar características e propriedades diferentes do convencional, esses são denominados de nanocompósitos, que possuem, pelo menos, um dos materiais componentes em escala nanométrica, isto é, menor que 100nm (YANG et al., 2015). Os nanocompósitos são conhecidos como o material do século XXI, devido à possibilidade de atender a demanda em tecnologias avançadas, não solucionadas por microcompósitos e monolíticos. A compreensão das propriedades gerais desses ainda é pouco descrita, porém sabe-se que as mudanças são decorrentes da diminuição do tamanho até determinado nível, chamado de tamanho ou nível crítico (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009). Como grande parte das interações químicas e físicas são governadas por superfícies e propriedades de superfícies, é

notado que à medida que se tem a diminuição do tamanho até a escala nano, ocorre um aprimoramento nas interações de interface de fases, fator importante na melhoria das propriedades. Sendo assim, a razão área/volume da superfície do material de reforço utilizado em sistemas nanocompósitos é determinante na relação estrutura-propriedade (SHIRDAR et al. 2019).

Além da influência do tamanho e relação entre as fases de um nanocompósito na variação das propriedades, essas são grandemente influenciadas pela dimensão da matriz, carga, forma, orientação, grau de dispersão e método de preparação (HUSSAIN et al., 2006). Tais características estão diretamente ligadas aos tipos de materiais que podem ser utilizados para a síntese e composição, onde podemos classificar em três grupos de acordo com a matriz: Nanocompósitos de matriz cerâmica (NCMC); Nanocompósitos de matriz metálica (NCMM); Nanocompósitos de matriz polimérica (NCMP).

O primeiro tipo é constituído por uma matriz cerâmica, que é um composto químico geralmente formado por nitretos, silicatos e óxidos, e reforço metálico em escala nanométrica (BHARTI et al., 2020). Com a adição da fase metálica, a durabilidade da cerâmica pode ser melhorada, resultando em propriedades mecânicas superiores, como dureza e tenacidade à fratura, resultante da relação entre as diferentes fases (OMANOVIĆ-MIKLIČANIN et al., 2020).

Já os nanocompósitos de matriz metálica (NCMM) são materiais multifásicos compostos por fase contínua metálica dura ou liga, comumente elaborados de elementos como Al, Mg, Pb, Sn, W e Fe, no qual algum material nanométrico é englobado (OMANOVIĆ-MIKLIČANIN et al., 2020). A utilização destes trouxe melhorias ao compósito, quanto ao seu comportamento à tração e à compressão, suas propriedades mecânicas em altas temperaturas, suas propriedades mecânicas dinâmicas, sua resistência ao desgaste, incluindo a arranhões, sobre seu coeficiente de expansão térmica, capacidade de amortecimento e resistência à corrosão seca ou úmida (MALAKI et al., 2019).

Nesse contexto, sabe-se que os polímeros são materiais versáteis, conhecidos por sua ductibilidade, fácil processamento, menor peso e vasta área de aplicação, inclusive como matriz. Porém, quando comparado com metais ou cerâmicas, esses demonstram limitações, como menor estabilidade, baixa resistência e propriedades mecânicas pobres. Diante disso, a adição de carga nanométrica, atua como um reparador de tais deficiências, tornando o nanocompósitos de matriz polimérica (NCMP) o material mais eficiente e amplamente utilizado em diversas áreas da indústria (BHARTI et al., 2020). As características inerentes aos NCMP

destacam-os em relação a materiais tradicionais, podendo ser mencionados sua alta resistência específica, alto módulo específico, alta tolerância a danos, propriedades da barreira, retardamento da chama e boas características de amortecimento, tendo aplicações como barreira de gás para embalagens e artigos esportivos, em sistemas de armazenamento de energia, em materiais eletrônicos, setores automotivos e de revestimentos (OMANOVIĆ-MIKLIČANIN et al., 2020).

Um ponto relevante na constituição do NCMP é quanto à interação entre o polímero e seu material de enchimento, em nível molecular, que promove atração entre eles, com consequente exibição de propriedades otimizadas de ambos os materiais (OMANOVIĆ-MIKLIČANIN et al., 2020). Dentre os diversos tipos de *nanofillers* utilizados para a funcionalização de polímeros, as nanopartículas de prata (AgNP) constituem o nanomaterial mais procurado, devido às suas propriedades extensivamente investigadas e elucidadas, destacando-se sua energia elétrica, óptica, catalítica e excelentes propriedades antimicrobianas (DALLAS; SHARMA, ZBORIL, 2011).

2.2.1. Nanocompósitos poliméricos de prata

Para a composição de um material contendo NPAg de múltiplas aplicações e usos, se tem a necessidade de estabilização das partículas. Nesse aspecto, os polímeros destacam-se como materiais de primeira escolha, visto sua morfologia específica, natureza química e estrutural, que possibilitam incorporação adequada das nanopartículas e também podem ser utilizados como sítios reativos para síntese das NPAg, devido aos grupos funcionais de alguns polímeros (DALLAS; SHARMA, ZBORIL, 2011).

Com isso, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos e têm revelado significante melhora de características dos materiais produzidos, como o de Nasar et al. (2020), onde foi sintetizado nanocompósito de polivinilalcool e AgNP e observou-se que o material apresentou melhor estabilidade térmica à medida que se aumentou a quantidade de nanopartícula e em comparação ao polímero sozinho. Também, a atividade eletrocatalítica sustentável das NPAg somada a polímeros condutores tem sido amplamente investigada na produção de sensores eletroquímicos como alternativa de baixo custo na detecção de substâncias com ampla aplicação (ADHIKARI et al., 2020).

Nesse contexto, uma das principais áreas é quanto à produção de nanocompósitos de prata para uso na área médica e farmacêutica. Diversos trabalhos têm sido publicados e é

relatado ampla atividade antimicrobiana, como o de Muchintala et al. (2020) que produziram nanocompósito composto por peptídeos de cecropin e NPAg com ação antibacteriana, esta ocorreu através de danos na membrana externa e subsequente liberação e difusão de NPAg na célula bacteriana, com baixo risco de desenvolvimento de resistência por agentes patogênicos. Yu e colaboradores (2019) desenvolveram nanofibras de celulose e nanopartículas de prata, onde observaram que o nanocompósito exibiu forte atividade antimicrobiana contra patógenos gram-negativos e gram-positivos transmitidos por alimentos, sem exibição de citotoxidade. Devido ao amplo espectro de uso e biocompatibilidade relatada, a elaboração de filmes poliméricos contendo NPAg já é descrita. Esses apresentam vantagens em relação aos de prata iônica, como maior eliminação de bactérias, menor tempo de cicatrização, assim como liberação prolongada da prata (MOSER; PEREIMA; PEREIMA, 2013).

Apesar de já comercializada, a busca por novas alternativas, principalmente quanto à alternância de polímero e quanto aos métodos de síntese das nanopartículas têm ocorrido. Nesse ínterim, a capacidade do polímero de reduzir *in situ* a prata iônica à nanopartícula é fator de destaque, pois não utiliza reagentes orgânicos biologicamente e ambientalmente tóxicos. Sendo assim, o polivinilpirrolidona (PVP) emerge como excelente opção para uso biomédico e farmacêutico em decorrência da sua capacidade de redução da prata iônica e estabilização das nanopratas, assim como por sua reconhecida biocompatibilidade (TEODORESCU; BARCEA, 2015).

2.2.1.1. Polivinilpirrolidona (PVP)

Também denominado de polividona ou povidona, o PVP consiste em um polímero sintético obtido primordialmente pelo pesquisador Walter Reppe através da reação inicial de acetileno e formaldeído. Este polímero é constituído por monômeros compostos por uma cadeia de carbono contendo um grupo amida no substituinte lateral e tendo uma estrutura de poli-N-vinilamida (FIGURA 3).

Figura 3: Estrutura química do PVP.



Fonte: Teodorescu; Barcea, 2015.

Este consiste em um pó fino, higroscópico e não tóxico (TEODORESCU; BARCEA, 2015). Quanto a solubilidade, devido a possuir grupos funcionais hidrofóbicos e hidrofílicos, o PVP interage com diversos solventes – água e solventes orgânicos, como álcool, clorofórmio, ácido acético – e é praticamente infinitamente miscível em qualquer proporção. Em solução, este possui resistência à temperatura.

O PVP exibe diferentes pesos moleculares. Dependendo do peso da cadeia polimérica, a viscosidade da solução contendo PVP é alterada. Devido à dificuldade de medição direta do peso molecular (PM), o PVP é comumente classificado quanto ao valor K, que é a viscosidade relativa baseada no PM, sendo o aumento nesse valor correspondente ao aumento da viscosidade da solução (LUO et al., 2021).

Em meio fisiológico, o PVP é quimicamente inerte, sendo biocompatível, hemocompatível e não irritante aos tecidos. Em baixos pesos moleculares, quando ingerido, é rapidamente e completamente excretado pelos rins. Em administração parenteral, o PM é relacionado inversamente ao *clearance* renal (LUO et al., 2021). Assim, a escolha do PM e do consequente valor K deve ser compatível a finalidade de seu uso.

Diversas aplicações têm sido descritas, como na área de cerâmicas (PATRA et al., 2018), revestimentos e tintas (YOKOYAMA et al., 2020), litografia (JI et al., 2021), fibras (EDIKRESNHA et al., 2021), elétrica (SHUBHA et al., 2022), ótica (WONCI et al., 2022). Além dessas, a utilização do PVP na indústria farmacêutica e médica consiste em um dos mais relevantes e atuais campos de uso (KURAKULA et al., 2020).

Os filmes obtidos com PVP são de aspecto transparente e rígidos, são higroscópicos, adesivos, solúveis (TEODORESCU; BARCEA, 2015). Através da técnica de MEV é observado a característica superficial lisa e uniforme, conforme Figura 4. A adição de agentes ativos nesses são comumente descritas, visto a excelente compatibilidade do polímero com diferentes substâncias que possuem propriedade farmacológica e o seu caráter inerte.



Figura 4: Imagem em MEV de filme de PVP.

Nesse cenário, a incorporação de nanopartículas (NPs) metálicas tem sido amplamente realizada devido ao extenso uso do PVP como agente estabilizante e no controle de forma e tamanho das NPs, nessas inclui-se: elementos plasmônicos – Ag, Au, Cu; Elementos catalíticos – Pd, Pt; Elementos magnéticos – Co, Ni; Composições bimetálicas – Au-M, Pt-M (KOCZKUR et al., 2015). O estudo deste polímero quanto ao seu caráter de síntese tem sido realizado. Wu e colaboradores (2010) investigaram a habilidade e mecanismo de redução da Ag⁺ pela povidona. Nele, foi obtida AgNPs em temperatura ambiente e solução aquosa, o que não ocorreu para outros íons, como Pt⁺⁴ e Cu⁺², justificada pela pequena possibilidade de competição de separação de complexos iônicos para formação do complexo Metal-PVP. Essa capacidade de redução da prata pelo PVP, conforme Figura 5, ocorre pela estrutura contendo esqueleto de polivinil com anel pirrolidona, que favorece a formação de grupos de coordenação, no qual os íons metálicos podem ser reduzidos pelos grupos carbonila do polímero (UDAYABHASKAR et al 2012).





Fonte: Orooji et al., 2021.

Essas características descritas do PVP o elegem como excelente escolha para matriz polimérica na composição de filmes contendo NPAg para aplicação médica e farmacêutica por não necessitar de outros reagentes, sobretudo orgânicos, tóxicos e ambientalmente incorreto. Para sua produção, a técnica de evaporação do solvente consiste na metodologia mais tradicional para formação de filmes poliméricos (SHAMEEM et al., 2021).

2.2.1.1. Técnica de evaporação do solvente

Solvent casting ou evaporação do solvente é uma técnica simples para a produção de filmes poliméricos de diferentes espessuras. Esta se baseia no uso de polímero solúvel a um solvente volátil ou à água, em que seja formada solução com certa viscosidade e que, quando seca, esta tenha capacidade de formar filme homogêneo (SIEMANN, 2005).

Nessa técnica, a orientação das moléculas de polímero para formação do filme é causada pelo movimento do polímero induzido pela remoção do solvente. A retirada de solvente de uma solução polimérica pode causar estiramento das ligações químicas nas moléculas poliméricas, resultando em orientação molecular, sendo um processo em que, ao contrário da maioria onde as forças de alongamento são aplicadas externamente, as forças de alongamento são causadas pela restrição da vibração planar (POWERS; COLLIER, 1990). Desse modo, a etapa de secagem pode ser usada para manipular as propriedades finais do filme.

Em relação ao PVP, um contraponto são as pobres propriedades mecânicas dos filmes formados. Nesse aspecto, a incorporação de outros materiais vem sendo investigada e, dentre esses, as argilas, ao formar nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas que amplie suas aplicações (NAWAZ et al., 2018).

2.3. Nanocompósito polímero silicato lamelar

A formação de nanocompósito polímero silicato lamelar (PSL) consiste na incorporação de materiais de silicato e de argilas em camadas dispersos em uma matriz polimérica (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). O primeiro relato desse tipo de incorporação foi há mais de 50 anos, porém mais amplamente investigada a partir da década de 1990, com dois marcos para o novo interesse nesse material: i) síntese pelo grupo de pesquisa Toyota de nanocompósito de poliamida com propriedades térmicas e mecânicas melhoradas significativamente; ii) desenvolvimento ambientalmente seguro de nanocompósitos compostos por silicatos em camadas e polímeros fundidos (VAIA et al., 1993). Desde então, houve maior vigor na investigação desses materiais, assim como em novas alternativas de seus componentes, polímeros e silicatos em camadas.

Os silicatos em camadas utilizados para síntese são minerais argilosos estruturados em camadas finas de folhas tetraédricas compostas por silício ligado a quatro átomos de oxigênio e folhas octaédricas nas quais um metal, como alumínio (Al), ferro (Fe), magnésio (Mg) e lítio (Li), é cercado por seis átomos de oxigênio (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). Essas podem formar rede cristalina de silicatos em camadas 1:1 – folha tetraédrica fundida a uma octaédrica com átomos de oxigênio compartilhados – e em camadas 2:1, conhecidos como filossilicatos – camadas bidimensionais com folha octaédrica central unida a duas tetraédricas externas com oxigênios compartilhados (KILIARIS; PAPASPIRIDAS, 2010), conforme Figura 6, e exibe espessura das camadas em torno de 1nm e comprimento variável de 300 Å à escala mícron, com relação comprimento:espessura maior que 1000.



Figura 6: Estrutura de silicato em camadas 2:1.

Fonte: Adaptado de Beyer, 2002.

Em sua formação básica, a estrutura 2:1 contendo silício nas camadas tetraédricas e alumínio na folha octaédrica é chamada de pirofilita, não há espaçamento interno devido a não expansão em meio aquoso. Quando o silício é substituído, na folha tetraédrica por alumínio, há a resultante denominada de mica. Esta confere carga negativa à superfície que é estabilizada por íons catiônicos potássio. O potássio, devido ao seu tamanho, encaixa-se entre as camadas no espaço hexagonal, gerando atração eletrostática, que promove a junção entre folhas. Desse modo, as micas não expandem na presença de água e não possuem área de superfície interna

(PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). Contudo, se as lamelas são compostas de átomos de silício coordenados de forma tetraédrica fundidos em um plano octaédrico comum de magnésio (Mg2+) e alumínio (Al3+) têm-se as denominadas montmorilonita, principal componente de argilas esmectitícas, e são os principais silicatos em camadas utilizados para a formação de PSL (KILIARIS; PAPASPIRIDAS, 2010)

No entanto, materiais contendo polímero e argila com pouca interação entre os componentes não constitui nanocompósito – e sim compósito com separação de fases – ao exibir propriedades semelhantes aos microcompósitos tradicionais. Quando obtido PSL, a argila pode ser encontrada na sua forma intercalada ou esfoliada (Figura 7). Na primeira, as macromoléculas poliméricas se difundem entre as camadas da argila, gerando estrutura multicamadas bem ordenada. Na segunda, há a dispersão e separação das camadas da argila na matriz polimérica, o que maximiza a interação entre os componentes. Os nanocompósitos têm sido caracterizados através da técnica de DRX, a qual monitora os picos de difração e é utilizado para revelar a ordem estrutural dos silicatos, podendo ser utilizada análise por MET de modo complementar.





Fonte: Adaptado de Kiliaris; Papaspiridas, 2010.

Nesse contexto, algumas argilas podem ser utilizadas para a síntese de PSL por intercalação. Melhorias significativas nas propriedades dos materiais têm sido descritas quando formado o nanocompósito, que incluem superiores propriedades mecânicas, estabilidade térmica, de barreira e liberação controlada de fármacos (CASARIEGO et al., 2009). Assim,

dentre os materiais argilosos descritos, a bentonita, argila do grupo das esmectitas, tem sido avaliada em associação a polímeros hidrofílicos como o PVP como excelente alternativa para formação de PSL. Em exemplo, o estudo de Santos e colaboradores (2020), que obtiveram com sucesso o nanocompósito PVP/bentonita enriquecidos com óleo essencial de *Syzygium aromaticum* com ação larvicida.

2.3.1. Bentonita

A bentonita (Bt) é uma argila natural com alta capacidade de absorção de água. O nome bentonita advém de cidade de *Fort Benton*, onde esta foi encontrada em larga escala. Suas propriedades vêm sendo descritas há quase 3000 anos na Grécia antiga. Esta não tem composição química fixa, mas é constituída majoritariamente de montmorilonita (MMT), com níveis de sódio, cálcio, alumínio, magnésio e água variáveis de acordo com a região (MAXIM et al., 2016).

Compõe o grupo das esmectitas em camadas 2:1 com folha octaédrica de alumínio entre duas tetraédricas de sílica e cátions trocáveis nas camadas intermediárias compensando a carga negativa das camadas de silicato (BORAH et al., 2021). A cor pode variar de branco, amarelo, verde, creme, rosa, cinza, marrom ou preto com pouco odor e gosto. Insolúvel em água e apresenta caráter alcalino com pH em torno de 8 a 10 (MAXIM et al., 2016).

O seu uso vem da sua capacidade de dilatação na água, que modifica suas propriedades de adesão, de plastificação, de lubrificação e de suspensão. Devido a sua grande área de superfície, pode ser utilizada como carreador de substâncias (BORAH et al., 2021). Na medicina, ela tem ação como detoxificante, contra infecções do trato gastrointestinal e, dentre esses, ação como curativa em lesões e úlceras associada a ação antibacteriana (MOOSAVI, 2017). Devido a sua estrutura 2:1, a bentonita se adequa como excelente suporte de nanopartículas metálicas, como NPAg, com boa adsorção e alta dispersão, além de manter a estrutura cristalina. Nesse contexto, estudos vêm sendo feitos utilizando a bentonita em materiais híbridos e, mais recentemente, o uso da bentonita em PSL com NPAg como ativo antimicrobiano tem sido investigado (ABDELKRIN et al., 2020).

Ademais, na composição de filmes de nanocompósito. PSL, a bentonita tem, dentre outros aspectos, melhorado as propriedades mecânicas do material. No estudo de Idris; Yucel (2021), a adição da bentonita em filmes de PVP/CMC/goma aumentou as propriedades mecânicas, como elevação da elasticidade, em comparação com os filmes sem argila. O trabalho

de Karuppusamy et al. (2018) demonstrou que a utilização da bentonita melhorou muito resistência mecânica dos filmes nanocompósitos de quitosana/PVP. Em filmes de celulose/PVP, o incremento de bentonita conferiu boa deformabilidade e propriedades mecânicas adequadas para se adaptar a grandes deformações durante a aplicação e uso independente das diferentes morfologias das bentonitas escolhidas para estudo (MICHELE et al., 2022). Desse modo, é justificado sua adição em filmes de PVP para melhoria das propriedades gerais.

2.4. Nanocompósito PSL e nanopartículas de prata

Estudos envolvendo nanocompósitos polímero silicato lamelar incorporados com nanopartículas de prata estão tendo maior relevância nos últimos 13 anos. Consulta realizada no dia 10 de março de 2023 nas bases de dados ScienceDirect e PubMed com os termos "polymer layered silicate nanocomposites AND silver nanoparticles" selecionando apenas artigos de pesquisa publicados nos últimos 13 anos resultam em 536 e 4 artigos, respectivamente, que exibem uma variedade de pesquisas e aplicações, sendo a área da saúde uma das mais exploradas.

No estudo de Kim; Ihn; Na (2011), a síntese de NPAg em PSL constituído por polímero de acrilato de uretano e MMT intercalados produziram filme com crescimento de nanopartículas controlado e com melhor propriedade de estabilização desta, visto que ambos os componentes trabalham de modo sinérgico para este efeito. A ação antimicrobiana também tem sido relatada, como na pesquisa de Huang e colaboradores (2022), que investigaram a produção de filme de polidimetilsiloxano/MMT/NPAg e foi observado forte atividade antimicrobiana para tratamento de feridas, além de superiores propriedades térmicas e mecânicas em relação aos materiais separados, também observado para amido/MMT/NPAg no estudo Abreu et al. (2015), para PSL de quitosana/rectorita/NPAg (LUO; XIE; WANG, 2015), para quitosana/MMT/NPAg (GABRIEL et al., 2017) e para PVA/amido/MMT/NPAg (MATHEW et al., 2018). Ademais, a capacidade de liberação modificada/controlada das nanopratas do nanocompósito PSL foi observada por Shamelli et al. (2011), Girdthep et al. (2014) e Tian et al. (2015). Somado a isso, a investigação de uso para tratamento de feridas tem sido recentemente descrita. Daghian et al. (2021) verificou que quitosana/talco/NPAg foi capaz de acelerar o processo de cicatrização de feridas devido a sua capacidade de melhora na

fibroplasia, produção de colágeno, epitelização e redução da inflamação. Além disso nanocompósito de celulose/MMT/NPAg foi capaz de destruir biofilme de *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, microrganismos de relevância em feridas crônicas com potencial invasivo e produtor de quadro séptico (HORUE et al., 2020). A tabela 1 agrupa alguns dos estudos encontrados. DAIRI et al. (2019) observou boas propriedades de filmes de Celulose/MMT/NPAg para aplicação como antimicrobiano, antioxidante e como material de revestimento. Isso também foi descrito por Jin et al. (2019), Girdthep; Limwanich; Punyodom, (2022), Deng et al. (2022) e Hong et al. (2022). Estudo para avaliação no tratamento de câncer também foi descrito (RZAYEV et al., 2018).

Tabela 1: Agrupamento de artigos originais sobre nanocompósito PSL e NPAg, suas formas farmacêuticas e suas aplicações.

Polímero/Argila	Nanopartícul	Forma	Aplicação	Referência
	а	farmacêutica		
Poliéster/MMT	Ag	Filme	Agente	KONWAR;
			antimicrobiano	KARAK;
				MANDAL,
				2010.
Acrilato de	Ag	Filme	Não mencionada	KIM; IHN;
uretano/MMT				NA, 2011.
Quitosana/MMT	Ag	Pó	Agente	SHAMELLI
			antimicrobiano de	et al., 2011.
			liberação	
			controlada	
Poliacrilonitrila/M	Ag	Filme	Agente	HWANG;
MT			antimicrobiano	MA, 2012
Carboximetilquito	Ag	Filme	Agente	LING et al.,
sana/MMT			antimicrobiano	2013
Polipirrole/MMT	Ag	Pó	Agente catalítico	JLASSI et al.,
Poliácidolático/Ka	Ag	Filme	Agente	GIRDTHEP et
olinita			antimicrobiano de	al., 2014.
			liberação	
			controlada	

PVA/MMT	Ag	Nanofilme	Agente	ERDONM
			antimicrobiano	EZ et al.,
			para bactérias	2014
			resistentes	
Amido/MMT	Ag	Filme	Agente	ABREU et al.,
			antimicrobiano	2015.
Amido/MMT	Ag	Suspensão	Agente indicador	SHABANZA
			de reação	SHAMELI,
				2015
Policarbonato/MM	Ag	Filme	Agente	TIAN et al.,
Т			antimicrobiano de	2015
			liberação	
			modificada e	
			catalítico	
Quitosana/rectorita	Ag	Pó	Agente	LUO; XIE;
			antimicrobiano	wANG, 2015
Quitosana/rectorita	Ag	Filme	Agente catalítico	LING et al., 2015
Quitosana/MMT	Ag	Pó	Não mencionada	AZZAM et al., 2016
Polipirrol/MMT	Ag	Filme	Não mencionada	EBRAHIMI; GASHTI, 2016
Quitosana/MMT	Ag	Filme	Agente	GABRIEL et
			antimicrobiano	al., 2017
CMC/MMT	Ag	Filme	Atividade	RZAYEV et
			anticâncer	al., 2018.
Glucomannan/MM	Ag	Filme	Agente	ZHU et al.,
Т			antimicrobiano	2018
Quitosana/laponita	Ag	Filme	Agente	WU et al.,
			antimicrobiano e de	2018
			revestimento	

PVA/amido/MMT	Ag	Filme	Agente antimicrobiano	MATHEW et al., 2018
Celulose/MMT	Ag	Filme	Agente antimicrobiano, antioxidante e de revestimento	DAIRI et al., 2019
PVA/MMT	Ag	Filme	Agente antimicrobiano	MATHEW et al., 2019
Alginato/aminoarg ila	Ag	Filme	Agente antimicrobiano e revestimento	JIN et al., 2019
Poliamida/ paligorsquite	Ag	Filme	Agente antimicrobianoe anti-incrustante	WANG et al., 2019
Ágar/CMC/MMT	Ag	Filme	Agente antimicrobiano e de barreira	MAKWANA et al., 2020
Quitosana/bentonit a	Ag	Esferas	Agente antimicrobiano	ABDELKRIN et al., 2020.
Celulose/MMT	Ag	Pó	Agente antimicrobiano curativo	HORUE et al., 2020.
PVP/MMT	Ag	Suspensão	Não mencionado	YUAN; GOLDEN, 2020.
Quitosana/talco	Ag	Pó	Agente antimicrobiano curativo	DAGHIAN et al., 2021
Polidimetilsiloxan o/MMT	Ag	Filme	Agente antimicrobiano	HUANG et al., 2022
Poliácidolático/Ka olinita	Ag	Filme	Agente de barreira	GIRDTHEP; LIMWANICH;

				PUNYODOM,
				2022
Polibenzoxazina/h	Ag	Filme	Agente d	de DENG et al.,
aloisita			revestimento	2022
Polietileno/amido/	Ag	Filme	Agente	HONG et al.,
MMT			antimicrobiano e o	de ²⁰²²
			revestimento	

Fonte: Autoria própria.

Quanto a síntese do nanocompósito PVP/Bt/NPAg, nenhum artigo de pesquisa foi encontrado utilizando os termos "*polyvinylpyrrolidone AND bentonite AND silver nanoparticles*" nas bases de dados anteriormente mencionadas, até o dia 10 de março de 2023. Diante disso, visto o potencial e os avanços nos estudos desses materiais, é legítima a investigação de filmes de PVP/Bt/NPAg para aplicação na área da saúde.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Investigar o nanocompósito PVP/bentonita/NPAg na produção de filmes para aplicação na área da saúde.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar as NPAg utilizando a PVP como redutor e estabilizante;
- Caracterizar as NPAg;
- Quantificar as NPAg sintetizadas;
- Sintetizar filme fino;
- Caracterizar filme fino;
- Desenvolver os filmes compostos por PVP/Bentonita/NPAg;
- Caracterizar os filmes compostos por PVP/Bentonita/NPAg.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese das nanopartículas de prata

A síntese das nanopartículas de prata ocorreu de acordo com metodologia descrita Udayabhaskar e colaboradores (2012), onde 10 mg de nitrato de prata PA (Dinâmica, Brasil) foi dissolvido em 6ml de água destilada e a solução seguiu para sonicador (Sinergia Científica, Brasil) durante com 20 min. Por conseguinte, essa solução foi misturada a 30mL de solução aquosa de PVP K30 (3%) (Sigma Aldrich, Estados Unidos) e mantida sob agitação em placa agitadora (Quimis ® Q261M23, Brasil) por 30min.

4.2. Caracterização das nanopartículas de prata

A caracterização da suspensão coloidal foi realizada por espectrofotometria na região do UV-Vis, DLS, potencial zeta e espectroscopia de absorção atômica.

4.2.1. Espectrofotometria de UV-Visível (UV-Vis)

A técnica de UV-Vis é imprescindível na caracterização de nanopartículas de prata, visto à banda de ressonância de superfície plasmônica (SPR) característica das NPAg, além da possibilidade de indicação de formato e a estabilidade das nanopartículas. A espectrofotometria na região do UV-Vis ocorreu por meio da medição da absorbância em comprimentos de ondas de 200 a 800nm através de leitor de placas (Flextation® 3, EUA) em placa de poliestireno de 96 poços com fundo chato.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Bioquímica Metabólica (LBM/UFAL).

4.2.2. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A técnica de espalhamento de luz dinâmico determina o diâmetro hidrodinâmico das partículas por medir sua difusão através do movimento Browniano e converter este de forma a determinar o tamanho e sua distribuição usando a relação Stokes-Einstein (Malvern, 2017).

O DLS foi obtido por equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern, Inglaterra) sendo realizadas 20 corridas em triplicata e com índice de refração 1,390 e absorção 0,002.

O equipamento necessário para essa técnica está disponível no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TECNANO/UFAL).

4.2.3. Potencial Zeta

O potencial zeta mede a carga superficial da partícula pela diferença entre o potencial elétrico da solução e o da superfície de cisalhamento da partícula. Nessa, as partículas carregadas eletricamente se movem ao eletrodo de carga contrária com velocidade proporcional a quantidade de carga da partícula e ao campo elétrico externo fornecido. Através dessa medição é possível inferir sobre a estabilidade da suspensão, pois as partículas necessitam ter repulsão suficiente entre elas para impedir agregação. A análise por potencial zeta foi realizada em equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern, Inglaterra) sendo realizadas 50 corridas em triplicata.

O equipamento necessário para essa técnica está disponível no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TECNANO/UFAL).

4.2.4. Espectroscopia de absorção atômica

A concentração de prata na suspensão das NPs foi determinada por espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama (FAAS). Os padrões que constituíram a curva analítica foram preparados a partir de uma solução estoque de prata (1000 mg/L) (Specsol, Brasil) em meio de ácido nítrico. A equação da curva analítica foi definida por y = 0,0706x + 0,0098 com $r^2 = 0,9982$.

Um volume de 10 mL da suspensão anteriormente sintetizada foi centrifugado a 15000 rpm durante 20 min à 25 °C. O precipitado foi ressuspenso em 10mL de água pura e seguiu para centrifugação. O processo de lavagem foi repetido por três vezes. Alíquotas das amostras foram retiradas em cada etapa e submetidas à análise por espectroscopia de absorção atômica por atomização com chama utilizando chama de ar-acetileno e uma lâmpada de cátodo oco monoelementar por equipamento espectrômetro de absorção atômica modelo AA-7000 (Shimadzu, Japão). A conversão de Ag+ em AgNPs pode ser indicada pela diminuição na concentração de prata na mistura de reação (Awwad et al. 2012; El-Naggar et al. 2018). O limite de quantificação (LOQ) foi de 0,1mg/L.

4.3. Síntese e caracterização do filme fino

Foi formado filme fino em lamínula por meio de secagem em estufa a 50°C de 100µL de suspensão de PVP/NPAg sintetizada há 8 dias. Foi feita varredura de 200 a 800nm em espectrofotômetro UV-Vis GENESYS 180 (Thermo Scientific, EUA).

O equipamento necessário para essa técnica está disponível no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TECNANO/UFAL).

4.4. Síntese dos filmes contendo PVP/Bt/NPAg

Preparada a suspensão coloidal, foi adicionado bentonita sódica (Bentec Laviosa Chimica Mineraria S.p.A., Itália) em 2,5%, 5% e 10% baseado na massa de PVP e agitou-se em placa agitadora (Quimis ® Q261M23, Brasil) por 24h (GABRIEL et al., 2017). Após isso, a suspensão foi colocada no volume de 5mL em um aparato de 2cm de diâmetro para evaporação do solvente em estufa N11512i (Nova Instruments, Brasil) a 50°C por 12h. Filmes contendo apenas PVP, PVP/Bt e PVP/NPAg também foram sintetizadas.

4.5. Caracterização dos filmes contendo PVP/Bt/NPAg

A caracterização dos filmes foi realizada por análise das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.5.1. Difração de raios X (DRX)

Através da técnica de difratometria de raios X é possível observar o perfil de cristalinidade do material e seus planos de difração característicos. Para a técnica de DRX foi utilizado difratômetro de raios X 7000 Shimadzu, tendo como fonte de radiação CuK α (λ = 0,15406 nm) com voltagem de 30 kV e corrente de 30 Ma. Os dados foram coletados em ângulos de 3 a 90 graus, com taxa de velocidade de 2°min⁻¹. Através da equação de Bragg (n λ =2.d.sen θ) o espaçamento basal foi calculado.

O equipamento necessário para essa técnica está disponível no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TECNANO/UFAL).

4.5.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIV)

Por meio do FTIV é possível identificar ligações químicas e, através disso, os grupamentos funcionais orgânicos que podem ser responsáveis pela redução da prata para nanopartículas e formação do nanocompósito. As análises de FTIV foram feitas em espectrômetro Nicolet iS10 (Thermo Scientific, EUA) no modo operacional de Refletância Total Atenuada – ATR (Attenuated Total Reflectance) com resolução de 8 cm-1, com varredura de 16 scans e com faixa de número de onda 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹. Os dados tratados no programa Origin versão 8.0.

Esta análise ocorreu no laboratório de química localizado no Instituto Federal de Alagoas.

4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

Através de MEV é observada, dentre outros aspectos, a morfologia superficial. Realizou-se a análise por MEV em microscópio eletrônico VEGA3 (TESCAN, São Paulo, Brasil) medido em régua de 2 µm e 5 µm e com análise de composição elementar EDS integrado (Oxford Instruments, Reino Unido). Para a microscopia, as amostras foram previamente recobertas por uma fina camada de ouro em metalizador Q150R ES (QUORUM Technologies Ltd, Laughton, Inglaterra) em corrente de 10 mA por 10 minutos.

Estas análises ocorreram no laboratório de química localizado no Instituto Federal de Alagoas.

4.5.4. Ensaio mecânico de tração

Teste de tração foi realizado para utilizando aparelho AG-X plus 100 kN (Shimadzu, Japão) de acordo com ASTM D638-10 com uma velocidade de 20 mm/min. As amostras foram cortadas em um corpo de prova com as dimensões recomentadas pela norma ASTM D882-02: 250mm de comprimento x 20 mm de largura x 0,5 mm de espessura.

A média dos valores de suas propriedades foram obtidas do resultado de cinco testes e expressas como média.

As análises foram realizadas no Laboratório de Estrutura e Materiais (LEMA) – CTEC, UFAL.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Suspensão coloidal PVP/NPAg

Imediatamente após adição da solução de AgNO₃ na solução contendo PVP, não foi observada nenhuma mudança física e organoléptica. Quando analisada a amostra por espectrofotometria UV-Vis, não houve aparecimento de banda de absorção. Ao decorrer do tempo, foi observado mudança de coloração da solução para o tom marrom amarelado. Somado a isso, houve surgimento gradativo de banda no espectro UV-Vis com máximo de absorção no comprimento de onda de 420nm, após 8 dias de síntese (Figura 8). Essas alterações são referentes à redução química da prata, que evidenciou o poder de redução progressivo e lento do PVP, e que é confirmada pelo aparecimento concomitante de banda SPR, que, como mencionado, consiste na oscilação coletiva dos elétrons em ressonância com a luz (DAS et al., 2009), indicando a formação de nanopartículas de morfologia esférica (NOGUEZ, 2007) e de baixo tamanho, pois apresenta baixo comprimento de onda (MOKHTARI et al., 2009). Ainda, foi realizada análise após 30 dias de síntese e foi observado aumento na absorbância de 0,14Abs para 0,28 Abs, que indica a continuação da síntese com o passar do tempo de reação, como no estudo de Wu e colaboradores (2010), ao mostrar banda SPR com baixa intensidade.

O fraco poder de redução da prata, assim como o aspecto lento e progressivo conferido ao PVP foi observado também no estudo de Wu et al. (2010) onde houve aparecimento de banda SPR apenas após 10 dias de síntese, em temperatura ambiente, com essa característica também descrita por Dhakal et al. (2012). Em consonância com Udayabhaskar e colaboradores (2012), a redução da prata se dá pelos grupos amida e carbonila presente no anel pirrolidona estrutural do PVP. A concentração do sal de prata e do polímero na solução inicial foi identificada como fator para aumento da formação da NPAg ao disponibilizar mais prata iônica e mais pontos de coordenação de Ag⁺ e de redução, respectivamente (WU et al. 2010).



Figura 8: Espectro UV-Vis da reação de síntese de AgNP utilizando PVP como agente redutor e estabilizante.

Fonte: Autoria própria.

Através das medidas de DLS, foi observado um tamanho hidrodinâmico da NPAg de 136 nm, devido esta técnica medir o tamanho da partícula com seus íons superficiais, como descrito por Sharma et al. (2019). O PDI apresentado foi de 0,3 que possibilitou inferir a formação de um sistema monodisperso, sem formação de aglomerados (GREULICH et al., 2011). Isso foi corroborado por potencial zeta, onde foi aferido valor de -58,6 eV na superfície da partícula, visto que valores superiores a 30 eV, em módulo, indicam suspensão estável, sem

formação aglomerados, além de carga superficial negativa (do NASCIMENTO et al., 2016). Considerando que o PVP é um polímero não iônico, a carga negativa superficial é atribuída às adsorções de ânions do meio dispersante. A estabilidade coloidal apresentada pela suspensão contendo NPAg é proporcionada pela alta solubilidade da PVP em água, pois possui o anel pirrolidona como componente hidrofílico da PVP. Este proporciona a repulsão de forças estéricas entre as partículas garantindo a estabilidade coloidal da suspensão (ARAUJO et al., 2020).

Através da análise por FAAS, com resultados demonstrados na Tabela 2, é possível observar a diminuição da concentração de prata que indica que houve formação e precipitação das nanopartículas. De acordo com as concentrações determinadas, apenas 3,3% da concentração inicial de Ag^+ foi convertida em Ag^0 . Isso, novamente, evidencia o baixo poder de redução da prata pelo PVP (WU et al., 2010). Ainda, na medida que ocorreram as lavagens houve lixiviação da prata. Isso se deve a dissolução oxidativa que advém do contato das NPAg com o sistema aquoso. Este processo ocorre em duas etapas: Na etapa de dissolução rápida, a camada de Ag_2O mais externa formada se dissolve e o Ag^+ que aderiu à superfície da partícula é liberado e, na etapa lenta, ocorre a oxidação gradual das superfícies das nanopartículas (YONATHAN et al., 2022). Por meio desse mecanismo, a prata exibe suas propriedades biológicas e antimicrobianas (YONATHAN et al., 2022).

Amostras	Absorbância	Concer (mg	ntração ;/L)	Média da concentração (mg/l)	% de Ag
Suspensão	0,3024 0,3005	276,4	274,6	275,5	100%
Sobrenadante	0,6666 0,4825	309,8	223,0	266,4	96,7%
Sobrenadante Lavagem 1	0,0300 0,0260	5,72	4,59	5,16	1,87%
Sobrenadante Lavagem 2	0,1150 0,1437	1,49	1,90	1,69	0,61%
Sobrenadante Lavagem 3	0,0969 0,1097	1,23	1,42	1,32	0,48%
Ressuspensão	0,0021 0,0031	<loq< th=""><th><loq< th=""><th><lod< th=""><th>0,34%</th></lod<></th></loq<></th></loq<>	<loq< th=""><th><lod< th=""><th>0,34%</th></lod<></th></loq<>	<lod< th=""><th>0,34%</th></lod<>	0,34%

Tabela 2: Resultados da análise por FAAS (LOQ=0,1mg/L).

Fonte: Autoria Própria.

5.2. Filme fino

O filme fino em lamínula foi formado com sucesso. Seguido para análise, foi verificado o aparecimento de banda de absorção, de mesma intensidade da suspensão após 8 dias, em 420nm, indicando a formação das nanopartículas de prata e presença das nanopartículas pós secagem (Figura 9). Além disso, é possível inferir que não há interferência da temperatura de secagem da suspensão na síntese das nanopratas, visto que não houve divergência na intensidade de absorção no espectro em relação a suspensão coloidal, ambas 0,14 Abs.

No estudo de Wu et al. (2010) foi avaliada a temperatura de síntese de 80°C e sua influência na síntese de NPAg utilizando apenas PVP em meio aquoso em comparação a temperatura ambiente de 25°C. Os autores observaram que houve aumento da absorção no espectro UV-Vis que indica aumento da concentração de nanoprata na amostra. Em contraponto, neste estudo, a temperatura foi 30°C abaixo da referida na pesquisa supracitada e foi revelado a não influência do aquecimento à 50°C pela mesma técnica de análise utilizada.

Figura 9: Espectro UV-Vis da leitura do filme fino.



Fonte: Autoria Própria.

5.3. Filmes de PVP/Bt/NPAg

Os filmes propostos para formação foram sintetizados com sucesso e apresentaram diâmetro de 2cm e espessura medida em 0,5mm. Aqueles contendo apenas PVP ou PVP/NPAg exibiram aspecto rígido e quebradiço, característico de filmes desse polímero (TEODORESCU; BARCEA, 2015). Quando adicionada a bentonita, o material apresentou aspecto mais maleável

(MATHEW et al., 2018). Além disso, todos os filmes apresentaram capacidade adsortiva, adesiva, solúvel e higroscópica, devido a presença de PVP no material (TEODORESCU; BARCEA, 2015). Essas características na formação de curativos são interessantes, pois conferem a capacidade de retenção dos exsudatos aquosos que são liberados pelas feridas e fazem parte do processo normal de cicatrização (CAMPOS; BORGES-BRANCO; GROTH, 2007), além de promover a liberação das nanopratas do material.

Na etapa de caracterização por DRX, no difratograma do filme contendo apenas PVP, estão presentes dois picos de halo difuso em 10,83° e em 20,95° com características de material amorfo, também descrito por Nematollahi et al. (2021), que encontraram esses em 10,14° e 20,53° (Figura 10A). Quando adicionada as nanopartículas no material (Figura 10B), há a diminuição significativa da intensidade dos picos presentes no PVP, devido a interação entre o polímero e as NPAg (ABD EL-KADER et al., 2021). Na concentração inicial de síntese, não foi possível observar os picos referentes a prata nanocristalina. Isso também foi observado por Khandanlou et al. (2014) que apenas na concentração de 30% da nanopartícula estudada obteve aparecimento de pico bem demarcado.



Figura 10: : Difratograma dos filmes de A) PVP; B) PVP/NPAg.

Fonte: Autoria Própria.

A bentonita pura apresenta o padrão de difração a reflexão principal d(001) ($2\theta = 5,96^{\circ}$) característico da montmorilonita, componente majoritário da Bt, com um espaçamento interlamelar de 14,81Å (Figura 11A). Este pico desaparece nas amostras contendo polímero (Figura 11B-E), indicando que houve intercalação deste dentro da estrutura em camadas, ampliando a estrutura basal d(001) de modo que a estrutura em camadas característica da argila se torna parcial ou completamente esfoliada, independente da concentração da Bt (MOUSSOUT et al., 2018). A dispersão e separação das camadas da argila na matriz polimérica maximiza a interação entre os componentes. Somado a isso, é notada a diminuição da intensidade do pico do PVP em 2θ =10,14°, indicativo da interação com a argila e formação do nanocompósito (SANTOS et al., 2020).

O espectro por FTIV do filme contendo apenas PVP exibe bandas com vibrações em 2960 cm⁻¹ referentes à vibração de estiramento de ligações C-H, em 1647cm⁻¹ correspondente ao alongamento de ligações C=O presente na amida cíclica, em 1464cm⁻¹ devido às vibrações características de ligações -CH, em 1376cm⁻¹ representam flexão de ligações -CH₂ das cadeias de vinil e em 1288cm⁻¹ decorrentes de vibrações da ligação -C-N, conforme figura 12B (WANG et al., 2005; BRYASKOVA et al., 2011; ALI et al., 2022). Quando sintetizadas as nanopartículas, as vibrações de ligações -CH e CH₂ estrutural se mantiveram em mesmos comprimentos de onda para todas as amostras (Figura 12D-G). Contudo, as bandas vibracionais de ligações C=O e -C-N sofreram aumento de intensidade e deslocamento do comprimento de onda das bandas na máxima absorção. Para primeira, o pico de absorção foi de 1647cm⁻¹ para 1652cm⁻¹. Para a segunda, foi de 1288cm⁻¹ para 1292cm⁻¹. As alterações nessas ligações indicam que houve formação de grupos de coordenação entre os átomos de oxigênio ou nitrogênio com os da prata (BRYASKOVA et al., 2011). Esse fato se relaciona a com a síntese das nanopratas e com a capacidade de ação do PVP como surfactante e estabilizante, evitando aglomeração (UDAYABHASKAR et al., 2012).

No espectro FTIV do filme de bentonita pura, Figura 12A, foi observado banda em 3623cm⁻¹ referente a grupos Si-OH e Al-OH. A banda em 1634cm⁻¹ representa a água adsorvida. O sinal em 1114cm⁻¹ refere-se a ligações Si-O, em 1107cm⁻¹ ligações Si-O-Si presente nas folhas tetraédricas da estrutura da argila e em 916cm⁻¹ vibrações de ligações (Al, Mg)-OH (PATEL et al., 2007). Quando adicionado bentonita nas amostras contendo polímero e PVP/NPAg, é possível observar sinal exibido por vibração das ligações Si-O-Si, Si-OH e (Al, Mg)-OH estrutural, porém para as duas últimas há deslocamento das bandas de absorção para

maiores comprimentos de onda, sendo esses 1163cm⁻¹ e 950cm⁻¹, respectivamente. Essas alterações remetem à interação da bentonita com a matriz polimérica apenas, sendo este resultado corroborado pelo o trabalho de Ameur e colaboradores (2019), que não observaram alteração do espectro da bentonita quando sintetizado NPAg.

A interação entre PVP e Bt ocorre por formação de pontes de hidrogênio entre as carbonilas do polímero e as hidroxilas do grupo silanol (HEDDI et al., 2019). Não houve diferença nos espectros aumentando a concentração das nanopartículas nas amostras.

O aspecto morfológico do filme puro de PVP, analisado por MEV, é de superfície lisa, uniforme e homogênea sugerindo uma boa estrutura de ordenação (SREEKANTH et al. 2021), conforme figura 13A. Quando adicionado bentonita na matriz polimérica, figura 13B, é observado o aparecimento de morfologia de superfície em camadas com grandes flocos, assim como visto por Shameli e colaboradores (2011), que detectaram a presença de flocos quando adicionado MMT em filmes de quitosana. Por EDS, confirma-se a presença majoritária de átomos de carbono (C) e oxigênio (O), referente ao polímero e de componentes da bentonita, como silício (Si), alumínio (Al), tungstênio (W) e sódio (Na), em ordem de decrescente de concentração em massa. Ainda, não foram detectadas impurezas na amostra (SHAMELI et al., 2011).



Figura 11: Difratograma das amostras de A) Bentonita; B) PVP/Bt; C) PVP/Bt 2,5%/NPAg; D) PVP/Bt5%/NPAg e E) PVP/Bt10%/NPAg.



Figura 12: Espectros no FTIV das amostras de A) bentonita; B) PVP; C) PVP/Bt; D) PVP/NPAg; E) PVP/Bt2,5%/NPAg; F) PVP/Bt5%/NPAg e G)

PVP/Bt10%/NPAg.

Fonte: Autoria própria.



Figura 22: Espectros no FTIV das amostras de A) bentonita; B) PVP; C) PVP/Bt; D) PVP/NPAg; E) PVP/Bt2,5%/NPAg; F) PVP/Bt5%/NPAg e G) PVP/Bt10%/NPAg.

Fonte: Autoria Própria

Figura 13: MEV e EDS dos filmes contendo: A) PVP; B) PVP/Bt; C) PVP/NPAg; D) PVP/Bt 10%/NPAg;







D)



Para o filme contendo apenas PVP e nanopratas foi visto mudança na rugosidade da superfície, que é atribuída à incorporação de nanopartículas de prata, exibindo aspecto brilhante e alguma aglomeração, demonstrado na figura 13C. A composição da amostra é dada por carbono e oxigênio proveniente do polímero e por prata referente às NPAg, sem impurezas (SGANZERLA, et al. 2020). Na análise da amostra PVP/Bt 10%/NPAg é visto que a superfície em camadas com grandes flocos, descrita na amostra PVP/Bt, tornam-se mais brilhante devido à presença de NPAg, na superfície interna e externa, com aglomeração (Figura 13D). Foi detectada a presença da prata e de átomos constitucionais da bentonita e PVP (SHAMELI et al., 2011). Esses achados estão de acordo com outros trabalhos científicos publicados (MATHEW et al., 2018; MATHEW et al., 2019)

Quanto à análise mecânica, os resultados do ensaio de tração estão na tabela 3. Para o filme de PVP, foi observado o maior valor para módulo de elasticidade, sendo esse de 150,82 Mpa com resistência máxima de 85,97 MPa e alongamento máximo de 0,57%. O módulo de elasticidade representa a rigidez do material. Desse modo, quanto maior o módulo de elasticidade, menor será a deformação elástica provocada por uma certa tensão, ou seja, o material será mais rígido. Assim, é confirmado a característica de formação de filme rígido e quebradiço, já descrito anteriormente (TEODORESCU; BARCEA, 2015). Com adição das nanopartículas, há aumento nos valores de alongamento máximo, contudo uma diminuição da resistência máxima e do módulo de elasticidade, indicando a formação de filme menos rígido e com a menor resistência à ruptura dentre as amostras. Porém, para as amostras contendo bentonita, as capacidades de deformação são de maiores valores.

Para aplicações biológicas, em exemplo de curativos, a deformação sem quebra é necessária, visto que nem sempre as superfícies corporais são regulares e que necessitam deste tipo de adaptação. Resultados semelhantes utilizando bentonita em filmes de PVP e carboximetilcelulose foram relatados no estudo de Michele e colaboradores (2022), no qual a adição de bentonita exerceu a mesma ação. Sendo assim, a bentonita exerce papel fundamental na composição do filme, devido a conferências de melhores propriedades mecânicas, que o torna aplicável na área da saúde. A redução na resistência à tração pode ser explicada pela formação de pontos de tensão no polímero, que é compensado pelo aumento na deformação e na elasticidade, ao formar material mais menos rígido e com boa característica de adaptação a superfícies (OLIANI et al., 2017).

Fonte: Autoria Própria. Deformação Módulo de Resistência Máxima Amostras Elasticidade (MPa) (MPa) Máxima (%) PVP 150,82 85,97 0,57 PVP/Bt 71,78 77,18 0,93

82,85

64,22

58,19

62,29

PVP/NPAg

PVP/Bt10%/NPAg

Tabela 3: Resultados da análise mecânica por ensaio de tração.

0,70

0,97

6. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos é indicado que houve formação das nanopartículas de prata em suspensão utilizando o PVP como agente redutor e estabilizante, demonstrado pelas técnicas de UV-Vis, DLS E FAAS. Este método urge como uma rota de síntese segura, sem uso de agentes orgânicos poluentes e tóxicos. Quanto aos filmes, foram produzidas com sucesso todas as amostras propostas. Através da técnica de DRX constatou-se a estrutura com características amorfa do polímero, cristalina das NPAg e que a argila estava em sua organização esfoliada. A interação do nanocompósito foi observada por alterações em picos do polímero e da argila. Através da análise por espectrofotometria UV-Vis do filme fino obtido foi indicado a não interferência da temperatura de secagem na síntese das nanopartículas.

Por FTIV foi notado que houve mudanças nas bandas referentes a grupos que contém átomos de oxigênio e nitrogênio quando sintetizado as nanopratas, indicando participação dessas ligações na síntese das NPAg. Ainda, a interação polímero-argila também foi indicada por FTIV pela formação de pontes de hidrogênio entre as carbonilas do polímero e as hidroxilas do grupo silanol. A morfologia superficial dos filmes foi elucidada por MEV, que teve aspecto alterado de liso e uniforme, proveniente do PVP, para superfície em camadas com vários flocos e com aspecto brilhante, quando adicionado Bt e NPAg, respectivamente. A composição, elucidada por EDS, demonstrou presença dos elementos sem picos de contaminação. Foi observado por análise do ensaio de tração que bentonita conferiu superiores propriedades mecânicas ao material. Assim, foi sintetizado material com promissora aplicação na área da saúde.

REFERÊNCIAS

ABD EL-KADER, M.F.H. et al. Structural, morphological features, and antibacterial behavior of PVA/PVP polymeric blends doped with silver nanoparticles via pulsed laser ablation. Journal of Materials Research and Technology, v. 13, p. 291-300, 2021.

ABDELKRIN, S. et al. Chitosan/Ag-Bentonite Nanocomposites: Preparation, Characterization, Swelling and Biological Properties. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, v. 30, p. 831–840, 2020.

ABREU, A.S. et al. Antimicrobial nanostructured starch based films for packaging. Carbohydrate Polymers, v. 20, n. 129, p. 127-134, 2015.

ADHIKARI, A. et al. Synthesis of sodium cholate mediated rod-like polypyrrole-silver nanocomposite for selective sensing of acetone vapor. Nano-Structures & Nano-Objects, v. 21, 100419, 2020.

ALI, H.E. Microstructure Study and Linear/Nonlinear Optical Performance of Bi-Embedded PVP/PVA Films for Optoelectronic and Optical Cut-Off Applications. Polymers, v. 14, n. 9, p. 1741, 2022.

AMEUR, N. et al. A novel approach for the preparation of silver nanoparticles supported on titanate nanotubes and bentonite-application in the synthesis of heterocyclic compound derivatives. Materials Research Express, v. 6, n. 12, 2019.

ARAUJO, P.S. Molluscicidal activity of polyvinylpyrrolidone (PVP)-functionalized silver nanoparticles to Biomphalaria glabrata: Implications for control of intermediate host snail of Schistosoma mansoni. Acta Tropica, v. 211, 105644, 2020.

ARIF, M.M. et al. Polymer-based biomaterials for chronic wound management: Promises and challenges. International Journal of Pharmaceutics, v. 598, 120270, 2021.

AWWAD, A.M. SALEM, N.M. ABDEEN, A.O. Biosynthesis of silver nanoparticles using Olea europaea leaves extract and its antibacterial activity. Nanoscience and Nanotechnology, v. 4, p. 164–170, 2012.

AZZAM et al. Fabrication of chitosan/Ag-nanoparticles/clay nanocomposites for catalytic control on oxidative polymerization of aniline. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 510, n. 5, p. 221-230, 2016.

BEE, S.L. et al. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. Progress in Polymer Science, v. 85, p. 57-82, 2018.

Beyer, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. Plast Addit Compound, v. 4, n. 10, p. 22-27, 2002.

BORAH, D. et al. Modification of bentonite clay & its applications: a review. Reviews in Inorganic Chemistry, v. 10, 2021.

CAMPOS. BORGES-BRANCO. GROTH. Wound healing. Arquivos Brasileiros de Cirurgia Digestiva, v.20, n. 1, p. 51-58, 2007.

CASARIEGO, A. et al. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. Food Hydrocolloids, v. 23, n. 7, p. 1895-1902, 2009.

CHOUDHURY, H. et al. Silver nanoparticles: Advanced and promising technology in diabetic wound therapy. Materials Science and Engineering: C, v. 112, 110925, 2020.

DAGHIAN, S.G. et al. Biological fabrication and electrostatic attractions of new layered silver/talc nanocomposite using Lawsonia inermis L. and its chitosan-capped inorganic/organic hybrid: Investigation on acceleration of Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa infected wound healing. Materials Science & Engineering C, v. 128, 112294, 2021.

DAIRI, N. et al. Cellulose acetate/AgNPs-organoclay and/or thymol nano-biocomposite films with combined antimicrobial/antioxidant properties for active food packaging use. Macromolecules, v. 121, p. 508-523, 2019.

DALLAS, P. SHARMA, V.K. ZBORIL, R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. Advances in Colloid and Interface Science, v. 166, n. 1–2, p. 119-135, 2011.

DAS et al. Preparation of Silver Nanoparticles and Their Characterization. Journal of Nanotechnolology, v. 5, p. 1–6, 2009.

DAS, C.G.A. et al. Antibacterial activity of silver nanoparticles (biosynthesis): A short review on recent advances. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, v. 27, 101593, 2020.

DENG, Y. et al. The controlled in-situ growth of silver-halloysite nanostructure via interaction bonds to reinforce a novel polybenzoxazine composite resin and improve its antifouling and anticorrosion properties. Composites Science and Technology, v. 221, 109312, 2022.

DHAKAL, T.R. et al. Synergistic Effect of PVP and PEG on the Behavior of Silver Nanoparticle-Polymer Composites. Journal of Nanoscience and Nanotechnolog, v. 12, p. 6389–6396, 2012.

DURÁN, N. et al. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology andvMedicine, v. 12, n. 3, p. 789-799, 2016.

EBRAHIMI, I. GASHTI, M.P. Chemically reduced versus photo-reduced clay-Ag-polypyrrole ternary nanocomposites: Comparing thermal, optical, electrical and electromagnetic shielding properties. Materials Research Bulletin, v. 83, p. 96-107, 2016.

EDIKRESNHA, D. et al. Preliminary study of composite fibers polyvinylpyrrolidone/cellulose acetate loaded by garlic extract by means of electrospinning method. Materialstoday: Proceedings, v. 44, p. A1-A4, 2021.

EL-NAGGAR, M.E. SHAARAWY, S. HEBEISH, A.A. Bactericidal finishing of loomstate, scoured and bleached cotton fibres via sustainable in situ synthesis of silver nanoparticles. International Journal of Biological Macromolecules, v. 106, p. 1192–1202, 2018.

ERDONMEZ, D. et al. Nanofabrication and characterization of PVA–organofiller/Ag nanocoatings on pMAD plasmids. Applied Surface Science, v. 318, p. 127-131, 2014.

GABRIEL, J. S. et al. Photochemical synthesis of silver nanoparticles on chitosans/montmorillonite nanocomposite films and antibacterial activity. Carbohydrate Polymers, v. 171, n. 1, p. 202-210, 2017.

GHOBASHY, M.M. et al. Impact of Silver Nanoparticles Synthesized by Irradiated Polyvinylpyrrolidone on Spodoptera littoralis Nucleopolyhedrosis Virus Activity. Journal of Polymers and the Environment, v. 29, p. 3364–3374, 2021.

GIRDTHEP, S. et al. Biodegradable nanocomposite blown films based on poly(lactic acid) containing silver-loaded kaolinite: A route to controlling moisture barrier property and silver ion release with a prediction of extended shelf life of dried longan. Polymer, v. 55, n. 26, p. 6776-6788, 2014.

HAN, G. CEILLEY, R. Chronic wound healing: a review of current management and

HEDDI, D. et al. Adsorption of Anionic Dyes on Poly(N-vinylpyrrolidone) Modified Bentonite. Physical Chemistry Research, v. 7, n.4, p. 731-749, 2019.

HONG, S.I. et al. Preparation and characterization of nanoclays-incorporated polyethylene/thermoplastic starch composite films with antimicrobial activity. Food Packaging and Shelf Life, v. 31, 100784, 2022.

HUANG, X. et al. Functional modification of polydimethylsiloxane nanocomposite with silver nanoparticles-based montmorillonite for antibacterial applications. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 642, n. 5. 128666, 2022.

HWANG, J.J. MA, T.W. Preparation, morphology, and antibacterial properties of polyacrylonitrile/montmorillonite/silver nanocomposites. Materials Chemistry and Physics, v. 136, n. 2–3, p. 613-623, 2012.

IDRIS, S.S. YUCEL, O. Influence of Bentonite Nanoparticles on Properties of PVP-CMC-Gums Biodegradable Hydrogel Films for Biomedical Applications. Journal of engineering sciences and information technology, v.1, 2021.

JALES, M. A. Pele e Anexos. PETdocs, 2014.

JI, W. et al. Epoxy thermoset coatings with fine controllable hierarchical structures prepared from bio-inspired photo-/colloidal lithography technique for anticorrosion application. Progress in Organic Coatings, v. 152, 2021.

JIN, S. et al. Sodium alginate-assisted route to antimicrobial biopolymer film combined with aminoclay for enhanced mechanical behaviors. Industrial Crops and Products, v. 135, p. 271-282, 2019.

JLASSI, K. et al. Novel, ternary clay/polypyrrole/silver hybrid materials through in situ photopolymerization. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 439, n. 20, p. 193-199, 2013.

JOODAKI, H. PANZER, M. B. Skin mechanical properties and modeling: A review. Journal of Engineering in Medicine, v. 232, n. 4, p. 323-343, 2018.

JUNQUEIRA, L.C. CARNEIRO, J. Histologia Básica. 11^a Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Koongan, 2008.

KARUPPUSAMY, K. et al. Fabrication of multifunctional chitosan-based nanocomposite film with rapid healing and antibacterial effect for wound management. International Journal of Biological Macromolecules, v. 118, n. 15, p. 1713-1725, 2018.

KHANDANLOU, R. et al. Studies on Properties of Rice Straw/Polymer Nanocomposites Based on Polycaprolactone and Fe3O4 Nanoparticles and Evaluation of Antibacterial Activity. International Journal of Molecular Sciences, v. 15, n. 10, p. 18466-18483, 2014.

KILIARIS, P. PAPASPIRIDAS, C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. Progress in Polymer Science, v. 35, n. 7, p. 902-958, 2010.

KIM, J.Y. IHN, K.J. NA, J.S. Synthesis of silver nanoparticles within intercalated clay/polymer nanocomposite via in situ electron transfer reaction. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 17, n. 2, p. 248-253, 2011.

KOCZKUR, K. M. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. Royal Society of Chemistry, v. 44, p. 17883-17905, 2015.

KONWAR, U. KARAK, N. MANDAL, M. Vegetable oil based highly branched polyester/clay silver nanocomposites as antimicrobial surface coating materials. Progress in Organic Coatings, v. 68, n. 4, p. 265-273, 2010.

KURAKULA et al. Pharmaceutical assessment of polyvinylpyrrolidone (PVP): As excipient from conventional to controlled delivery systems with a spotlight on COVID-19 inhibition. Journal of Drug Delivery Science and Technology, v. 60, 2020.

LING, Y. et al. Novel antibacterial paper based on quaternized carboxymethyl chitosan/organic montmorillonite/Ag NP nanocomposites. Industrial Crops and Products, v. 51, p. 470-479, 2013.

LING, Y. et al. Quaternized chitosan/rectorite/AgNP nanocomposite catalyst for reduction of 4-nitrophenol. Journal of Alloys and Compounds, v. 647, n. 25, p. 463-470, 2015.

LIU, J.F. et al. Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 33, p. 95-106, 2012.

LOSQUADRO, W. D. Anatomy of the Skin and the Pathogenesis of Nonmelanoma Skin Cancer. **Facial Plastic Surgery Clinics of North America**, v. 25, n. 3, p. 283-289, 2017.

LUO, J. XIE, M. WANG, X. Green fabrication of quaternized chitosan/rectorite/Ag NP nanocomposites with antimicrobial activity. Biomedical Materials, v. 9, n. 1, 2015.

LUO, Y. et al. Multifunctional Role of Polyvinylpyrrolidone in Pharmaceutical Formulations. An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists, v.22, p. 34, 2021.

MAKWANA et al. Characterization of Agar-CMC/Ag-MMT nanocomposite and evaluation of antibacterial and mechanical properties for packaging applications. Arabian Journal of Chemistry, v. 13, n. 1, p. 3092-3099, 2020.

MATHEW, S. et al. Biodegradable and active nanocomposite pouches reinforced with silver nanoparticles for improved packaging of chicken sausages. Food Packaging and Shelf Life 19, p. 155-166, 2019.

MATHEW, S. et al. Poly(vinyl alcohol): Montmorillonite: Boiled rice water (starch) blend film reinforced with silver nanoparticles; characterization and antibacterial properties. Applied Clay Science, v. 161, n. 1, p. 464-473, 2018.

MAXIM, L.D. et al. Bentonite toxicology and epidemiology – a review. Inhalation Toxicology, v. 28, n. 13, p. 591-617, 2016.

MEDICI, S. et al. Medical Uses of Silver: History, Myths, and Scientific Evidence. Journal of Medicinal Chemistry, v. 62, n. 13, p. 5923–5943, 2019.

MEIRELLES, L.M.A. RAFFIN, F.N. Clay and Polymer-Based Composites Applied to Drug Release: A Scientific and Technological Prospection. Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 20, n. 0, p. 115-134, 2017.

MICHELE, A. et al. Bioadhesive patches based on carboxymethyl cellulose/polyvinylpyrrolidone/bentonite composites and Soluplus® for skin administration of poorly soluble molecules. Applied Clay Science, v. 216, 1063772022, 2022.

MOKHTARI, N. et al. Biological synthesis of very small silver nanoparticles by culture supernatant of Klebsiella pneumonia: The effects of visible-light irradiation and the liquidmixing process. Materials Research Bulletin, v. 44, p. 1415–1421, 2004.

MOOSAVI, M. Bentonite Clay as a Natural Remedy: A Brief Review. Iranian Journal of Public Health, v. 46, n. 9, p. 1176–1183, 2017.

MOSER, H. PEREIMA, R.R. PEREIMA, M.J.L. Evolução dos curativos de prata no tratamento de queimaduras de espessura parcial. Revista Brasileira de queimaduras, v. 12, n. 2, 2013.

MUNCHITALA, D. et al. Synthesis and characterization of cecropin peptide-based silver nanocomposites: Its antibacterial activity and mode of action. Materials Science and Engineering: C, v. 110, 110712, 2020.

NASAR, G. et al. Structural and Thermal Behavior Evaluation of Ag-PVA Nanocomposites Synthesized via Chemical Reduction Technique. Journal of Materials and Physical Sciences, v. 1, n. 1, p. 19–25, 2020.

NAVES, J. L. Anatomia geral e comparada. Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2017. ISBN 978-85-522-0028-4

NAWAZ, M. et al. Journal of the Chemical Society of Pakistan., v. 40, n. 2, 2018.

NEMATOLLAHI, E. et al. Synthesis and characterization of chitosan/polyvinylpyrrolidone coated nanoporous γ -Alumina as a pH-sensitive carrier for controlled release of quercetin. International Journal of Biological Macromolecules, v. 183, p. 600-613, 2021.

NG, L.Y. et al. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. Desalination, v. 308, n. 2, p. 15-33, 2013.

NOGUEZ, C. Surface plasmons on metal nanoparticles the influence of shape and physical environment. Journal of Physical Chemistry C, v. 111, p. 3806-3819, 2007.

OROOJI, Y. et al. Recent signs of progress in polymer-supported silver complexes/nanoparticles for remediation of environmental pollutants. Journal of Molecular Liquids, v. 329, 2021.

PANDEY, P. P. Nano-biomaterials in Antimicrobial Therapy. Recents Advances in Biopolymers. IntechOpen: Farzana Khan Perveen, 2016.

PARKER, N. et al., 2016. Microbiology. Openstax, 2016. Disponível em:< https://openstax.org/books/microbiology/pages/preface>. Acesso em 14 de Julho, 2021. ISBN-13: 978-1-947172-23-4.

PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and

PATIL, R.B. CHOUGALE, A.D. Analytical methods for the identification and characterization of silver nanoparticles: A brief review. Materials Today: Proceedings, 2021. Disponível em:< <u>https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.384</u>>.

PATRA, A. et al. Polyvinylpyrrolidone modified barium zirconate titanate /polyvinylidene fluoride nanocomposites as self-powered sensor. Ceramics International, v. 44, n. 10, p. 11196-11203, 2018.

PAVLIDOU, S. PAPASPYRIDES, C.D. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. Progress in Polymer Science, v. 33, n. 12, p. 1119-1198, 2008.

POWERS, G. W. COLLIER, J. R. Experimental modeling of solvent-casting thin polymer films. Polymer Engineering and Science, v. 30, n. 2, p. 118–123, 1990.

RA VAIA, RA. ISHII, H. GIANNELIS, E.P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. Chemistry of Materials, v. 5, n. 12, p. 1694-1696, 1993.

RAHIMI, M. et al. Carbohydrate polymer-based silver nanocomposites: Recent progress in the antimicrobial wound dressings. Carbohydrate Polymers, v. 231, 115696, 2020.

RAJESHKUMAR, S. BHARATH, L.V. Mechanism of plant-mediated synthesis of silver nanoparticles – A review on biomolecules involved, characterisation and antibacterial activity. Chemico-Biological Interactions, v. 273, p. 219-227, 2017.

ROHMAN, A. MAN, Y.B.C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. Food Research International, v. 43, n. 3, p. 886-892, 2010.

SANTOS, A.J. et al. Clay/PVP nanocomposites enriched with Syzygium aromaticum essential oil as a safe formulation against Aedes aegypti larvae. Applied Clay Science, v. 185, 105394, 2020.

SGANZERLA, W.G. et al. Nanocomposite poly (ethylene oxide) films functionalized with silver nanoparticles synthesized with Acca sellowiana extracts. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 602, n. 5, 2020.

SHABANZADEH, P. YOSUF, R. SHAMELI, K. Artificial neural network for modeling the size of silver nanoparticles' prepared in montmorillonite/starch bionanocomposites. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 24, n. 25, p. 42-50, 2015.

SHAMEEM, M.M. et al. A brief review on polymer nanocomposites and its applications. Materials Today: Proceedings, v. 45, p. 2536-2539, 2021.

SHAMELLI, K. et al. Synthesis and characterization of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites by chemical reduction method and their antibacterial activity. International Journal of Nanomedicine, v. 6, p. 271–284, 2011.

SHUBHA, A. et al. Ternary poly(2-ethyl-2-oxazoline)-polyvinylpyrrolidone-graphene nanocomposites: Thermal, electrical, dielectric, mechanical, and antibacterial profiling. Diamond and Related Materials, v. 125, 2022.

SIEMANN, U. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. Progress in Colloid and Polymer Science, v. 130, p. 1-14, 2005.

SIMÕES, D. et al. Recent advances on antimicrobial wound dressing: A review. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, v. 127, p. 130–141, 2018.

SINGH, R. SMITHA, M. SINGH, S.P. The role of nanotechnology in combating multidrug resistant bactéria. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v.14, p. 4745–4756, 2014.

SREEKANTH, K. et al. Thermal, Structural, Optical and Electrical Conductivity studies of pure and Mn^{2+} doped PVP films. South African Journal of Chemical Engineering, v. 36, p. 8-16, 2021.

SUPE, S. TAKUDAGE, P. Methods for evaluating penetration of drug into the skin: A review. Skin Research & tchnology, v. 27, p. 299-308, 2021.

TEODORESCU, M. BARCEA, M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications. Polymer-Plastics Technology and Engineering, v. 54, n. 92015, 2015.

TIAN, L. et al. Fabrication of functional silver loaded montmorillonite/polycarbonate with superhydrophobicity. Applied Clay Science, v. 118, p. 337-343, 2015.

TOTTOLI, E.M. et al. Skin Wound Healing Process and New Emerging Technologies for Skin Wound Care and Regeneration. Pharmaceutics, v. 12, p. 735, 2020. doi:10.3390/pharmaceutics12080735 treatments, **Advances in Therapy**, v. 34, n. 3, p. 599-610, 2017.

UDAYABHASKAR, R. et al. Room temperature synthesis and optical studies on Ag and Au mixed nanocomposite polyvinylpyrrolidone polymer films. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 99, p. 69–73, 2012

V. PAREEK, R. GUPTA, J. PANWAR. Do physico-chemical properties of silver nanoparticles decide their interaction with biological media and bactericidal action? A review. Materials Science and Engineering: C, v. 90, p. 739-749, 2018.

WANG, H. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. Materials Chemistry and Physics, v. 94, n. 2–3, p. 449-453. 2005.

WANG, W. et al. Palygorskite/silver nanoparticles incorporated polyamide thin film nanocomposite membranes with enhanced water permeating, antifouling and antimicrobial performance. Chemosphere, v. 236, 2019.

WEI, L. et al. Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. Drug Discovery Today, v. 20, n. 5, p. 595-601, 2015.

WONCI et al. Polyvinylpyrrolidone as a polymer template for Cu-In-S quantum dots: Effect on optical properties. Materialstoday: Proceedings, v. 56, p. 1989-1994, 2022.

WOODFORD, N. LIVERMORE, D.M. Infections caused by Gram-positive bacteria: a review of the global challenge. The Journal of Infection, v.59, n. 1, p. 4–16., 2009.

WU, C. et al. Reducing Ability and Mechanism for Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Silver Nanoparticles Synthesis. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 10, p. 2342–2347, 2010.

WU, Z. et al. Novel chitosan films with laponite immobilized Ag nanoparticles for active food packaging. Carbohydrate Polymers, v. 199, p. 210-218, 2018.

YAQOOB, A.A. et al. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications–a review. Applied Nanoscience, v. 10, p. 1369–1378, 2020.

YANG, Y. et al. Toxicity assessment of nanoparticles in various systems and organs. The Nanotechnology Reviews, v. 6, p. 279–289, 2017.

YE, H. CHENG, J. YU, K. In situ reduction of silver nanoparticles by gelatin to obtain porous silver nanoparticle/chitosan composites with enhanced antimicrobial and wound-healing activity. International Journal of Biological Macromolecules, v. 121, p. 633-642, 2019.

YOKOYAMA, S. et al. Strong adhesion of polyvinylpyrrolidone-coated copper nanoparticles on various substrates fabricated from well-dispersed copper nanoparticle inks. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 591, n. 20, 2020.

YU, Z. et al. Cellulose nanofibril/silver nanoparticle composite as an active food packaging system and its toxicity to human colon cells. International Journal of Biological Macromolecules, v. 129, p. 887-894, 2015.

YUAN, Q. GOLDEN, T.D. A novel method for synthesis of clay/polymer stabilized silver nanoparticles. Surfaces and Interfaces, v. 20, 100620, 2020.

ZHANG, J.Z. NOGUEZ, C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. Plasmonics, v. 3, p. 127–150, 2008.

ZHU, W. et al. Silver nanoparticles incorporated konjac glucomannan-montmorillonite nacrelike composite films for antibacterial applications. Carbohydrate Polymers, v. 197, p. 253-259, 2018.