

ELTON MENDES

**MODELAGEM CINÉTICA DA ADSORÇÃO E DA DESSORÇÃO
DE ÍONS ZINCO POR MICROPARTÍCULAS DE VIDRO RICAS
EM SÓDIO NO DESENVOLVIMENTO DE
ALUMINOSSILICATOS ANTIMICROBIANOS ATÓXICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen (PósENQ/UFSC)
Coorientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella (PósENQ/UFSC)
Coorientador: Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori (UNOCHAPECÓ)

Florianópolis – SC
2016

MENDES, Elton

Modelagem cinética da adsorção e da dessorção de íons zinco por micropartículas de vidro ricas em sódio no desenvolvimento de aluminossilicatos antimicrobianos atóxicos.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Isotermas de adsorção – 2. Cinética de adsorção – 3. Dessorção – 4. Troca Iônica – 5. Efeito Oligodinâmico – 6. Materiais Antimicrobianos.

ELTON MENDES

**MODELAGEM CINÉTICA DA ADSORÇÃO E DA DESSORÇÃO
DE ÍONS ZINCO POR MICROPARTÍCULAS DE VIDRO RICAS
EM SÓDIO NO DESENVOLVIMENTO DE
ALUMINOSSILICATOS ANTIMICROBIANOS ATÓXICOS**

Esta Tese foi julgada adequada à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 06 de junho de 2016.

Prof. e Orientador Nivaldo Cabral Kuhnen, Dr.

Prof. e Coorientador Humberto Gracher Riella, Dr.

Prof. e Coorientador Márcio Antônio Fiori, Dr.

Banca examinadora:

Prof. Agenor Furigo Junior, Dr.

Profa. Cláudia Terezinha Kniess, Dra.

Profa. Cíntia Soares, Dra.

Prof. Elídio Angioletto, Dr.

Prof. Marcio Roberto da Rocha, Dr.

Dedico este trabalho aos meus pais, Ausemir e Acionir, e ao meu irmão Erlon pelo apoio, amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen e aos coorientadores Prof. Márcio Antônio Fiori e Prof. Humberto Gracher Riella pela oportunidade de desenvolver este estudo e pela constante orientação e acompanhamento do mesmo. Pela confiança depositada e pela amizade construída ao decorrer do trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense pela disposição de grande parte da estrutura física e laboratorial utilizada em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Elidio Angioletto por disponibilizar o seu laboratório e por auxiliar na realização de ensaios experimentais.

Aos meus pais, Ausemir Mendes e Acionir Maciel Mendes pelo amor, carinho e apoio dedicados em todos os momentos e por acreditarem no meu potencial.

Ao meu irmão Erlon Mendes pelo amor e respeito e pelas importantes contribuições com este trabalho.

Aos amigos e pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“Exige muito de ti e espera pouco dos outros. Assim, evitarás muitos aborrecimentos.” Confúcio

RESUMO

A propriedade oligodinâmica é um efeito letal que os íons metálicos de algumas espécies químicas exercem sobre bactérias, fungos e outros microrganismos. Este estudo envolve a promoção da propriedade oligodinâmica dos íons zinco a micropartículas de vidro por processos de troca iônica. O desempenho antimicrobiano do vidro dopado com zinco aumenta com a concentração inicial de zinco empregada no meio iônico até atingir um valor máximo, onde o adsorvente satura de soluto. Este trabalho tem como objetivo modelar o comportamento das operações unitárias adsorção dos íons zinco da solução para o adsorvente vítreo e dessorção dos íons zinco do vidro dopado para um meio aquoso, com vistas na otimização da propriedade antimicrobiana. Os dados de equilíbrio foram ajustados por três modelos isotérmicos de equilíbrio para adsorção: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Em termos de cinética de adsorção, os dados experimentais foram substituídos por três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Os modelos de Langmuir e de pseudo-segunda ordem foram os que melhor ajustaram os dados de equilíbrio e os dados cinéticos, respectivamente, para o sistema vidro-zinco. A operação de adsorção apresentou tempo de equilíbrio de 1000 min e capacidade máxima de incorporação $q_e = 1,919 \text{ mmol Zn}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ de vidro. A curva de concentração de zinco em função do tempo para a operação de dessorção em água deionizada também foi obtida, apresentando tempo de equilíbrio de 2100 min para esta operação. A quantidade de zinco incorporada no vidro em cada ensaio foi determinada por análise em absorção atômica e balanço de massa dos processos de adsorção e de dessorção. Amostras foram preparadas nas condições de equilíbrio da adsorção e da dessorção, e submetidas a análise microbiológica – teste de disco-difusão e concentração inibitória mínima com as bactérias *E. coli*, *P. aeruginosa* e *S. aureus* e o fungo *C. albicans*. O vidro-zinco apresentou propriedade bacteriostática e fungistática para os microrganismos testados, mesmo após a dessorção de equilíbrio.

Palavras-chave: Isotermas de adsorção; cinética de adsorção; dessorção; troca iônica; efeito oligodinâmico; materiais antimicrobianos.

ABSTRACT

Oligodynamic property is a lethal effect that metallic ions of some chemical species exert on bacteria, fungi and other microorganisms. This study involves the promotion of zinc oligodynamic property to glass microparticles by ionic exchange processes. The antimicrobial performance of glass doped with zinc increases with the zinc ion initial concentration employed in the ionic medium until reaching a maximum value where the adsorbent saturated with the solute. This work aims to model the behavior of unit operations zinc ions adsorption from solution into the vitreous adsorbent and zinc ions desorption from doped glass to an aqueous medium in order to optimize the antimicrobial property. Equilibrium data were adjusted for three equilibrium isotherm models for adsorption: Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson. In terms of adsorption kinetic experiments, the experimental data were replaced by three kinetic models: pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich. The Langmuir and pseudo-second order models were the best fit to equilibrium data and kinetic data respectively for the zinc-glass system. The adsorption operation showed 1000 min equilibrium time and maximum incorporation capacity $q_e = 1,919 \text{ mmol Zn}^{2+} \cdot \text{g}^{-1} \text{ glass}$. Zinc concentration versus time curve for desorption operation in deionized water was also obtained showing 2100 min equilibrium time for this operation. Zinc amount incorporated in the glass in each assay was determined by atomic absorption analysis and mass balance of adsorption and desorption processes. Samples were prepared in the adsorption and desorption equilibrium conditions and subjected to microbiological analysis – disk diffusion test and minimum inhibitory concentration with *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* bacteria and the *C. albicans* fungus. Zinc-glass showed bacteriostatic and fungistatic properties for the tested microorganisms even after equilibrium desorption.

Keywords: Adsorption isotherms; adsorption kinetics; desorption; ionic exchange; oligodynamic effect; antimicrobial materials.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Mecanismos de difusão: (a) mecanismo de troca; (b) mecanismo de anel; (c) mecanismo de vacância; (d) mecanismo intersticial direto e (e) mecanismo intersticial indireto.	33
Figura 2.2 – Desnaturação de uma proteína.	35
Figura 2.3 – Método disco-difusão para determinação da atividade de antimicrobianos: discos com diferentes agentes quimioterápicos.	47
Figura 2.4 – Microdiluição em placa usada para testar a concentração inibitória mínima (CIM) de agentes antimicrobianos.	48
Figura 3.1 – Fluxograma descritivo do planejamento experimental.	62
Figura 3.2 – Esquema representativo da área antimicrobiana: (a) área antimicrobiana e (b) área da amostra.	72
Figura 4.1 – Curva de distribuição de tamanho de partícula obtida para a amostra padrão. Diâmetro médio de partícula: $x_m = 8,34 \mu\text{m}$	75
Figura 4.2 – Imagens de MEV das micropartículas de vidro, com aumento de 150 vezes: (a) amostra 1; (b) amostra 2.	76
Figura 4.3 – Difratogramas de raios X das micropartículas de vidro <i>in natura</i> (amostra 1) e do vidro-zinco saturado (amostra 2).	77
Figura 4.4 – Isotermas de equilíbrio para o processo de adsorção de zinco pelas micropartículas de vidro.	78
Figura 4.5 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 1 ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,200 \text{ g}$).	81
Figura 4.6 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 2 ($C_0 = 15,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,200 \text{ g}$).	81
Figura 4.7 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 3 ($C_0 = 20,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,200 \text{ g}$).	82
Figura 4.8 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 4 ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,400 \text{ g}$).	82
Figura 4.9 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 5 ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,600 \text{ g}$).	83
Figura 4.10 – Dados experimentais da concentração de íons Na^+ em solução ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,200 \text{ g}$)	86
Figura 4.11 – Variação do pH com o tempo para o ensaio 1 ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $m = 0,200 \text{ g}$).	87
Figura 4.12 – Dados experimentais dos ensaios de dessorção de íons Zn^{2+} em água deionizada.	88
Figura 4.13 – Análise microbiológica das amostras 1 e 2 pelo método de disco-difusão para a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> : (a) amostra 1 (adsorção). (b) amostra 2 (dessorção).	90

Figura 4.14 – Análise microbiológica das amostras 1 e 2 pelo método de disco-difusão para a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> : (a) amostra 1 (adsorção). (b) amostra 2 (dessorção).	91
Figura 4.15 – Resultados dos ensaios de CIM para a bactéria <i>Escherichia coli</i> : (a) amostra 1 (adsorção); (b) amostra 2 (dessorção)..	91
Figura 4.16 – Resultados dos ensaios de CIM para a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> : (a) amostra 1 (adsorção); (b) amostra 2 (dessorção).	92
Figura 4.17 – Resultados dos ensaios de CIM para a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> : (a) amostra 1 (adsorção); (b) amostra 2 (dessorção).	92
Figura 4.18 – Resultados dos ensaios de CIM para a levedura <i>Candida albicans</i> : (a) amostra 1 (adsorção); (b) amostra 2 (dessorção).	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição das micropartículas de vidro de acordo com Fiori et al. (2009). Valores em wt.%	63
Tabela 3.2 – Planejamento experimental para cinética de adsorção.	69
Tabela 4.1 – Valores de <i>SSE</i> para cada isoterma de equilíbrio.	79
Tabela 4.2 – Valores de <i>SSE</i> para cada modelo cinético, obtidos em cada ensaio experimental.	84
Tabela 4.3 – Constantes do modelo de pseudo-segunda ordem.	84
Tabela 4.4 – Teste de difusão em ágar para a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	89
Tabela 4.5 – Teste de difusão em ágar para a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i>	89

LISTA DE ABREVIATURAS

- AA – Espectrômetro de Absorção Atômica
ATCC – *American Type Culture Collection* (referência americana de coleção de culturas)
CBM – Concentração Bactericida Mínima
CIM – Concentração Inibitória Mínima
DNA – Ácido Desoxirribonucleico
DRX – Difração de Raios X
GDWQ-WHO – Diretrizes para a Qualidade da Água Potável da Organização Mundial da Saúde
IOM – Instituto de Medicina
JCPDS – Comitê Conjunto para Padrões de Difração de Pó
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
PAM – Peptídeo antimicrobiano
PCA – *Plate Count Agar*
SCGE – *Single Cell Gel Electrophoresis Assay* (Ensaio Cometa)
UFC – Unidades Formadoras de Colônias
WAAR – *World Alliance against Antibiotic Resistance*

LISTA DE SÍMBOLOS

- A_{bio} – Área de inibição obtida em teste disco-difusão
 a_L – Constante da isoterma de Langmuir ($(L \cdot mg)^{-1}$)
 a_E – Constante cinética do modelo de Elovich ($mg \cdot (g \cdot min)^{-1}$)
 a_R – Constante da isoterma de Redlich-Peterson ($(L \cdot mg)^{-br}$)
 b_R – Intensidade de adsorção
 C_0 – Concentração inicial de íons zinco na solução de troca iônica ($mg \cdot L^{-1}$)
 C_e – Concentração de íons zinco na solução de troca iônica no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$)
 C_t – Concentração de íons zinco na solução de troca iônica em um tempo específico ($mg \cdot L^{-1}$)
 k'_1 – Constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
 k'_2 – Constante cinética do modelo de pseudo-segunda ordem ($g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$)
 K_F – Constante de Freundlich
 K_L – Constante da isoterma de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$)
 K_R – Constante da isoterma de Redlich-Peterson ($L \cdot g^{-1}$)
 m – Massa de vidro empregada na adsorção (g)
 n – Intensidade de adsorção
 q_{cal} – Capacidade de adsorção teórica ($mg \cdot g^{-1}$)
 q_e – Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$)
 q_t – Quantidade de soluto adsorvido ou desorvido por grama de adsorvente em um tempo específico ($mg \cdot g^{-1}$)
 Q_0 – Capacidade de cobertura da monocamada do adsorvente ($mg \cdot g^{-1}$)
 Q_3 – Distribuição cumulativa de massa (%)
 SSE – Soma dos quadrados dos erros
 t – tempo (min)
 V – Volume da solução de zinco (L)
 x_m – Diâmetro médio de partícula (μm)
 x_{50} – Diâmetro de corte (μm)
 α_E – Constante cinética do modelo de Elovich ($g \cdot mg^{-1}$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	JUSTIFICATIVA	29
1.2	OBJETIVOS.....	31
1.2.1	Objetivo Geral	31
1.2.2	Objetivos Específicos.....	31
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	33
2.1	MECANISMOS DE DIFUSÃO EM VIDROS	33
2.2	EFEITO OLIGODINÂMICO.....	34
2.3	ZINCO.....	35
2.3.1	Avaliação de atividade genotóxica do zinco metálico.....	36
2.4	TROCA IÔNICA.....	37
2.4.1	Troca iônica em vidros.....	39
2.5	MODELOS DE ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA PROCESSOS DE ADSORÇÃO	41
2.5.1	Isoterma de Langmuir	42
2.5.2	Isoterma de Freundlich.....	43
2.5.3	Isoterma de Redlich-Peterson	43
2.6	TEORIA DOS MODELOS CINÉTICOS	44
2.6.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	44
2.6.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	45
2.6.3	Modelo cinético de Elovich	46
2.7	ANÁLISE MICROBIOLÓGICA	46
2.7.1	Método de disco-difusão	46
2.7.2	Teste de diluição em caldo de cultura.....	47
2.8	ESTADO DA ARTE DOS MATERIAIS ANTIMICROBIANOS	49
2.8.1	Bacteriófagos e a fagoterapia	49

2.8.2	Terapia por lisinas	51
2.8.3	Peptídeos antimicrobianos	52
2.8.4	Materiais nanoestruturados inorgânicos	53
2.8.4.1	<i>Nanopartículas de TiO₂</i>	54
2.8.4.2	<i>Nanopartículas de prata</i>	54
2.8.4.3	<i>Nanopartículas de ZnO</i>	55
2.8.4.4	<i>Nanopartículas de cobre</i>	56
2.8.4.5	<i>Nanoargilas e suas espécies modificadas</i>	57
2.8.4.6	<i>Nanopartículas de ouro</i>	57
2.8.4.7	<i>Nanoestruturados inorgânicos carregados por veículos orgânicos</i>	58
2.8.5	Propriedades antimicrobianas da quitosana	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	OBTENÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE VIDRO	61
3.2	ANÁLISE INSTRUMENTAL DO VIDRO	63
3.3	PROCESSOS DE TROCA IÔNICA.....	64
3.4	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO PARA ADSORÇÃO ISOTÉRMICA	65
3.5	ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	67
3.6	OBTENÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	68
3.7	EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO.....	69
3.8	TESTES MICROBIOLÓGICOS	71
3.8.1	Teste de disco-difusão	71
3.8.2	Concentração Inibitória Mínima	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1	GRANULOMETRIA POR DIFRAÇÃO DE LASER	75
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	76

4.3	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO	77
4.4	ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	78
4.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	80
4.5.1	Dessorção de sódio durante a troca iônica	85
4.5.2	Comportamento do pH	86
4.6	DESSORÇÃO DE ZINCO EM ÁGUA DEIONIZADA.....	87
4.7	ANÁLISE MICROBIOLÓGICA	89
4.7.1	Teste de disco-difusão	89
4.7.2	Concentração Inibitória Mínima	91
5	CONCLUSÃO.....	95
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
	REFERÊNCIAS	99
	ANEXO A – Produção Bibliográfica	109
	ANEXO B – Participação em Eventos.....	111

1 INTRODUÇÃO

A ação de bactérias e fungos em residências, indústrias e hospitais oferece risco à saúde humana. Estes microrganismos possuem potencial de proliferação em muitos ambientes que são frequentados por pessoas, representando uma grande preocupação para os programas de saúde pública e de controle sanitário. Neste contexto, o desenvolvimento e o uso de materiais antimicrobianos tem sido uma forma eficiente de reduzir situações de risco. Nos últimos anos, muitos trabalhos científicos e tecnológicos foram realizados, os quais definem e aplicam métodos para a produção de materiais bactericidas e fungicidas, bem como visam a otimização das propriedades antimicrobianas destes materiais (AHN et al., 2009; CHAKRAVARTI et al, 2005; LEE et al. 2010).

Alguns íons metálicos apresentam a propriedade oligodinâmica e são aplicados pela indústria na produção de materiais antimicrobianos. De acordo com Chakravarti et al. (2005) e Mukherjee et al. (2012), a propriedade oligodinâmica é um efeito letal que os íons metálicos de algumas espécies químicas exercem sobre bactérias, fungos e outros microrganismos patogênicos, mesmo em baixas concentrações de íons. Entre os íons metálicos que apresentam esta propriedade, os mais estudados são a prata, o titânio, o mercúrio, o zinco e o cobre. A propriedade oligodinâmica se manifesta pela ação destes íons sobre os microrganismos através da inibição da reprodução ou morte dos mesmos.

De acordo com Coleman et al. (2009) e Malachová et al. (2011), os íons oligodinâmicos podem ser aplicados de forma direta, dissolvidos em solução aquosa, ou ainda ancorados a transportadores inorgânicos, a partir dos quais podem ser liberados. A aplicação de espécies químicas oligodinâmicas incorporadas em aluminossilicatos tem sido eficaz no desenvolvimento de materiais antimicrobianos.

Atualmente, materiais vítreos incorporados com íons oligodinâmicos formam uma classe especial de materiais biocidas, com grande interesse devido à duração de suas ações antimicrobianas. Na estrutura dos vidros dopados com cátions oligodinâmicos estão presentes espécies iônicas com princípios ativos que são gradualmente liberados, promovendo um longo período de ação biocida para estes produtos. Estes materiais têm sido aplicados na produção de revestimentos de peças cerâmicas com propriedades antimicrobianas para uso em ambientes residenciais, hospitalares e laboratoriais (FIORI et al., 2009; MENDES et al., 2012).

A troca iônica é uma operação de adsorção na qual o adsorvente efetua a troca de um soluto por outro (FOUST, 1982). A propriedade oligodinâmica do zinco metálico pode ser promovida a micropartículas de vidro por processos de troca iônica. As micropartículas vítreas dopadas com zinco, quando imersas em meio aquoso, liberam pequenas quantidades de íons Zn^{2+} que agem como agentes antimicrobianos e eliminam bactérias e fungos. A magnitude do efeito antimicrobiano proporcionado pelo vidro-zinco dependerá da quantidade de íons zinco adsorvida pelo vidro durante a troca iônica e das características cinéticas do processo de dessorção (liberação) de Zn^{2+} no meio externo contendo o microrganismo (COLEMAN et al., 2009; TOP; ÜLKÜ, 2004).

A partir da análise cinética do processo de adsorção de zinco na matriz vítrea, modelos que predizem a incorporação de espécies de zinco no vidro podem ser obtidos. O estudo e o ajuste destes modelos matemáticos permitem a identificação e o entendimento das variáveis que influenciam na operação de adsorção de soluto, com vistas na maior incorporação de íons Zn^{2+} e, conseqüentemente, obtenção da propriedade antimicrobiana mais intensa para o sistema vidro-zinco. Do mesmo modo, o conhecimento da cinética de dessorção dos cátions Zn^{2+} das micropartículas de vidro para o meio aquoso permite a determinação do tempo necessário para que a ação antimicrobiana máxima seja obtida neste meio. Estas informações são úteis para a caracterização da aplicação do material vítreo como agente antimicrobiano, na eliminação de bactérias e de fungos e para aprimorar a propriedade antimicrobiana do vidro-zinco.

A realização deste trabalho está fundamentada na importância da modelagem cinética dos processos de adsorção e de dessorção das espécies iônicas de zinco, tendo micropartículas de vidro como adsorvente e água deionizada como solvente para dessorção. O vidro adsorvente preparado para este estudo possui características únicas, que o tornam um excelente suporte para os íons oligodinâmicos de zinco. As micropartículas de vidro foram preparadas com alto teor de sódio para favorecer a troca iônica com os cátions de zinco e com uma quantidade pequena de alumina, o que proporciona um maior espaço entre os átomos da matriz vítrea e facilita a difusão dos íons Zn^{2+} no material (NAVARRO, 2003). Em tese, os modelos estabelecidos devem descrever a incorporação e a liberação de íons Zn^{2+} a partir do vidro-zinco. Estas operações serão relacionadas com a propriedade antimicrobiana do material.

Os íons Zn^{2+} apresentam propriedades antifúngica e antibacteriana, sendo a aplicação destes, em baixas concentrações,

segura à saúde humana e ao meio ambiente (TAMURA et al., 2012). Nesta tese foi realizada a modelagem das condições de equilíbrio e dos dados cinéticos da adsorção de zinco por micropartículas de vidro, com vistas na obtenção da propriedade antimicrobiana mais intensa para o sistema vidro-zinco. Este estudo envolve ainda a avaliação do efeito da dessorção na intensidade da propriedade antimicrobiana do vidro-zinco.

1.1 JUSTIFICATIVA

A civilização moderna não poderia sobreviver sem o uso de substâncias antibacterianas e antifúngicas. Uma variedade destas substâncias foi desenvolvida para interromper ou retardar o crescimento de bactérias e fungos patógenos aos seres humanos e animais, e hoje são empregadas em tratamentos médicos, no tratamento de águas residuais, na preservação da madeira, entre outras diversas áreas de aplicação (MALACHOVÁ et al., 2011).

O uso excessivo de antibióticos ao longo do século ocasionou o aparecimento de bactérias resistentes aos mesmos. Com a ineficácia crescente dos antibióticos surgiu o interesse no desenvolvimento de substâncias antimicrobianas menos propensas à seleção de microrganismos resistentes (RIOS et al., 2016). Neste contexto, espécies metálicas com efeito oligodinâmico estão entre as mais promissoras para o desenvolvimento de materiais antimicrobianos, com propriedades bactericidas e fungicidas, e sem os efeitos adversos dos antibióticos (DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

Um agente antimicrobiano é uma substância capaz de inibir o crescimento de microrganismos, dotada de toxicidade seletiva. O termo toxicidade seletiva se refere à capacidade do agente antimicrobiano em lesar o microrganismo infectante sem prejudicar o hospedeiro. Um agente antimicrobiano amplamente utilizado na indústria é o triclosan. Segundo Hua, Bennett e Letcher (2005) e James et al. (2009), triclosan ou triclosano, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxy)-fenol é um agente anti-séptico orgânico efetivo contra bactérias, fungos e vírus. Devido a sua ação antibacteriana, o triclosan é usado em utensílios domésticos e produtos para cuidados pessoais, incluindo cremes dentais e sabonetes. Os produtos de consumo que contêm triclosan estão dispostos nos drenos residenciais. Portanto, o triclosan é detectado em ambientes terrestres e aquáticos. O triclosan também é encontrado em animais selvagens e em seres humanos.

As ações celulares do triclosan em concentrações micromolares e submicromolares foram examinadas em células humanas da gengiva,

células do câncer de mama, células assassinas naturais e em miócitos do esqueleto. A superexposição ao triclosan pode influenciar o sistema imunológico humano, porque os jovens com níveis mais elevados de triclosan foram mais propensos a serem diagnosticados com alergias e febre do feno. Portanto, existe uma crescente preocupação entre alguns grupos de consumidores e da comunidade científica de que o triclosan é adverso para os seres humanos e para os animais selvagens. Estes grupos buscam a substituição do triclosan por um agente antimicrobiano que não apresente estes riscos (TAMURA et al., 2012).

A incorporação de cátions oligodinâmicos de zinco em uma matriz vítrea em pó através de processos de troca iônica resulta em um material antimicrobiano com efeito biocida de longo período. Por se tratar de um material com pequeno tamanho de partícula, torna-se viável a utilização do mesmo como aditivo biocida para outros materiais, tais como: polímeros, tintas, compósitos aditivos, produtos cerâmicos, entre outros. A aplicação dos materiais com tais propriedades abrange desde o uso domiciliar até aplicações médicas (FIORI et al., 2009; ZHANG et al., 2013). Ressalta-se, ainda, a toxicidade seletiva dos cátions Zn^{2+} ; o zinco é um micronutriente essencial para o organismo humano (SHEK et al., 2009).

O projeto e o *scale-up* de um processo de adsorção dependem dos conhecimentos cinéticos sobre a operação. A análise cinética da adsorção de Zn^{2+} pelas micropartículas de vidro fornece informações acerca do tempo necessário para o equilíbrio termodinâmico se estabelecer e da quantidade máxima de zinco que pode ser incorporada no vidro, evitando a condução da reação por períodos maiores de tempo e o emprego de reagente em excesso. A modelagem dos mecanismos cinéticos de adsorção é uma ferramenta poderosa para estabelecer procedimentos de melhoria do processo de incorporação de Zn^{2+} nas micropartículas de vidro e, conseqüentemente, de melhoria do desempenho antimicrobiano do vidro-zinco.

Conhecer as condições de equilíbrio do processo de dessorção de zinco e os mecanismos de liberação dos cátions Zn^{2+} a partir do vidro-zinco permite estabelecer metodologias para o controle da atividade antimicrobiana do material, além de se obter as condições ideais para o máximo efeito antimicrobiano e o máximo tempo de ação. A partir da análise cinética do processo de dessorção de zinco da matriz vítrea para água deionizada é possível elaborar modelos para os mecanismos de liberação das espécies iônicas e prever variáveis importantes, como a atividade antimicrobiana em água deionizada após um determinado período de tempo de imersão (TOP; ÜLKÜ, 2004).

Esta tese consiste na afirmativa de que existem modelos matemáticos capazes de descrever o comportamento dos íons Zn^{2+} durante a adsorção por micropartículas de vidro, em processos de troca iônica com íons sódio, e durante a dessorção em água deionizada, com vistas no desenvolvimento de um novo material com propriedade antimicrobiana. A obtenção dos parâmetros cinéticos destes modelos contribuirá para definir as melhores condições de incorporação de Zn^{2+} no adsorvente vítreo e o tempo necessário para que o vidro-zinco exerça a propriedade antimicrobiana com maior intensidade.

Aditivos bactericidas e/ou fungicidas são produtos de alto valor agregado e são normalmente importados pelos diversos setores. Desta forma, o desenvolvimento de aditivos bactericidas e fungicidas inorgânicos contribuirá para a tecnologia nacionalizada e resultará em produtos de alto valor agregado, porém, economicamente mais viáveis para emprego na indústria nacional. Assim, o estudo mais detalhado da adsorção e dessorção de íons Zn^{2+} tendo micropartículas de vidro como adsorvente, com a obtenção dos modelos cinéticos que descrevem estas operações, se justifica com a otimização da propriedade antimicrobiana exibida pelo vidro-zinco, resultado do emprego das condições ótimas de operação determinadas pelos modelos cinéticos de cada processo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Obter um modelo cinético do processo de adsorção de espécies iônicas de zinco em micropartículas de vidro ricas em sódio e do processo de dessorção das espécies iônicas de zinco em meio aquoso.

1.2.2 Objetivos Específicos

Este estudo apresenta como objetivos específicos:

- empregar processos de troca iônica em solução aquosa para incorporar íons de zinco ao material vítreo – preparo do vidro-zinco;
- determinar o tempo de equilíbrio na adsorção isotérmica de zinco pelas micropartículas de vidro;
- modelar os dados de equilíbrio e os dados cinéticos do processo de adsorção;

- determinar a capacidade máxima de adsorção de zinco pelas micropartículas de vidro, em um processo isotérmico;
- obter o perfil de concentração de íons Zn^{2+} desorvidos em água deionizada e realizar um estudo cinético dos dados experimentais;
- realizar a caracterização microbiológica da amostra de vidro dopado com zinco nas condições de equilíbrio do processo de adsorção isotérmica, e do vidro-zinco saturado submetido à desorção de equilíbrio.

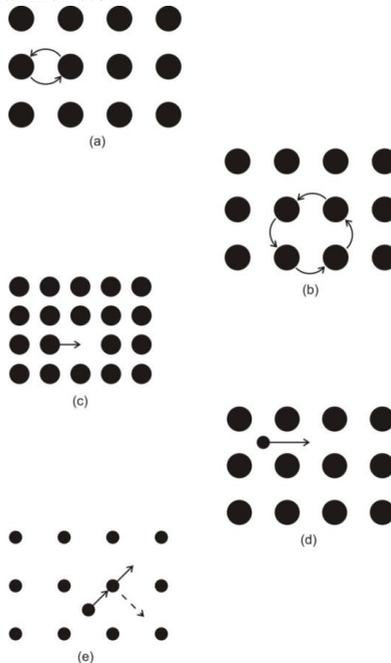
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MECANISMOS DE DIFUSÃO EM VIDROS

Um átomo está sempre em um estado de agitação em relação ao seu local de equilíbrio. Segundo Varshneya (1994), ocasionalmente, o átomo terá energia suficiente para saltar sobre uma barreira em potencial para um local seguinte. Mesmo na ausência de um campo de força elétrica, magnética ou gravitacional externo, tais saltos durante um período de tempo conduzirão a um deslocamento do átomo na rede em relação à origem. Este fenômeno é conhecido como difusão da espécie atômica particular.

Os importantes mecanismos de difusão em vidro podem ser classificados, de acordo com Varshneya (1994), como mostra a Figura 2.1.

Figura 2.1 – Mecanismos de difusão: (a) mecanismo de troca; (b) mecanismo de anel; (c) mecanismo de vacância; (d) mecanismo intersticial direto e (e) mecanismo intersticial indireto.



Fonte: Varshneya (1994).

Um mecanismo de troca ocorre quando dois íons (ou átomos) trocam diretamente de lugar um com o outro (Figura 2.1a). Em cristais com estrutura compacta, pode ser difícil para dois átomos passarem comprimindo-se um pelo outro. Porém, em estruturas abertas, como nos vidros, este mecanismo pode existir com significativa extensão. No mecanismo de anel (Figura 2.1b), três ou mais átomos dentro de um anel se movem para ocupar a posição um do outro. No mecanismo de vacância, o átomo se desloca para ocupar um sítio desocupado (Figura 2.1c). Uma afirmação equivalente seria que a vacância se move de sítio em sítio. O mecanismo intersticial direto consiste no salto de uma espécie intersticial de um sítio intersticial diretamente para outro (Figura 2.1d). Se, por outro lado, o átomo intersticial se mover para um local de rede normal e o átomo que ocupa o sítio da rede se move para um sítio intersticial (Figura 2.1e), então este mecanismo é chamado mecanismo intersticial indireto.

2.2 EFEITO OLIGODINÂMICO

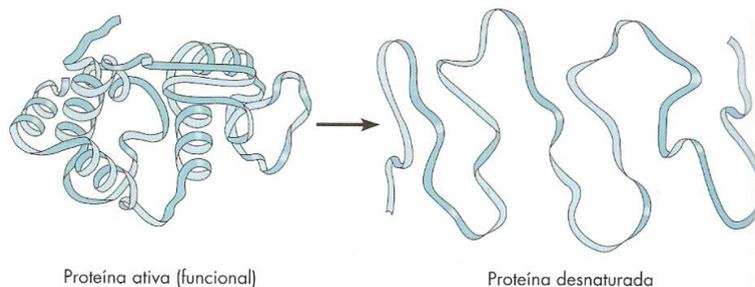
Um agente antimicrobiano é uma substância que promove a morte ou inibe o crescimento de microrganismos, tais como bactérias, fungos ou protozoários. Muitas vezes, estes agentes precisam atuar dentro do hospedeiro; portanto, seus efeitos nas células e nos tecidos do hospedeiro são importantes. O material antimicrobiano ideal inibe o crescimento do microrganismo nocivo sem prejudicar o hospedeiro; esse é o princípio da toxicidade seletiva.

Um material antimicrobiano pode ser bactericida ou bacteriostático. De acordo com Tortora, Funke e Case (2005), bactericidas são substâncias que conduzem à morte de bactérias, enquanto bacteriostáticos impedem o crescimento do micróbio. Ao mesmo que comportamento bactericida é a propriedade que um material possui de aniquilar bactérias, comportamento fungicida é a propriedade que este material possui para aniquilar fungos.

Sabe-se que, através do efeito oligodinâmico, alguns metais promovem a morte de microrganismos e impedem a proliferação dos mesmos. Segundo Chakravarti et al. (2005) e Mukherjee et al. (2012), o efeito oligodinâmico é uma propriedade antimicrobiana inerente, associada, principalmente, a metais pesados. Trata-se de um efeito tóxico dos íons metálicos sobre células, algas, fungos, bactérias, vírus e demais, mesmo em concentrações relativamente baixas. Este efeito antimicrobiano é observado em íons de prata, zinco, cobre, mercúrio, ferro, ouro, alumínio, entre outros metais.

O mecanismo exato pelo qual isto ocorre ainda é, em grande parte, desconhecido, mas para Ahn et al. (2009) e Tien et al. (2008) estes elementos desnaturam proteínas e enzimas nas células procariontes dos microrganismos, tornando-os inativos. Segundo Tortora, Funke e Case (2005), a quebra de ligações não covalentes, tais como ligações de hidrogênio, que mantêm a proteína ativa na sua forma tridimensional, torna a proteína desnaturada, não-funcional. A Figura 2.2 mostra uma proteína sendo desnaturada.

Figura 2.2 – Desnaturação de uma proteína.



Fonte: Tortora, Funke e Case (2005).

2.3 ZINCO

O zinco é um elemento essencial para a saúde humana. Segundo Shek et al. (2009), ele é um componente de certas proteínas existentes no corpo humano. De acordo com Tamura et al. (2012), o zinco é conhecido por desempenhar um papel central no sistema imunológico, sendo crucial para o desenvolvimento normal e para as funções das células que mediam a imunidade. Ainda de acordo com Tamura et al. (2012), estudos recentes revelaram que íons Zn^{2+} podem atuar como mensageiros. O zinco é conhecido também por causar a inibição da apoptose (morte celular programada) em tímócitos de murídeos. Coleman et al. (2009) também comentam sobre o efeito do zinco no sistema imunológico, afirmando que o zinco é um antioxidante essencial e um agente anti-inflamatório do corpo humano, sendo que sua deficiência causa o retardo na cicatrização de feridas, disfunção imune, retardo no crescimento e distúrbios neurossensoriais. Dentro do corpo humano, os íons Zn^{2+} estão associados com a estrutura e funções de um grande número de macromoléculas e são essenciais para mais de 300 processos enzimáticos, que incluem a regulação do crescimento ósseo e a replicação do DNA.

Embora o zinco seja um elemento essencial para os seres humanos, íons zinco livres em solução são altamente tóxicos para plantas, invertebrados e até mesmo para peixes. Pequenas quantidades de íons zinco podem causar sérios danos ao meio e promover a morte de alguns organismos. A ingestão excessiva de zinco pode provocar deficiência em outros minerais essenciais na dieta humana. De acordo com as Diretrizes para a Qualidade da Água Potável da Organização Mundial da Saúde (GDWQ-WHO), a necessidade diária de zinco de um ser humano adulto é de 15-22 mg·dia⁻¹. O Instituto de Medicina (IOM) recomenda 40 mg·dia⁻¹ de zinco como um nível tolerável de ingestão para adultos, a partir de alimentos e suplementos (SHEK et al., 2009).

De acordo com Malachová et al. (2011), os aluminossilicatos são transportadores inorgânicos de íons metálicos com propriedades antibacterianas e antifúngicas. As zeólitas foram utilizadas por diversos autores como base portadora de íons prata, zinco e cobre. A maioria dos estudos inclui testes dos efeitos antibacterianos, mas apenas alguns deles tratam das propriedades fungicidas.

Segundo Coleman et al. (2009), os íons Zn²⁺ trocados em zeólitas e argilas podem ser usados como revestimentos de superfícies e em compósitos para conferir propriedades antimicrobianas a uma variedade de materiais. A ação antimicrobiana do íon Zn²⁺ é menos intensa que a apresentada pelo íon Ag⁺, embora sua cicatrização e propriedades biocidas sejam igualmente exploradas numa variedade de formulações, compósitos e revestimentos. Diversas pesquisas têm sido realizadas sobre as características de troca iônica e antimicrobianas de diversas zeólitas e argilas incorporadas com íons Ag⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺ (COLEMAN et al., 2009; FIORI et al., 2009; MENDES et al., 2012).

Enquanto os íons prata podem inativar proteínas com grupos SH e impedir a capacidade do DNA para replicar, para Malachová et al. (2011), a ação antimicrobiana dos íons zinco se deve ao dano às paredes celulares e à inibição de algumas enzimas, ocasionados pela presença de espécies iônicas de zinco no microrganismo.

2.3.1 Avaliação de atividade genotóxica do zinco metálico

Um agente antimicrobiano é uma substância capaz de aniquilar ou inibir o crescimento de microrganismos, dotada de toxicidade seletiva. O termo toxicidade seletiva se refere à capacidade do agente antimicrobiano em lesar o microrganismo infectante sem prejudicar o hospedeiro (SILVA; ERDTMANN; HENRIQUES, 2003).

A genotoxicidade é o setor da genética que estuda os processos que alteram a base genética da vida e é dividida em três especialidades: mutagênese, carcinogênese e teratogênese. De acordo com Silva, Erdtmann e Henriques (2003), a mutagênese estuda mutações no DNA, enquanto que a carcinogênese e a teratogênese estudam alterações do determinismo genético a nível celular e orgânico, respectivamente.

O ensaio cometa, ou SCGE (*Single Cell Gel Eletrophoresis Assay*), é um teste de genotoxicidade capaz de detectar danos ao DNA induzidos por agentes alquilantes, intercalantes e oxidantes. Segundo Silva, Erdtmann e Henriques (2003), este ensaio pode ser realizado tanto em animais como em plantas, demonstrando grande sensibilidade e rapidez de resultados em estudos de genotoxicidade.

Santos et al. (2014) realizaram o ensaio cometa para verificar a atividade genotóxica *in vitro* do princípio ativo de zinco sobre o DNA humano. Uma amostra de vidro-zinco foi preparada a partir da adsorção de íons Zn^{2+} de um meio iônico contendo sal $ZnSO_4$ como fonte de zinco na concentração $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O adsorvente empregado foi o mesmo vidro desenvolvido para este estudo.

Segundo Santos et al. (2014), os resultados do teste cometa indicam que as micropartículas de vidro dopadas com zinco iônico não causam danos significantes às células do sangue humano nas concentrações testadas. Esta informação indica uma característica atóxica do vidro-zinco em humanos.

2.4 TROCA IÔNICA

A adsorção é um processo que envolve o contato de uma fase fluida livre com uma fase rígida, permanente e granulada, que tem a propriedade de reter seletivamente uma ou mais espécies entre as espécies contidas inicialmente no fluido. Segundo Perry e Chilton (1986), a troca iônica é uma operação de adsorção na qual o sorvente efetua a troca de um soluto por outro.

A troca iônica tem sido objeto de diversas investigações científicas. De acordo com Anand, Kandrapu e Garg (2001), o processo foi inicialmente aplicado no campo da química analítica agrícola e orgânica, o que mais tarde atraiu a atenção de profissionais da área da saúde. Em seguida, aluminossilicatos naturais e sintéticos, conhecidos como zeólitas, passaram a ser aplicados como adsorventes no tratamento de águas residuais. “Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura microcristalina, cuja superfície interna dos

poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto.” (PERRY; CHILTON, 1986).

Ainda segundo Anand, Kandarapu e Garg (2001), as primeiras resinas de troca iônica surgiram de pesquisas para substituir a zeólita como adsorvente. Posteriormente, estas resinas foram estudadas para aplicações farmacêuticas. As resinas de troca iônica podem atuar como um transportador químico adequado para o desenvolvimento de drogas de liberação controlada.

O processo de troca iônica consiste no intercâmbio reversível de íons entre uma fase líquida e uma fase sólida, não envolvendo nenhuma mudança radical na estrutura e nas propriedades do sólido. A fase sólida do processo de troca iônica é referida como resina de troca iônica e consiste usualmente de polímeros com porções iônicas integradas. De acordo com a natureza das espécies iônicas trocadas, o processo pode ser denominado troca catiônica ou troca aniônica. As reações de troca iônica são competitivas por natureza.

Sabe-se que metais pesados são elementos muito tóxicos e a sua descarga em águas receptoras provoca efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Segundo Shek et al. (2009) e Biškup e Subotic (2004), a forma mais popular de se remover metais pesados de efluentes é o uso de trocadores iônicos.

A troca iônica também é empregada em membranas permoseletivas, denominadas membranas trocadoras de íons. Estas membranas permitem a passagem de uma ou mais espécies iônicas e impedem a passagem das demais. De acordo com Sodaye, Agarwal e Goswami (2008), as membranas de troca iônica são utilizadas em uma variedade de aplicações, tais como em células de combustível, baterias, no processo cloro-álcali, na dessalinização de água salobra, na remoção de metais pesados e recuperação de águas residuais, entre outros processos analíticos e de separação.

Hänninen et al. (2007) e Vuorio et al. (2003) apresentam uma aplicação da troca iônica na área farmacêutica na forma de fibras de troca iônica. Fibras de troca iônica são materiais que servem de reservatório para drogas, armazenando e controlando a liberação do fármaco no organismo. Estas fibras possuem alta capacidade de separação, elevada taxa de troca iônica e boa condutividade elétrica. Para Vuorio et al. (2003), as aplicações de tais fibras são muito abrangentes e incluem a separação de elementos de terras raras, enriquecimento de urânio a partir da água do mar, purificação do ar através da remoção de impurezas ácidas ou alcalinas e o uso como supressores em métodos cromatográficos.

Segundo Perry e Chilton (1986), os primeiros trocadores iônicos foram silicatos inorgânicos com estrutura microcristalina – zeólitas, semelhantes às peneiras moleculares. A estes se seguiram os carvões oxidados (carboxilados) ou sulfonados. A maioria dos trocadores iônicos que se usa modernamente, em grande escala, é baseada em resinas sintéticas, usualmente poliestireno copolimerizado com divinilbenzeno (para ter as ligações inter cruzadas necessárias); são permeáveis somente na faixa das dimensões moleculares, a menos que lhes tenha sido superposta, deliberadamente, uma rede com poros mais grosseiros.

De acordo com Foust (1982), é conveniente imaginar a resina trocadora de íons como um gel homogêneo através do qual se distribui uma rede de cadeias hidrocarbônicas. Ligados a estas cadeias estão grupos iônicos que são imóveis. As cargas destes grupos iônicos são equilibradas pelas cargas opostas de íons difusíveis. Por exemplo, numa resina trocadora catiônica, os grupos aniônicos imóveis estão ligados entre si por interligações. As cargas destes grupos aniônicos fixos são equilibradas pelos cátions, que podem difundir-se. Segundo Perry e Chilton (1986), as resinas trocadoras catiônicas contém como grupos iônicos fixos, em geral, grupos sulfônicos. Em casos menos comuns, estes grupos podem ser carboxílicos, fosfônicos, fosfínicos, fenólicos e demais.

A troca iônica pode ser representada por uma reação reversível envolvendo quantidades quimicamente equivalentes. A porosidade ou a permeabilidade também são fatores importantes tanto para adsorventes quanto para trocadores iônicos. A fixação e a retenção dos solutos por uma partícula de adsorvente se dá nos seus poros ou na superfície deles. A superfície externa das partículas, isoladamente, não tem capacidade de satisfazer às necessidades do processo de adsorção, quer seja analisada como uma fase ou uma suspensão de material pulverulento fino. Dessa forma, a troca iônica é facilitada com a maior porosidade do trocador iônico.

2.4.1 Troca iônica em vidros

Segundo Biškup e Subotic (2004), aluminossilicatos, como vidros e zeólitas, podem ser usados como trocadores iônicos efetivos e/ou seletivos. O processo de troca iônica empregado em vidros e/ou argilas minerais proporciona propriedades não convencionais a estes materiais, dependendo do íon a ser incorporado na rede, tais como coloração, condutividade elétrica e efeito biocida. De acordo com Fiori et al.

(2009) e Top e Ülkü (2004), metais pesados, tais como a prata, o zinco, o cobre, o mercúrio, o estanho, o chumbo, o bismuto, o cádmio, o cromo e o tálio possuem propriedades antibacterianas, e a troca iônica com estes metais confere atividade antimicrobiana a vidros e argilas minerais.

Segundo Lee et al. (2010) e Zhang et al. (2013) a troca iônica pode ser empregada em vidros e zeólitas como um método de modificação de superfície. O objetivo é incorporar íons de elementos oligodinâmicos na superfície destes materiais e aplicá-los no desenvolvimento de implantes com propriedades antimicrobianas para uso na área médica.

Existem outros métodos para a modificação de superfícies. Estes métodos são eficientes no desenvolvimento de revestimentos antibacterianos no implante, mas não conseguem atingir as necessidades comerciais devido à complexidade, à preparação através de diversas etapas e ao alto custo de produção. Para Lee et al. (2010) a troca iônica tem sido bem aplicada no desenvolvimento de materiais antimicrobianos, tais como a zeólita-prata e o vidro-prata devido às etapas mais simples de preparação e custo razoável em relação às demais técnicas. Segundo Biškup e Subotic (2004), a maioria dos pesquisadores assume que a difusão de íons através de canais/espacos vazios de uma zeólita ou de um vidro é o passo determinante para a taxa de reação em processos de troca iônica.

Fiori et al. (2009) e Mendes et al. (2012) utilizaram a troca iônica para incorporar íons de prata em uma matriz vítrea, conferindo propriedade bactericida e fungicida ao vidro. As reações de troca iônica foram favorecidas pela presença de sódio na estrutura do vidro. Segundo Fiori et al. (2009) e Mendes et al. (2012), os íons Ag^+ e Na^+ possuem um raio iônico similar e uma valência equivalente que garantem um processo de troca iônica com alta eficiência. Além disso, de acordo com Woinarski et al. (2003), os íons Na^+ são mais facilmente removidos da estrutura do vidro que outros cátions e, portanto, são mais facilmente trocados por qualquer outro íon metálico.

Além de atividade antimicrobiana, outras propriedades podem ser incorporadas no vidro através da troca iônica. De acordo com Leboeuf et al. (2013), a troca iônica pode ser empregada em vidros para aumentar a resistência mecânica ou conferir novas propriedades ópticas. Garza-Méndez et al. (2007) utilizaram a troca iônica para reduzir a fragilidade de vidros e Yano et al. (2002) submeteram o vidro a uma troca iônica com prata para aumentar a condutividade iônica do mesmo.

2.5 MODELOS DE ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Segundo Foust (1982), a troca iônica pode ser imaginada como um caso especial de adsorção, no qual a superfície trocadora de íons serve de adsorvente. A adsorção é uma importante operação unitária para sistemas naturais e industriais, tais como processos de separação e purificação, recuperação de compostos químicos e tratamento de resíduos. De acordo com Noroozi e Sorial (2013), na adsorção, moléculas dissolvidas de adsorvato são ligadas à superfície de um adsorvente por interações físico-químicas.

Dados de equilíbrio são o requerimento básico para o projeto de um sistema de adsorção. Os modelos teóricos de isotermas de equilíbrio para processos de adsorção, também conhecidos por isotermas de adsorção, são uma representação gráfica da relação entre a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente e a quantidade de adsorvato restante no meio de teste, a uma temperatura constante, nas condições de equilíbrio. De acordo com Rangabhashiyam et al. (2014), os modelos dão a informação sobre a distribuição do soluto adsorvível entre as fases líquida e sólida para várias concentrações de equilíbrio. Os dados do estudo das isotermas de adsorção são específicos para cada sistema e a determinação da isoterma deve ser promovida para todas as aplicações.

Ainda segundo Rangabhashiyam et al. (2014), as isotermas de adsorção não proporcionam automaticamente nenhuma informação sobre as reações envolvidas no fenômeno de adsorção. Entretanto, interpretações do mecanismo podem ser conduzidas de forma cuidadosa a partir do tratamento dos dados experimentais. Na investigação de novos adsorventes em um sistema de adsorção, é essencial introduzir a correlação de equilíbrio mais apropriada, o que é importante para prever os parâmetros de adsorção de forma confiável e para a comparação quantitativa do comportamento do adsorvente em diferentes sistemas de adsorção ou diferentes condições experimentais. Com esta percepção, as relações de equilíbrio descrevem como a interação dos adsorvatos com os materiais adsorventes ocorrem, o que é crucial para a otimização do mecanismo de adsorção, expressão das propriedades de superfície e capacidades de adsorventes e para o projeto efetivo do sistema de adsorção.

2.5.1 Isoterma de Langmuir

Em 1918, Langmuir examinou teoricamente a adsorção de gases em superfícies sólidas e considerou a adsorção como um fenômeno químico. Segundo Rangabhashiyam et al. (2014), este modelo descreve quantitativamente a formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Neste momento, o processo de adsorção se encerra. Langmuir representa o equilíbrio na distribuição de adsorvato entre as fases sólida e líquida. A isoterma de adsorção de Langmuir tem por base as seguintes hipóteses: (1) adsorção monocamada; (2) adsorção ocorre em sítios específicos homogêneos no adsorvente; (3) somente um soluto ocupa um sítio, nenhuma adsorção pode ocorrer no sítio ocupado; (4) a energia de adsorção é constante e não depende do grau de ocupação dos centros ativos do adsorvente; (5) a força de atração intermolecular diminui rapidamente com a distância; (6) o adsorvente possui uma capacidade finita para o soluto; (7) todos os sítios são idênticos e possuem energia equivalente; (8) o adsorvente é estruturalmente homogêneo; (9) não existe interação entre as moléculas adsorvidas sobre os sítios vizinhos.

Baseado nestas suposições, Langmuir representou a Equação (2.1):

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_0 representa a capacidade de cobertura da monocamada ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_L é a constante da isoterma de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) e C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A Equação (2.1) é representada por alguns autores com o uso da constante a_L (NOROOZI; SORIAL, 2013; SHEK et al., 2009), como mostra a Equação (2.2):

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.2)$$

onde a_L representa uma segunda constante da equação de Langmuir ($(\text{L}\cdot\text{mg})^{-1}$).

De acordo com Liu e Liu (2008), esta equação isotérmica tem sido frequentemente empregada no estudo de equilíbrio em processos de adsorção. Entretanto, é importante ressaltar que a isoterma de Langmuir não oferece conhecimentos sobre os aspectos de mecanismo de adsorção.

2.5.2 Isoterma de Freundlich

Em 1906, Freundlich desenvolveu a primeira equação de modelo para adsorção isotérmica (Equação (2.3)). Segundo Rangabhashiyam et al. (2014), a equação de equilíbrio isotérmico de Freundlich é uma equação empírica usada para descrever a adsorção multicamada com interação entre as moléculas adsorvidas. O modelo é aplicável à adsorção sobre superfícies heterogêneas por uma distribuição de energia uniforme e adsorção reversível. A equação de Freundlich implica que a energia de adsorção decai exponencialmente conforme os centros disponíveis para adsorção vão sendo ocupados no adsorvente. As constantes de Freundlich são constantes empíricas e dependem de muitos fatores do meio:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

onde K_F é a constante de Freundlich e n representa a intensidade de adsorção. Segundo Gray e Do (1989), quanto maior o valor do expoente $1/n$ da equação, maior será a interação entre adsorvato e adsorvente.

Alguns autores consideram a isoterma não linear de Freundlich como um modelo de adsorção mais realista e um pouco mais complexo (GRAY; DO, 1989).

2.5.3 Isoterma de Redlich-Peterson

Em 1959, Redlich e Peterson propuseram uma isoterma que possui características das isotermas de Langmuir e de Freundlich (Equação (2.4)):

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}} \quad (2.4)$$

onde K_R ($L \cdot g^{-1}$) e a_R ($(L \cdot mg)^{-b_R}$) são constantes da isoterma de Redlich-Peterson, e b_R representa a intensidade de adsorção.

Se o expoente b_R possui valor 1, a equação de Redlich-Peterson se reduz ao modelo de Langmuir, ao mesmo que, quando o termo $a_R C_e^{b_R}$ é muito maior que 1, o modelo se aproxima da equação de Freundlich. Liu e Liu (2008) relatam que a equação de Redlich-Peterson tem sido empregada na adsorção de íons zinco por diferentes adsorventes.

2.6 TEORIA DOS MODELOS CINÉTICOS

O projeto e o *scale-up* de um processo de adsorção dependem dos conhecimentos cinéticos sobre a operação. Neste contexto, diferentes modelos cinéticos propostos para adsorção química têm sido estudados e comparados.

Segundo Özdemir e Yapar (2009) e Noroozi e Sorial (2013), a adsorção de solutos por adsorventes porosos envolve três etapas principais: (i) transferência de massa da fase líquida para a superfície porosa do adsorvente; (ii) difusão dentro da partícula porosa e (iii) adsorção na superfície interna dos poros do adsorvente. Devido à mistura, o efeito da transferência de massa na superfície externa pode ser omitido. Entretanto, o efeito das interações entre a superfície do sólido e os íons de soluto, assim como o efeito das interações entre os íons previamente adsorvidos e os recém-chegados, são experimentalmente inseparáveis.

2.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Na literatura, dois modelos cinéticos, denominados equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, têm sido amplamente usados para descrever os dados de adsorção obtidos sobre condições fora do equilíbrio. A maior parte dos estudos cinéticos de adsorção emprega as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em paralelo, e uma é comparada com a outra em relação ao melhor ajuste dos dados.

A equação de pseudo-primeira ordem (Equação (2.5)) para sistemas sólido-líquido de adsorção foi proposta por Lagergren, em 1898. De acordo com Shek et al. (2009), esta equação tem sido tradicionalmente o modelo mais convencional empregado na modelagem de processos de adsorção.

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_1(q_e - q_t) \quad (2.5)$$

onde q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (min) e k'_1 é a constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Ainda de acordo com Shek et al. (2009), a equação de pseudo-primeira ordem é mais adequada para os primeiros estágios do processo de adsorção, tipicamente até 20% da adsorção de soluto ser concluída. Após esta carga superficial, as mudanças significantes de concentração de soluto no meio líquido e a redução de sítios disponíveis para adsorção no sólido adsorvente tornam o modelo menos aplicável para o processo.

2.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

A equação cinética de pseudo-segunda ordem foi proposta por Blanchard, Maunaye e Martin em 1984, e desde então tem sido frequentemente empregada na análise de dados de adsorção obtidos experimentalmente com diferentes adsorventes e adsorvatos.

Ho e McKay (1999) incluíram a quimissorção na análise e assumiram que a adsorção de cátions bivalentes nos sítios do adsorvente pode ser representada de duas formas:



e



onde Me^{2+} representa um cátion bivalente e P^- e HP são sítios polares sobre a superfície do adsorvente.

A equação de pseudo-segunda ordem (Equação (2.8)) para a velocidade da reação, baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, foi deduzida por Ho e McKay (1999) a partir das Equações (2.6) e (2.7).

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.8)$$

onde k'_2 é uma constante cinética do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$).

2.6.3 Modelo cinético de Elovich

Segundo Liu e Liu (2008), a equação de Elovich (Equação (2.9)) foi proposta por Roginsky e Zeldovich em 1934 e tem sido extensivamente aplicada à análise cinética de processos que envolvem a quimissorção. De acordo com Wu, Tseng e Juang (2009), a equação é adequada para sistemas com superfícies heterogêneas de adsorção. No passado, esta equação foi utilizada na modelagem da adsorção dos cátions bivalentes Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} por uma resina trocadora de íons.

$$\frac{dq_t}{dt} = a_E e^{-\alpha_E q_t} \quad (2.9)$$

onde a_E ($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$) e α_E ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) são duas constantes cinéticas do modelo de Elovich.

Em 1960, Low fez uma investigação detalhada sobre o uso da equação de Elovich na análise cinética da quimissorção de gases em uma fase sólida. Segundo Low (1960), a equação de Elovich possui utilidade inquestionável e é precisa em reproduzir dados cinéticos. Esta equação é aplicada de forma satisfatória à maioria dos dados de quimissorção e irá cobrir a maior faixa do curso da adsorção lenta, falhando somente após o fim do processo, onde a operação se torna excessivamente lenta.

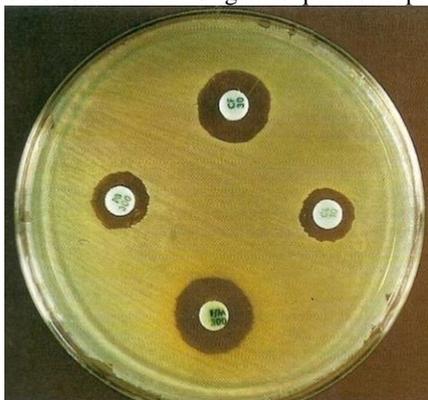
2.7 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

2.7.1 Método de disco-difusão

O método de disco-difusão é usado para avaliar a eficácia de um agente antimicrobiano. Em uma placa de Petri contendo um meio de ágar sólido é inoculado uniformemente, em toda a superfície, com uma quantidade padronizada do organismo teste. Em seguida, amostras do agente antimicrobiano em forma de discos são colocadas sobre a superfície do meio de ágar sólido. Durante a incubação, os agentes antimicrobianos difundem-se dos discos para o meio de cultura. Se o agente quimioterapêutico é efetivo, uma zona clara, representando a inibição do crescimento, pode ser visualizada em torno do disco após incubação padronizada e o diâmetro da zona de inibição pode ser medido. Segundo Tortora, Funke e Case (2005), em geral, quanto maior for a zona de inibição, mais sensível o microrganismo será ao agente

antimicrobiano. O diâmetro da zona de inibição é comparado com uma tabela padrão para o antimicrobiano e a concentração, e o organismo é classificado como sensível, intermediário ou resistente. Para um material com baixa solubilidade, no entanto, a zona de inibição indicando que o microrganismo é sensível será normalmente menor do que para outro material antimicrobiano que seja mais solúvel e tenha se difundido mais. A Figura 2.3 ilustra o método de disco-difusão de análise.

Figura 2.3 – Método disco-difusão para determinação da atividade de antimicrobianos: discos com diferentes agentes quimioterápicos.



Fonte: Tortora, Funke e Case (2005).

Na Figura 2.3, cada disco contém um agente quimioterápico diferente que difunde no meio de ágar. As zonas claras indicam a inibição do crescimento do microrganismo inoculado na superfície do meio de cultura.

Em relação a outros testes microbiológicos, o método disco-difusão é um teste simples e barato, mais frequentemente empregado quando as condições encontradas em laboratórios mais sofisticados não estão disponíveis.

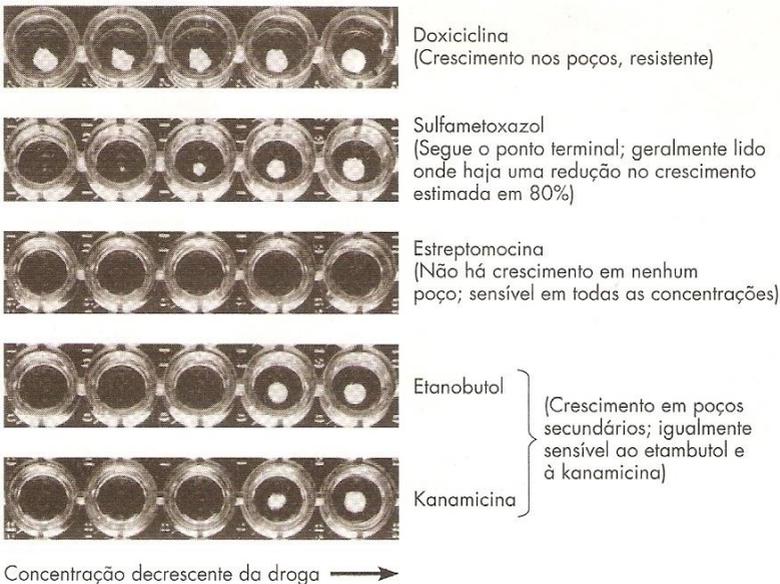
2.7.2 Teste de diluição em caldo de cultura

Uma desvantagem do método de difusão é que esse não possibilita determinar se uma droga é bactericida ou se é simplesmente bacteriostática. Um teste de diluição em caldo é frequentemente usado para a determinação da concentração inibitória mínima (CIM) e da

concentração bactericida mínima (CBM) de uma droga antimicrobiana. A CIM é determinada com uma sequência decrescente de concentrações da droga em um caldo, que é então inoculado com a bactéria-teste. Os poços que não apresentam crescimento (concentração maior que a CIM) podem ser cultivados no caldo livre do agente antimicrobiano. Se ocorrer crescimento nesse caldo, a droga não era bactericida, e a CBM pode ser determinada. Após a incubação, a turbidez pode ser vista a olho nu, embora laboratórios clínicos bem equipados usem as placas em leitores especializados onde os dados são transferidos para um computador, e a CIM é impressa. De acordo com Tortora, Funke e Case (2005), a determinação da CIM e da CBM é importante, pois evita o uso excessivo ou errôneo de um determinado agente antimicrobiano caro e minimiza a chance de reações tóxicas que as doses maiores do que as necessárias podem causar.

A Figura 2.4 apresenta alguns testes de diluição em caldo de cultura.

Figura 2.4 – Microdiluição em placa usada para testar a concentração inibitória mínima (CIM) de agentes antimicrobianos.



Fonte: Tortora, Funke e Case (2005).

2.8 ESTADO DA ARTE DOS MATERIAIS ANTIMICROBIANOS

Nas últimas décadas, tem-se observado um aumento no uso de antibióticos, em grande parte causada pelo aumento do número de pessoas que necessitam de cuidados de saúde, como resultado do envelhecimento da população e do conseqüente aumento de doenças crônicas e infecções hospitalares, também conhecidas como infecções nosocomiais. De acordo com Rios et al. (2016), em todo o mundo, a resistência bacteriana aos antibióticos químicos atingiu um nível tão elevado que põe em risco a saúde pública. De acordo com a Aliança Mundial Contra a Resistência aos Antibióticos (*World Alliance against Antibiotic Resistance – WAAR*), os antibióticos podem perder completamente a sua eficácia ao longo dos próximos cinco anos, devido a uma combinação entre a automedicação, a prescrição irracional, e o uso em excesso destes agentes terapêuticos, o que levou ao desenvolvimento de estirpes bacterianas multirresistentes. De fato, algumas bactérias são resistentes a todos os antibióticos disponíveis, o que torna cada vez maior a urgência em se desenvolver alternativas viáveis aos antibióticos, com vistas na proteção da saúde pública mundial.

As bactérias podem resistir aos antibióticos através de diferentes mecanismos de resistência: (i) redução da absorção de antibiótico pela bactéria; (ii) produção de enzimas hidrolíticas, tais como as β -lactamases, que inativam a droga antimicrobiana; (iii) alteração do receptor da droga antimicrobiana; (iv) redução da concentração de droga antimicrobiana no ambiente intracelular por meio de efluxo através das membranas bacterianas; (v) modificação da via enzimática, levando a uma diminuição da susceptibilidade bacteriana aos antibióticos; e (vi) perda de enzimas intracelulares utilizadas na ativação do pró-fármaco (RIOS et al., 2016).

Novas ações devem ser tomadas tanto a nível da comunidade como em hospitais, a fim de mudar a maneira pela qual as infecções bacterianas são diagnosticadas e tratadas. Para Rios et al. (2016), é também crucial adotar estratégias alternativas ao uso de antibióticos para promover a eliminação de estirpes bacterianas resistentes.

2.8.1 Bacteriófagos e a fagoterapia

Bacteriófagos, ou fagos, são vírus que infectam somente células bacterianas. Eles são entidades biológicas conhecidas há mais de um século. Partículas de fagos representam as entidades biológicas mais

abundantes no planeta. A abundância total de fagos na biosfera foi estimada em 10^{30} , ou mais (CHIBANI-CHENNOUFI et al., 2004 apud RIOS et al., 2016). No entanto, só agora um interesse especial em fagos foi redescoberto, como uma alternativa potencial ou complemento aos meios de ação antimicrobiana atuais, devido as suas propriedades únicas e altamente específicas para combater as cepas bacterianas resistentes aos medicamentos antimicrobianos convencionais.

Segundo Skurnik e Strauch (2006 apud RIOS et al., 2016), os fagos são entidades biológicas completamente desprovidas de qualquer mecanismo metabólico e, portanto, são parasitas intracelulares obrigatórios. Os bacteriófagos requerem uma bactéria para se reproduzir, tomando o mecanismo bioquímico das células bacterianas e promovendo a morte do microrganismo patógeno. Ao longo das últimas décadas, a fagoterapia tem sido aplicada no tratamento de infecções bacterianas, em países como a República da Geórgia e a Polônia, onde centros de pesquisa e desenvolvimento foram construídos especificamente para o estudo dos fagos, com vistas em suas aplicações na cura de doenças.

De acordo com Chan e Abedon (2012 apud RIOS et al., 2016), a fagoterapia é uma estratégia alternativa potencial para a substituição do tratamento por antibióticos, e consiste na utilização de bacteriófagos líticos no tratamento de infecções bacterianas. Apesar da sua condição de vírus, bacteriófagos são específicos para determinadas células procariontes, as quais incluem todas as células bacterianas conhecidas. A fagoterapia é segura e livre de efeitos colaterais adversos. Os fagos são desprovidos de mecanismo metabólico e não possuem afinidade com células eucariontes, o que impede a sua reprodução na ausência de bactérias no hospedeiro.

Chan e Abedon (2012 apud RIOS et al., 2016) ainda apontam que os fagos são predadores naturais de bactérias estritamente líticas. Eles invadem as estirpes bacterianas e induzem um processo de infecção lítica, associada com uma perturbação metabólica, o que provoca a lise das células bacterianas e reduz o número de unidades formadoras de colônias presentes no hospedeiro humano infectado para um número que não representa risco ao paciente.

Entre as vantagens do tratamento por fagos em relação ao uso de antibióticos, Rios et al. (2016) destacam: (i) bacteriófagos são altamente específicos para uma espécie ou estirpe de bactérias em particular; (ii) eles são facilmente isolados; (iii) não afetam as células eucariontes; (iv) administrações sucessivas de preparações de fagos são desnecessárias, uma vez que os fagos irão se reproduzir constantemente, até reduzir a

concentração bacteriana a um nível seguro, sendo então eliminados naturalmente pelo corpo humano; (v) os fagos podem sofrer mutações e superar a resistência das bactérias.

Entretanto, a fagoterapia também pode apresentar desvantagens no tratamento de doenças: (i) é necessário identificar a bactéria responsável pela infecção para, em seguida, isolar o fago específico a partir do ambiente; (ii) os fagos são propensos ao reconhecimento pelo sistema imune humano, o que conduz à produção de anticorpos e eliminação dos fagos, reduzindo de forma drástica a eficácia terapêutica; (iii) as bactérias desenvolveram diferentes tipos de mecanismos que conferem resistência à fagoterapia (RIOS et al., 2016).

2.8.2 Terapia por lisinas

As lisinas são enzimas produzidas por bacteriófagos que digerem a parede celular bacteriana e permitem a libertação do profago, garantindo assim a realização de novos ciclos infecciosos. Segundo Fischetti (2008 apud RIOS et al., 2016), as lisinas têm sido amplamente testadas e aplicadas em vários animais, para o controle e tratamento de bactérias resistentes aos antibióticos químicos convencionais.

Ainda de acordo com Fischetti (2008 apud RIOS et al., 2016), pequenas quantidades de lisinas administradas exogenamente em bactérias Gram-positivas demonstraram elevada eficácia terapêutica e promoveram a rápida lise da bactéria alvo. Contudo, esta capacidade bactericida é limitada, pois se as lisinas forem aplicadas externamente, afetam apenas bactérias Gram-positivas, uma vez que estas não possuem membrana externa. As lisinas demonstram elevada segurança, especificidade e uma rápida capacidade de promover a lise celular na bactéria alvo, mesmo em quantidades na ordem dos nanogramas, reduzindo exponencialmente o número de microrganismos.

Diferentes dos antibióticos, e tal como os fagos, as lisinas fágicas são seletivas e podem ser utilizadas para combater determinadas espécies bacterianas, ou gêneros específicos, sendo esta a sua principal vantagem (RIOS et al., 2016).

Existem várias vantagens do tratamento com lisinas em relação ao tratamento antimicrobiano convencional com antibióticos: (i) as lisinas fágicas são seletivas e apresentam um espectro de ação reduzido, podendo ser empregadas para combater exclusivamente determinadas espécies/gêneros de bactérias; (ii) a ação antimicrobiana das lisinas é rápida, reduzindo exponencialmente o número de unidades formadoras de colônias bacterianas segundos após a adição da enzima lítica, mesmo

em concentrações diluídas das preparações contendo lisinas; (iii) não existem relatos de que a ação destas enzimas conduza ao desenvolvimento de bactérias multirresistentes; (iv) as lisinas apresentam intensa ação bactericida, mesmo contra bactérias resistentes aos antibióticos (FISCHETTI, 2008 apud RIOS et al., 2016).

A principal limitação do tratamento de infecções bacterianas com o uso de lisinas está na produção de anticorpos contra as lisinas pelo organismo humano hospedeiro, reduzindo a atividade terapêutica. Outra desvantagem ou limitação está na aplicação exógena. As bactérias Gram-negativas apresentam membrana externa impermeável a estas enzimas. Dessa forma, as lisinas são ativas exogenamente somente contra bactérias Gram-positivas (ORITO et al., 2004 apud RIOS et al., 2016).

2.8.3 Peptídeos antimicrobianos

Os peptídeos antimicrobianos (PAMs) são polipeptídeos endógenos formados por 12 a 50 aminoácidos, sintetizados por via ribossomal. Estes peptídeos estão presentes na natureza e apresentam geralmente uma estrutura catiônica (devido à presença de aminoácidos como a lisina e a cisteína) e anfipática, contendo um domínio hidrofóbico e um hidrofílico. Esta característica é indispensável para promover o rompimento da membrana celular da bactéria. Os PAMs apresentam um amplo espectro de ação e constituem uma estratégia de defesa dos animais e plantas contra diversos tipos de bactérias, fungos e vírus (SEO et al., 2012 apud RIOS et al., 2016).

Os PAMs apresentam diversas funções, as quais Rios et al. (2016) destacam: (i) estimular a acumulação de células imunitárias (neutrófilos, macrófagos e linfócitos) no local da infecção; (ii) neutralizar endotoxinas lipopolissacarídicas produzidas por bactérias Gram-negativas; (iii) controlar respostas geradas pelo sistema imune contra um determinado microrganismo, comportando-se como imunomoduladores; (iv) ação anti-inflamatória.

Adicionalmente, estes polipeptídeos endógenos são ativos contra bactérias multirresistentes, o que os torna uma possível estratégia alternativa aos antibióticos, promovendo o tratamento de infecções bacterianas a nível tópico e, possivelmente, a nível sistêmico (SEO et al., 2012 apud RIOS et al., 2016).

De acordo com Rios et al. (2016), o mecanismo de ação dos PAMs envolve a ruptura da membrana celular, e consequente lise celular do microrganismo. Numa fase inicial, ocorre a interação

eletroestática entre o peptídeo com carga positiva e a membrana celular com carga negativa. Posteriormente, a estrutura peptídica é inserida na bicamada fosfolipídica da membrana. O peptídeo se agrega à membrana, levando à formação de uma estrutura complexa, que promove a formação de poros na membrana e conduz à lise celular.

Entre as vantagens dos PAMs como agentes antimicrobianos, Rios et al. (2006) destacam: (i) diversos peptídeos antimicrobianos apresentam simultaneamente atividade antibacteriana, antifúngica e antiviral; (ii) demonstram atividade terapêutica em concentrações extremamente reduzidas, na ordem dos microgramas e nanogramas; (iii) apresentam propriedade anti-inflamatória.

As desvantagens dos PAMs como agentes terapêuticos envolvem: (i) são suscetíveis à ação de proteases, perdendo facilmente atividade, o que pode constituir um fator de restrição quando se promove a administração a nível sistêmico; (ii) podem ser tóxicos para diversas células do hospedeiro, quando administrados em elevadas concentrações; (iii) são influenciados por variações de pH, concentração de sais e de proteínas plasmáticas, perdendo a propriedade antimicrobiana em meios com baixas concentrações de sais; (iv) apresentam elevados custos de produção (RIOS et al., 2016).

2.8.4 Materiais nanoestruturados inorgânicos

Uma classe especial de materiais com propriedade antimicrobiana é formada por nanopartículas contendo princípios ativos inorgânicos. Os materiais nanoestruturados inorgânicos e seus compósitos podem ser empregados como agentes antimicrobianos em aplicações biomédicas, no tratamento de águas residuais, como aditivos para polímeros, na indústria têxtil, entre outras aplicações (FIORI et al., 2009; DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

De acordo com Dastjerdi e Montazer (2010), estes materiais podem ser classificados em dois grupos principais: (1) materiais nanoestruturados inorgânicos e seus nanocompósitos; e (2) nanoestruturados inorgânicos carregados por veículos orgânicos.

Os materiais nanoestruturados inorgânicos incluem as nanopartículas de dióxido de titânio, de prata, de óxido de zinco, de cobre, de gálio, de ouro, os nanotubos de carbono, as nanoargilas, e seus nanocompósitos.

Os nanoestruturados inorgânicos carregados em materiais orgânicos incluem a ciclodextrina carregada com materiais inorgânicos, nano e microcápsulas contendo nanopartículas inorgânicas, dendrímeros

contendo nanopartículas metálicas e nanopartículas inorgânicas carregadas em lipossomas (DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

2.8.4.1 *Nanopartículas de TiO₂*

Atualmente, as nanopartículas de TiO₂ criaram uma nova abordagem para aplicações notáveis, se destacando como um material multifuncional atraente. Nanopartículas de TiO₂ possuem propriedades únicas, tais como efeito antimicrobiano com alta estabilidade, longos períodos de atividade, baixa toxicidade e amplo espectro de aplicação. Isso torna as nanopartículas de TiO₂ aplicáveis em muitos campos, tais como superfícies autolimpantes, agentes bactericidas, proteção UV, purificadores de água e ar, sensores de gás, entre outros (CAI; BOSSERT; JANDT, 2006 apud DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

A propriedade fotoativa do TiO₂ está fortemente relacionada com a microestrutura e com a pureza do material. O TiO₂ pode existir em diferentes formas cristalinas, sendo a anatase e o rutílo as estruturas mais comuns. Devido a sua área superficial superior, a anatase é mais aplicável em processos de catálise e fotocatalise. Através da fotocatalise, o dióxido de titânio pode decompor matéria orgânica comum no ar e na água, tal como moléculas causadoras de odor, bactérias e vírus (DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

2.8.4.2 *Nanopartículas de prata*

A prata tem uma longa história de uso na medicina como agente antimicrobiano. De acordo com Ahn et al. (2009), resinas contendo íons prata incorporados demonstraram efeito bactericida sobre estreptococos orais. Diversos estudos demonstraram que os íons de prata são seletivamente tóxicos para microrganismos procariontes, com pouco efeito sobre células eucariontes (AHN et al., 2009; MENDES et al., 2012; SECINTI et al., 2008).

A prata é um metal conhecido pela sua ampla atividade biocida contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos, protozoários e certos vírus, incluindo espécies resistentes a antibióticos. Segundo Monteiro et al. (2009), ela pode ser usada na redução de infecções em áreas queimadas, para prevenir a colonização bacteriana sobre dispositivos médicos, assim como nas fábricas têxteis e para o tratamento de água. A prata, como um agente antisséptico, tem sido eficaz em uma variedade de materiais, incluindo vidro, titânio e polímeros.

De acordo com Stobie et al. (2008), biocidas como a prata possuem inúmeros alvos de ataque sobre células bacterianas, sendo menos propensos à seleção de microrganismos resistentes. A prata possui efeito bactericida mesmo em baixas concentrações (ppb). A atividade antimicrobiana de curativos e cateteres impregnados com prata, disponíveis comercialmente, é conhecida a bastante tempo.

Esta impregnação de íons de prata seria igualmente útil na proteção das superfícies interior e exterior do cateter contra a fixação de bactérias. No entanto, para Monteiro et al. (2009), a utilização de dispositivos médicos contendo prata deve ser feita com precaução, uma vez que uma toxicidade da prata, dependente da concentração, foi observada.

O uso de nanopartículas de prata leva a um aumento no número de partículas por unidade de superfície e, deste modo, o efeito antimicrobiano pode ser otimizado (DASTJERDI; MONTAZER, 2010). Relata-se que o efeito bactericida de nanopartículas de prata diminui à medida que se aumenta o tamanho da nanopartícula e também é afetado pela forma das partículas. Neste contexto, partículas de forma triangular tem apresentado maior efeito bactericida em comparação com as partículas esféricas ou em forma de hastes. Segundo Ruparelia et al. (2008), também é relatado que a eficiência bactericida muda de acordo com o tipo de microrganismo.

2.8.4.3 *Nanopartículas de ZnO*

Óxido de zinco é uma alternativa mais recente para os materiais antimicrobianos e possui potencial de aplicação notável em células solares, sensores, transdutores eletroacústicos, revestimentos antirreflexo, catálise e fotocatalise, tratamento de efluentes, entre outras aplicações (DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

Para Li, Chen e Jiang (2007 apud DASTJERDI; MONTAZER, 2010), apesar de possuir propriedade bactericida menos intensa que as nanopartículas de prata, as nanopartículas de ZnO possuem algumas vantagens, tais como menor custo, aparência branca, propriedade de bloqueio da radiação UV e menor toxicidade. Devido à carga superficial negativa das nanopartículas de ZnO, a iluminação pode aumentar o desempenho antimicrobiano do material em comparação com as condições normais.

2.8.4.4 Nanopartículas de cobre

Segundo Bilandzic et al. (2012), alguns elementos com propriedade oligodinâmica, incluindo o cobre, são micronutrientes essenciais para uma variedade de funções bioquímicas nos organismos. O cobre desempenha um importante papel na saúde humana: na otimização da produção e reprodução celular, nas reações de oxirredução, e como um cofator para enzimas envolvidas no metabolismo da glicose e nas sínteses de hemoglobina, tecido conjuntivo e de fosfolipídios. No entanto, de acordo com Tom-Petersen, Hosbond e Nybroe (2001), em concentrações mais elevadas, o cobre tem efeitos prejudiciais sobre o metabolismo celular. Por conseguinte, é importante para os microrganismos possuir mecanismos que mantenham a concentração intracelular de Cu em níveis fisiologicamente ótimos. Tais mecanismos têm sido identificados em várias bactérias.

Compostos de cobre são amplamente utilizados como bactericidas e fungicidas. Segundo Ochoa-Herrera et al. (2011), acredita-se que a ação antimicrobiana do cobre resulta da capacidade dos íons cobre de quelar grupos sulfidríla, interferindo assim em proteínas ou enzimas. Para Malachová et al. (2011), o cobre, assim como zinco, pode danificar as paredes celulares e inibir algumas enzimas.

Existem diversos estudos que reportam aplicações do cobre como agente antimicrobiano. Segundo García-Villada et al. (2004), tratamentos químicos com algicidas, tais como o sulfato de cobre, estão sendo amplamente usados no controle populacional de cianobactérias em reservatórios de água destinadas ao uso humano. Entretanto, tratamentos recorrentes com sulfato de cobre podem ocasionar mutações nas células das cianobactérias, ocasionando o aparecimento de espécies tóxicas resistentes ao cobre, tais como *Microcystis aeruginosa*.

Tom-Petersen, Hosbond e Nybroe (2001) comentam sobre a aplicação de compostos contendo cobre como bactericidas e fungicidas na agricultura, além de serem promotores de crescimento na produção de suínos. Consequentemente, o metal pode ser espalhado no ambiente do solo, por exemplo, através da utilização de esterco como fertilizante. O acúmulo de cobre no ambiente do solo pode alcançar os níveis tóxicos, afetando desta forma a estrutura e função da comunidade microbiana.

De acordo com Dastjerdi e Montazer (2010), as nanopartículas de cobre podem ser empregadas para melhorar a condutividade elétrica de um material, na proteção de superfícies contra a radiação UV e como

agente bactericida. Entretanto, estas nanopartículas exibem atividade antibacteriana claramente inferior quando comparadas com as nanopartículas de prata.

2.8.4.5 *Nanoargilas e suas espécies modificadas*

Nanoargilas e nanocompósitos argila/polímero podem ser utilizados como veículos para princípios ativos inorgânicos com propriedade antimicrobiana. Dastjerdi e Montazer (2010) destacam as vantagens dos nanocompósitos argila/polímero: aumento da resistência à tração, transparência, estabilidade dimensional, melhora na propriedade de barreira para gases e propriedade retardante de chama.

A eficiência antibacteriana, o efeito esterilizante, a adsorção de toxinas e o revestimento de membrana são apontados como algumas potenciais aplicações práticas de nanoargilas na área biomédica. Nanoargilas podem ainda ser empregadas no tratamento de água, como material adsorvente, para a remoção de metais pesados (WILLIAMS et al., 2004 apud DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

A troca iônica pode ser conduzida para incorporar íons oligodinâmicos, tais como Ag^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} , a nanoargilas, promovendo a propriedade antimicrobiana destes metais ao veículo inorgânico (DASTJERDI; MONTAZER, 2010; FIORI et al., 2009; MENDES et al., 2012).

2.8.4.6 *Nanopartículas de ouro*

As nanopartículas de ouro são consideradas uma inovação em aplicações biomédicas. A potente atividade bactericida destas nanopartículas contra acne ou sarna, e a sua não tolerância a antibióticos, permitiu o uso do ouro na indústria de cosméticos. As nanopartículas de ouro podem remover resíduos da pele e controlar a oleosidade. Elas são capazes de inibir o crescimento microbiano de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, e também de fungos (ZHANG et al., 2008 apud DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

Segundo Dastjerdi e Montazer (2010), o mecanismo de ação antimicrobiana das nanopartículas de ouro envolve a alteração da via metabólica do microrganismo nocivo. Dessa forma, uma melhor eficiência antimicrobiana pode ser obtida com o uso de nanocompósitos ouro/droga.

2.8.4.7 *Nanoestruturados inorgânicos carregados por veículos orgânicos*

De acordo com Dastjerdi e Montazer (2010), materiais inorgânicos nanoestruturados podem ser suportados em veículos orgânicos. Os materiais orgânicos já empregados nesta aplicação incluem as lipossomas, as ciclodextrinas, as nano e microcápsulas e os dendrímeros.

Os veículos orgânicos são empregados como um recipiente para armazenagem, transferência e liberação controlada de princípios ativos antimicrobianos, tais como metais e íons metálicos oligodinâmicos. Park et al. (2006) utilizaram lipossomas como veículo para nanopartículas de ouro. O uso da estrutura de lipossomas como veículo para o ouro em dimensões nano conduziu a um aumento na fluidez e na permeabilidade do agente antimicrobiano a barreiras lipídicas. Conseqüentemente, este sistema possui aplicação na liberação controlada de princípio ativo antimicrobiano.

Dastjerdi e Montazer (2010) destacam a liberação controlada de princípio ativo, a maior estabilidade da propriedade antimicrobiana, e a maior permeabilidade às membranas lipídicas do organismo como vantagens do uso de veículos orgânicos para agentes antimicrobianos inorgânicos.

2.8.5 Propriedades antimicrobianas da quitosana

A quitosana [poli-(b-1/4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose] é um nome coletivo para um grupo de compostos obtidos a partir da desacetilação da quitina. Devido a suas características biológicas únicas, incluindo biodegradabilidade e não toxicidade, muitas aplicações foram encontradas para a quitosana na área de alimentos, farmacêutica, têxtil, no tratamento de água e na indústria de cosméticos.

A quitosana apresenta ação antimicrobiana, com amplo espectro de atividade e elevada taxa de morte, contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, e contra fungos, no entanto, com baixa toxicidade a células de mamíferos (KONG et al., 2010).

Apesar de possuir um largo espectro de atividade antimicrobiana, a quitosana exibe diferença na intensidade da ação inibitória contra fungos, bactérias Gram-positivas e bactérias Gram-negativas. Segundo Hernandez-Lauzardo et al. (2008 apud KONG et al., 2010), a quitosana exerce um efeito antifúngico ao suprimir a esporulação e a germinação de esporos. Em contraste, a atividade antibacteriana possui um

mecanismo de ação complexo, que difere entre as bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. O mecanismo exato de atividade antibacteriana da quitosana e seus derivados ainda é desconhecido (KONG et al., 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo está organizado em cinco etapas:

- Etapa 1 – Preparo e caracterização das micropartículas de vidro.
- Etapa 2 – Determinação do tempo de equilíbrio e obtenção das isotermas de adsorção.
- Etapa 3 – Estudo cinético do processo de adsorção em sistemas de troca iônica.
- Etapa 4 – Estudo cinético do processo de dessorção em água deionizada.
- Etapa 5 – Caracterização microbiológica das micropartículas de vidro-zinco nas condições de equilíbrio das operações de adsorção e dessorção.

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do planejamento experimental realizado, apontando os processos e análises desenvolvidos em cada etapa do trabalho.

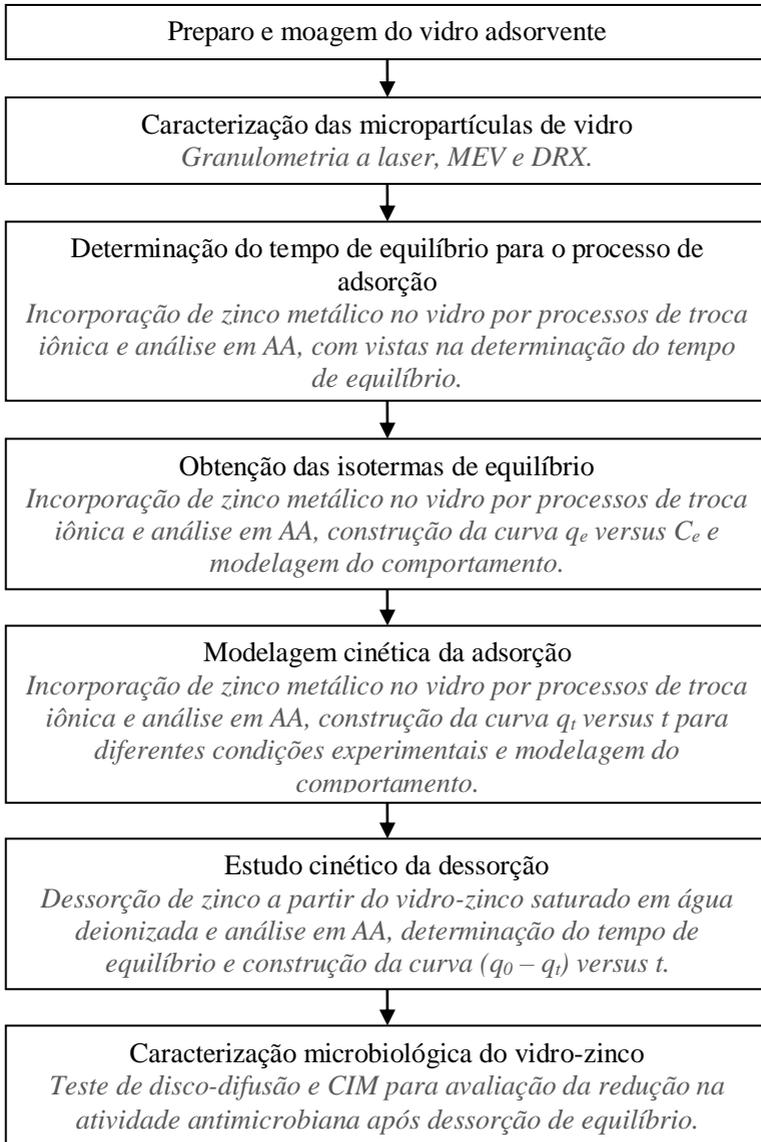
ETAPA 1 – PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE VIDRO

3.1 OBTENÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE VIDRO

O vidro utilizado como material adsorvente de zinco foi desenvolvido com alta concentração de sódio com vistas na maior eficiência do processo de incorporação de espécies iônicas de zinco através de reações de troca iônica. Uma maior quantidade de sódio na composição do vidro conduz a um aumento na sua solubilidade em água. Amostras de micropartículas de vidro preparadas com concentrações de óxido de sódio acima de 20% em base mássica se mostraram muito solúveis para aplicações como material adsorvente em meio aquoso.

A concentração de alumina (Al_2O_3) na estrutura dos materiais vítreos influencia diretamente nos processos de troca iônica. Segundo Navarro (2003), vidros preparados com elevadas concentrações de óxido de alumínio resultam em estruturas compactas, o que reduz a mobilidade de espécies iônicas ao longo da matriz vítrea e dificulta o fenômeno de difusão mássica. O processo de troca iônica em micropartículas de vidro com elevado teor de alumina não se mostrou eficiente para a incorporação de zinco e desenvolvimento do vidro antimicrobiano.

Figura 3.1 – Fluxograma descritivo do planejamento experimental.



Fonte: o autor (2016).

Dessa forma, as micropartículas de vidro empregadas neste estudo foram produzidas com 20 wt.% de Na₂O e com a menor concentração possível de alumina em sua composição. O vidro adsorvente foi preparado seguindo a composição e metodologia desenvolvida por Fiori et al. (2009), Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição das micropartículas de vidro de acordo com Fiori et al. (2009). Valores em wt.%.

Al₂O₃	SiO₂	Li₂O	Na₂O
3,00	72,00	5,00	20,00

Fonte: Fiori et al. (2009).

As matérias-primas foram misturadas e aquecidas inicialmente com taxa de aquecimento de 10,0 °C·min⁻¹ até 850 °C, onde foram mantidas por 30 min. Em seguida, a temperatura foi elevada até 1450 °C, com a mesma taxa de aquecimento, e mantida por 120 min. O material fundido foi vazado em água e, posteriormente, moído em moinho de bolas de alta energia para micronização. O vidro empregado neste estudo foi preparado pela empresa KHER Chemical and Research.

3.2 ANÁLISE INSTRUMENTAL DO VIDRO

O material vítreo desenvolvido para adsorver os íons metálicos de zinco durante o processo de troca iônica foi submetido às técnicas instrumentais de caracterização: granulometria por difração de laser, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

O tamanho de partícula é uma propriedade fundamental de um material sólido empregado como aditivo. Aditivos de difícil dispersão e elevado tamanho de partícula podem comprometer as propriedades reológicas de um material polimérico e dificultar o seu processamento. Segundo Rabello (2000), o aditivo pode afetar negativamente as propriedades do polímero, principalmente se for utilizado em quantidades elevadas.

Assim, a distribuição de tamanho de partícula e o tamanho médio de partícula do vidro em pó empregado neste trabalho são considerados parâmetros importantes, pois influenciam diretamente em sua aplicação como aditivo para polímeros e/ou outros materiais. Para a confirmação dos valores destes parâmetros e garantir que as partículas de vidro estejam com dimensões micrométricas, medidas de distribuição de

tamanho de partícula foram realizadas empregando um granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1064.

Duas amostras foram preparadas para as análises em MEV e DRX. A amostra 1 consiste em micropartículas de vidro *in natura*, sem incorporação de zinco, e a amostra 2 é uma amostra de vidro-zinco saturado, obtida por processos de troca iônica entre as micropartículas de vidro preparadas e um meio iônico contendo sal de zinco em elevada concentração.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6390LV, para examinar a morfologia do vidro *in natura* e do vidro-zinco.

As micropartículas de vidro foram submetidas à análise em difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo LabX - XRD 6000, antes e após a adsorção de zinco até o equilíbrio, para verificar a presença de fases cristalinas, alterações estruturais no vidro após a troca iônica e a presença de picos de difração característicos de compostos de zinco no vidro-zinco.

ETAPA 2 – DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO E OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

3.3 PROCESSOS DE TROCA IÔNICA

De acordo com Navarro (2003), os metais nobres são muito insolúveis no vidro. Dessa forma, a concentração de zinco que pode ser admitida no vidro por dissolução é inferior a 0,05% em peso. Além disso, estudos apontam que a propriedade antimicrobiana dos metais oligodinâmicos é mais intensa no íon, em relação ao elemento em composto ou no estado fundamental (FIORI et al., 2009; MENDES et al., 2012; FUNABIKI et al., 2003). Assim, optou-se por empregar a troca iônica para incorporar íons Zn^{2+} na estrutura das micropartículas de vidro, em vez de se produzir o vidro com zinco em sua formulação.

As micropartículas de vidro foram submetidas a processos de troca iônica com espécies químicas oligodinâmicas. Segundo Fiori et al. (2009), Mendes et al. (2012), Stephenson e Dryfe (2003) e Funabiki et al. (2003), as reações de troca iônica entre o sódio presente no vidro e os íons metálicos presentes em um meio iônico podem ser empregadas para incorporar espécies químicas diferentes no vidro e conferir a este propriedades especiais, tais como condutividade iônica e atividade antimicrobiana.

Neste estudo, cátions Zn^{2+} foram introduzidos na matriz vítrea através de reações de troca iônica, resultando numa micropartícula de vidro dopada com íons de zinco. A troca iônica foi realizada utilizando o vidro em pó preparado na etapa anterior e um meio iônico contendo $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 99,0% de pureza) como fonte de íons zinco.

A temperatura, o pH e as condições de agitação influenciam na taxa de adsorção dos íons Zn^{2+} pelas micropartículas de vidro. Os processos de troca iônica foram conduzidos em meio aquoso, sob agitação controlada por um *shaker*, promovendo o contato íntimo entre a fase sólida (micropartículas de vidro) e a fase fluida (solução de nitrato de zinco). Durante os ensaios, a temperatura da solução de troca iônica foi mantida constante e igual a 25 °C, com o auxílio de um banho termostático acoplado ao sistema. O pH inicial da solução de troca iônica foi ajustado para 5,0, com o uso de soluções 0,10 mol·L⁻¹ de HCl e NaOH, e monitorado com um pHmetro digital de bancada, marca Quimis e modelo Q400AS. Este valor de pH foi empregado para evitar qualquer possível precipitação de hidróxidos durante o processo (NIBOU et al., 2009).

A temperatura, a condição inicial de pH e a velocidade de agitação empregadas em todos os ensaios de adsorção e de dessorção realizados foram as mesmas.

3.4 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO PARA ADSORÇÃO ISOTÉRMICA

O tempo necessário para que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado em qualquer operação unitária é denominado tempo de equilíbrio (FOUST, 1982). O tempo de equilíbrio para a adsorção isotérmica deve ser identificado antes de qualquer outro experimento ser conduzido.

O processo de adsorção foi conduzido com 0,200 g de micropartículas de vidro (adsorvente) e 40,0 mL de solução aquosa de $Zn(NO_3)_2$. O nitrato de zinco foi empregado como a fonte dos íons Zn^{2+} (adsorvato) em três diferentes concentrações iniciais (10,0; 15,0 e 20,0 mmol·L⁻¹), de modo que o efeito no tempo de equilíbrio de adsorção em função da concentração inicial de íons Zn^{2+} na solução pudesse ser avaliado. As condições de concentração inicial de zinco utilizadas nesta etapa foram as mesmas empregadas na determinação da cinética de adsorção. Dessa forma, o tempo de equilíbrio obtido é válido para o planejamento experimental do estudo cinético realizado nesta tese.

O sistema foi mantido sob agitação por um período de dois dias. Este tempo foi considerado suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio, sendo empregado como uma referência para determinar o tempo de equilíbrio para a adsorção. A suspensão foi filtrada sob pressão reduzida e a presença de zinco na fase líquida foi determinada por um espectrômetro de absorção atômica com chama da marca Varian, modelo AA240S. A capacidade de adsorção do vidro foi obtida por balanço de massa, a partir dos valores das concentrações inicial e final de zinco na solução, de acordo com a Equação (3.1):

$$m(q_0 - q_e) = V(C_e - C_0) \quad (3.1)$$

Quando o processo de adsorção inicia, as micropartículas de vidro não possuem íons zinco incorporados, então $q_0 = 0$ e a equação para determinar a quantidade incorporada de zinco se torna:

$$q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (3.2)$$

onde q_e representa a quantidade incorporada de íons Zn^{2+} nas micropartículas de vidro no equilíbrio ($mmol Zn^{2+} \cdot g^{-1}$), q_0 representa a quantidade de íons Zn^{2+} presentes no vidro no início do processo de adsorção ($mmol Zn^{2+} \cdot g^{-1}$), m é a massa de vidro (g), V é o volume da solução de zinco (L), C_0 é a concentração inicial de íons Zn^{2+} na solução ($mmol \cdot L^{-1}$) e C_e é a concentração de íons zinco na solução no equilíbrio ($mmol \cdot L^{-1}$).

A operação foi repetida sob as mesmas condições experimentais para diferentes tempos de reação, de modo a se obter uma curva que relacione a quantidade de espécies de zinco adsorvidas em função do tempo de troca iônica durante a operação de adsorção isotérmica. Foram obtidas três curvas para a cinética de adsorção, referentes às respectivas condições iniciais de concentração de $Zn(NO_3)_2$ estabelecidas.

O objetivo desta etapa foi determinar o tempo necessário para que o equilíbrio do processo de adsorção seja atingido a uma determinada temperatura e avaliar a influência da concentração inicial de $Zn(NO_3)_2$ na solução de troca iônica sobre o tempo de equilíbrio isotérmico. Os procedimentos de troca iônica foram encerrados quando a variação entre o valor de q_e calculado para o tempo de adsorção e o valor de q_e referente ao tempo de dois dias (referência) foi nula.

3.5 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O estudo das isotermas de equilíbrio é fundamental para fornecer informações essenciais requeridas para o projeto de processos de adsorção. O objetivo principal deste estudo foi identificar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente para o adsorvato, a partir da representação gráfica da quantidade de soluto incorporada no sólido adsorvente versus a concentração de soluto restante na solução de troca iônica, nas condições de equilíbrio (q_e versus C_e).

A quantidade de vidro em pó empregada nos processos de adsorção foi 0,200 g. As soluções de $Zn(NO_3)_2$ foram preparadas com diferentes concentrações iniciais C_0 . Foram utilizados 40,0 mL de solução de nitrato de zinco em cada ensaio. O tempo de reação empregado deve ser superior ao tempo de equilíbrio determinado no procedimento anterior, para assegurar que o equilíbrio isotérmico seja atingido por todas as amostras (SHEK et al, 2009). Após o processo de adsorção, a concentração final C_e de zinco na solução para cada amostra foi determinada via espectroscopia de absorção atômica. Os valores foram utilizados na Equação (3.2) para obtenção da quantidade de cátions Zn^{2+} adsorvidos em cada processo e obtenção da curva q_e versus C_e .

Nesta investigação, os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (Equações (2.2), (2.3) e (2.4), respectivamente) foram utilizados para modelar o comportamento de equilíbrio da adsorção de íons zinco pelo vidro. Para cada modelo foi feito o cálculo da soma dos quadrados dos erros *SSE* (Equação (3.3)) em relação aos dados experimentais obtidos. O modelo que apresentou menor valor de *SSE* foi considerado o que melhor ajusta os dados experimentais.

$$SSE = \sum (q_{exp} - q_{cal})^2 \quad (3.3)$$

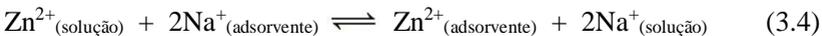
onde q_{exp} e q_{cal} representam as capacidades de adsorção experimental e teórica, respectivamente.

ETAPA 3 – ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMAS DE TROCA IÔNICA

3.6 OBTENÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

O mecanismo cinético de adsorção pode ser influenciado pela transferência de massa por difusão ou pela cinética de reações químicas. A cinética de adsorção de um adsorvente depende das propriedades do adsorvato, das condições experimentais e dos valores de temperatura e pH. Cada combinação de adsorvente e adsorvato tem uma interação única. O processo de adsorção pode ser modelado por um modelo cinético de reação química, de transferência de massa ou por uma combinação dos dois diferentes processos (SHEK et al., 2009).

Neste estudo, assim como nos estudos cinéticos realizados por Biškup e Subotic (2004) e Shek et al. (2009), a reação química foi considerada a etapa determinante para o processo de adsorção. Três diferentes modelos cinéticos de reação foram aplicados para determinar a ordem e as constantes de velocidade da reação de troca iônica entre os íons sódio das micropartículas de vidro e os íons zinco em solução: equação de pseudo-primeira ordem (Equação (2.5)), equação de pseudo-segunda ordem (Equação (2.8)) e equação de Elovich (Equação (2.9)). O mecanismo de troca iônica para as espécies químicas envolvidas ocorre de acordo com a Equação (3.4):



As condições experimentais (temperatura, pH, velocidade de agitação e volume das soluções de nitrato de zinco) empregadas neste procedimento foram as mesmas dos experimentos anteriores. De acordo com os valores de tempo de equilíbrio isotérmico e de capacidade máxima de adsorção q_e obtidos para o sistema vidro-zinco nos procedimentos anteriores, um novo planejamento experimental foi elaborado para concentração inicial de zinco na solução C_0 e para o tempo de adsorção t .

As operações de adsorção foram realizadas em intervalos de tempo diferentes para uma mesma condição inicial de concentração de zinco C_0 . A adsorção da maior parte dos íons zinco pelo vidro ocorre no início do processo. Por isso, nos instantes iniciais do processo, as medidas de concentração foram efetuadas em intervalos menores de tempo.

Após cada ensaio de adsorção, as amostras foram analisadas pela técnica de absorção atômica e a concentração final C_t de zinco na solução foi determinada. Os valores de C_0 e C_t foram utilizados na Equação (3.2) para determinar a quantidade q_t de íons zinco adsorvida no tempo t (q_e e C_e devem ser substituídos por q_t e C_t na Equação (3.2), pois estes dados não representam mais o equilíbrio isotérmico).

Foram utilizadas diferentes massas de vidro m (0,200; 0,400 e 0,600 g) e concentrações iniciais de zinco na solução C_0 (10,0; 15,0 e 20,0 mmol·L⁻¹) para os ensaios cinéticos, obtendo cinco curvas q_t versus t , conforme planejamento experimental (Tabela 3.2). O uso destes valores está relacionado à capacidade de leitura do espectrômetro de absorção atômica. Ensaios experimentais com quantidades maiores de vidro resultaram em soluções com concentrações finais de zinco C_t muito baixas, as quais não puderam ser medidas no equipamento. Por outro lado, os ensaios empregando soluções com concentração inicial de zinco C_0 mais elevada que 20,0 mmol·L⁻¹ apresentaram um grande desvio nos valores de q_t , não podendo ser modelados matematicamente.

Tabela 3.2 – Planejamento experimental para cinética de adsorção.

Ensaio	C_0 (mmol·L ⁻¹)	m (g)
1	10,0	0,200
2	15,0	0,200
3	20,0	0,200
4	10,0	0,400
5	10,0	0,600

Fonte: o autor (2016).

Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram aplicados no ajuste dos dados experimentais para cada condição experimental do planejamento proposto. O modelo que melhor ajusta os dados experimentais da cinética de adsorção foi obtido pelo cálculo da soma dos quadrados dos erros *SSE* (Equação (3.3)).

ETAPA 4 – ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO EM ÁGUA DEIONIZADA

3.7 EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO

Considerando as diversas aplicações do adsorvente, a dessorção dos íons Zn²⁺ do vidro dopado com zinco foi estudada usando água

deionizada. Após o processo de adsorção de zinco pelo vidro, a amostra de micropartículas de vidro dopadas com zinco foi submetida a ensaios de dessorção em água deionizada e a concentração de zinco resultante no meio aquoso foi determinada via espectroscopia de absorção atômica.

A partir das isotermas de adsorção e do modelo cinético, a condição ótima de operação pode ser obtida para uma temperatura de referência (concentração inicial de zinco na solução C_0 e tempo de adsorção t para o equilíbrio), resultando em uma maior incorporação de espécies iônicas de zinco nas micropartículas de vidro. Uma amostra de vidro-zinco foi preparada nas condições de equilíbrio do processo de adsorção isotérmica, de modo a saturar a matriz vítrea com espécies de íons Zn^{2+} . No preparo desta amostra foram empregados 20 g de micropartículas de vidro e 200 mL de solução de $Zn(NO_3)_2$.

A concentração inicial C_0 de zinco na solução deve proporcionar uma incorporação de Zn^{2+} equivalente à capacidade de adsorção do vidro q_e (conforme estudo das isotermas de adsorção) e o tempo de adsorção deve ser superior ao tempo de equilíbrio isotérmico, para assegurar que serão trocadas todas as espécies iônicas possíveis durante a operação.

Após realizada a adsorção, a suspensão foi filtrada a vácuo e a fase líquida foi analisada pela técnica de absorção atômica para quantificar zinco. O valor da concentração de zinco restante na solução C_e foi utilizado na Equação (3.2) para determinar a quantidade de zinco incorporada no vidro q_e . A fase sólida foi lavada com água deionizada e seca em estufa a 60 °C para, em seguida, ser empregada nos experimentos de dessorção.

Os processos de dessorção foram conduzidos com 1 g da amostra de vidro-zinco preparada e 50 mL de água deionizada em *shaker* com banho termostático. Os procedimentos foram realizados para diferentes tempos de dessorção.

O primeiro ensaio foi conduzido com tempo de dessorção igual a 2 dias. Este tempo foi empregado como referência para determinação do tempo de equilíbrio para dessorção em água deionizada, de modo semelhante à metodologia empregada na adsorção. Após a dessorção, a suspensão foi filtrada sob pressão reduzida e a fase líquida foi analisada pela técnica de absorção atômica, determinando-se, assim, a concentração de zinco C_t no meio aquoso. Considerou-se que a operação de dessorção atingiu o equilíbrio neste período ($C_t = C_e$).

Em seguida, o planejamento experimental para a dessorção foi efetuado com diferentes tempos de dessorção em água deionizada. Após cada ensaio, as amostras foram filtradas a vácuo e a fase líquida foi

analisada pela técnica de absorção atômica quanto à presença de zinco, obtendo-se, dessa forma, os valores de C_t para os diferentes tempos de dessorção. Os ensaios de dessorção foram realizados até a concentração obtida em $t = 2$ dias (referência) ser atingida.

A partir dos dados de concentração de Zn^{2+} no meio dessorvente, a curva $(q_0 - q_t)$ (representando a quantidade incorporada de íons Zn^{2+}) versus t foi construída, descrevendo o comportamento cinético da dessorção dos cátions de zinco em água deionizada para o vidro-zinco.

ETAPA 5 – CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA DAS MICROPARTÍCULAS DE VIDRO-ZINCO NAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO DAS OPERAÇÕES DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

3.8 TESTES MICROBIOLÓGICOS

A intensidade da propriedade antimicrobiana adquirida por amostras de vidro contendo os íons oligodinâmicos de zinco foi avaliada com o uso de dois diferentes testes microbiológicos: teste de disco-difusão e concentração inibitória mínima (CIM).

De acordo com os modelos cinéticos estabelecidos, 20 g de vidro-zinco saturado de íons Zn^{2+} foram preparados por processo de adsorção. A partir desta quantidade de vidro-zinco, obteve-se a amostra 1 – vidro-zinco saturado de íons zinco, e a amostra 2 – dessorção de 10 g de vidro-zinco saturado por dois dias em 500 mL de água deionizada. As amostras 1 (adsorção de equilíbrio) e 2 (dessorção de equilíbrio) foram submetidas à análise microbiológica, por testes de disco-difusão e de CIM. O objetivo desta etapa é avaliar a magnitude da propriedade antimicrobiana do vidro-zinco, quando a sua capacidade máxima de adsorção é atingida, e a redução do efeito antimicrobiano após dessorção, quando o equilíbrio termodinâmico da dessorção é alcançado.

3.8.1 Teste de disco-difusão

O método disco-difusão foi empregado em testes do tipo difusão em ágar para diferentes espécies de bactérias e para fungo. As bactérias *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) e o fungo *Candida albicans* (ATCC 10231) foram inoculados em ágar MacConkey, PCA (*Plate Count Agar*), Mueller Hinton e Saboraud, respectivamente.

Realizou-se o crescimento da cultura microbiana a 37 °C por um período 24 h. Após a incubação, a cultura foi diluída em solução salina

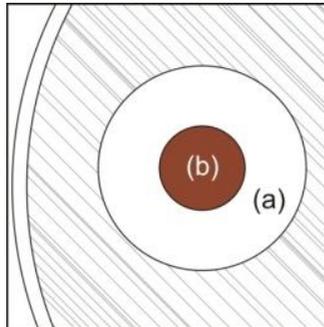
estéril (NaCl 0,9%), de acordo com a escala de MacFarland 0,5, a fim de se obter uma densidade microbiana de aproximadamente 10^8 UFC·mL⁻¹. Uma alíquota da suspensão foi inoculada em placa contendo ágar, mergulhando-se um *swab* estéril sobre a suspensão ajustada em até 5 minutos. A alíquota microbiana foi espalhada de forma homogênea por toda a placa.

Os ensaios foram realizados em placas de Petri contendo três poços com 10 mm de diâmetro. Em cada poço foi colocado 0,050 (\pm 0,001) g de amostra de vidro-zinco. Em seguida, 10 μ L de água estéril foram adicionados em cada poço contendo o material. Cada amostra foi colocada em placas de Petri individuais e em triplicata. Os testes foram conduzidos a 37 °C e os microrganismos foram submetidos a um período de 24 h de incubação.

O halo de inibição produzido nesta análise, para cada espécie de microrganismo, foi adotado como proporcional ao efeito antimicrobiano da amostra, de maneira a quantificar a eficiência antimicrobiana das micropartículas de vidro dopadas com o cátion oligodinâmico Zn²⁺. Assim, a média das áreas de inibição verificadas em cada placa foi adotada como a magnitude da eficiência antimicrobiana da amostra.

A Figura 3.2 apresenta um esquema representativo da área de ação antimicrobiana, estabelecida como eficiência antimicrobiana para o vidro.

Figura 3.2 – Esquema representativo da área antimicrobiana: (a) área antimicrobiana e (b) área da amostra.



Fonte: Mendes et al. (2012).

3.8.2 Concentração Inibitória Mínima

A CIM é determinada com uma sequência decrescente de concentrações da substância antimicrobiana em um caldo de cultura, que

é então inoculado com um microrganismo teste. Considera-se a CIM a menor concentração do agente antimicrobiano capaz de inibir o crescimento microbiano após incubação a 37 °C e por um tempo determinado.

O crescimento da cultura microbiana foi realizado a 37 °C por 24 h, como no teste disco-difusão. A cultura foi então diluída em solução salina estéril (NaCl 0,9%) para a obtenção de uma densidade microbiana de 10^3 UFC·mL⁻¹, seguindo a escala MacFarland. Alíquotas de 300 µL da suspensão microbiana foram colocadas em tubos de ensaio e completadas com 2,7 mL de meio de cultura para nutrir o microrganismo. As bactérias *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), e a levedura *Candida albicans* (ATCC 10231) foram empregadas nesta análise.

Amostras de vidro-zinco foram colocadas em diferentes tubos de ensaio, contendo a suspensão microbiana e o meio de cultura. Para determinar a menor concentração de aditivo capaz de inibir o crescimento de cada microrganismo empregado no teste, foram utilizados 0,003; 0,030 e 0,300 g de vidro-zinco em diferentes tubos contendo o microrganismo teste. As misturas foram agitadas em vortex e incubadas a 37 °C por 24 h. Os testes foram conduzidos em triplicata para cada quantidade de vidro-zinco empregada.

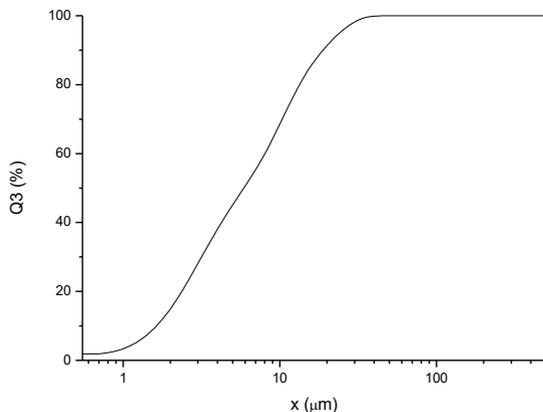
Após o tempo de incubação, os tubos de ensaio contendo vidro-zinco em contato com o microrganismo teste foram analisados em espectrofotômetro UV-Vis ($\lambda = 600$ nm), marca Shimadzu e modelo UV18000. Quanto maior o número de células vivas presentes no tubo de ensaio, maior será a turvação do meio. O espectrofotômetro é capaz de quantificar esta turvação a partir dos valores de absorbância da luz que incide sobre a amostra. As amostras que apresentaram maior quantidade de microrganismos vivos tiveram valores de absorbância maiores como resultado da análise em espectrofotômetro de absorção nas regiões UV-Visível.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 GRANULOMETRIA POR DIFRAÇÃO DE LASER

As micropartículas de vidro (vidro *in natura*) foram submetidas à análise granulométrica em granulômetro a laser CILAS 1064, para obtenção da distribuição do tamanho de partícula e confirmação do seu diâmetro médio. A Figura 4.1 apresenta os resultados desta análise.

Figura 4.1 – Curva de distribuição de tamanho de partícula obtida para a amostra padrão. Diâmetro médio de partícula: $x_m = 8,34 \mu\text{m}$.



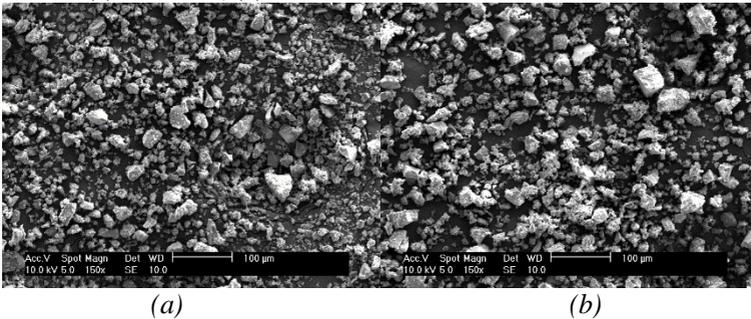
Fonte: o autor (2016).

A Figura 4.1 relaciona o tamanho de partícula x com a distribuição cumulativa de massa Q_3 . De acordo com a distribuição de tamanho de partícula da amostra, o diâmetro de corte x_{50} é igual a $5,89 \mu\text{m}$ e os diâmetros correspondentes a 10 e 90% (x_{10} e x_{90}) de sólidos passantes correspondem a $1,63$ e $18,67 \mu\text{m}$, respectivamente. O diâmetro médio de partícula obtido para as partículas de vidro é de $8,34 \mu\text{m}$, o que confirma a característica de um conjunto de partículas de vidro de tamanho micrométrico.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-6390LV para examinar a morfologia das micropartículas de vidro *in natura* (amostra 1) e de uma amostra transformada por processos de troca iônica com zinco, atingindo a saturação da matriz vítrea (amostra 2). A Figura 4.2 apresenta as imagens obtidas por MEV das amostras.

Figura 4.2 – Imagens de MEV das micropartículas de vidro, com aumento de 150 vezes: (a) amostra 1; (b) amostra 2.



Fonte: o autor (2016).

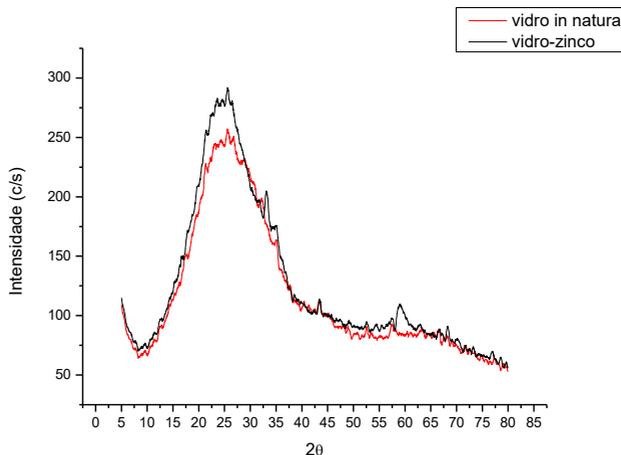
As imagens indicam que a troca iônica com zinco não alterou o formato de grão das micropartículas de vidro.

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu, LabX - XRD 6000. A Figura 4.3 mostra os difratogramas obtidos para as micropartículas de vidro, antes e após o processo de troca iônica com zinco.

A Figura 4.3 relaciona a intensidade dos raios X com o ângulo de difração 2θ , entre o raio incidente e o raio difratado. As intensidades observadas no difratograma indicam uma estrutura totalmente amorfa, sem traços de cristalinidade, o que implica que o material estudado é livre de efeitos de deformação cristalina.

Os padrões de difração das micropartículas de vidro *in natura* (amostra 1) e do vidro incorporado com zinco metálico (amostra 2) não apresentaram diferenças significativas. Durante o processo de troca iônica, íons zinco são trocados com os íons sódio presentes na estrutura do vidro. As diferenças nos difratogramas das amostras se devem à menor quantidade de sódio e à presença de zinco na estrutura do vidro.

Figura 4.3 – Difratoogramas de raios X das micropartículas de vidro *in natura* (amostra 1) e do vidro-zinco saturado (amostra 2).



Fonte: o autor (2016).

A intensidade dos picos de difração foi maior para a amostra de vidro-zinco. Isto pode indicar a maior capacidade do zinco em difratar os raios X, em relação ao sódio.

Após o processo de troca iônica, não foi possível identificar nenhum composto relacionado com novos picos de difração. Isso indica que o zinco adsorvido pelas micropartículas de vidro está no estado iônico. A presença de zinco no estado fundamental, de óxido ou de outro composto de zinco ocasionaria a formação de outros picos de difração, que poderiam ser identificados pela base de dados JCPDS de padrões de difração.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

O tempo de equilíbrio foi determinado para três diferentes concentrações iniciais de íons Zn^{2+} na solução (10,0; 15,0 e 20,0 $mmol \cdot L^{-1}$), sendo mantida a massa de 0,200 g de vidro adsorvente em todos os ensaios.

O tempo de equilíbrio para a adsorção isotérmica não apresentou grande alteração com a mudança em C_0 , sendo o tempo de 1000 min suficiente para que o equilíbrio termodinâmico da operação seja alcançado para os três valores de C_0 utilizados nas soluções. Este tempo foi adotado como tempo de equilíbrio para adsorção nas condições

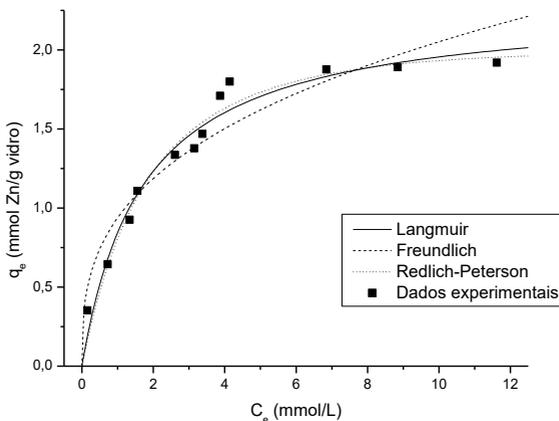
experimentais dos ensaios realizados nesta tese. As curvas q_t versus t para cada ensaio experimental serão apresentadas na cinética de adsorção.

4.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Para a determinação das isotermas de equilíbrio, utilizou-se a mesma massa de micropartículas de vidro em todos os ensaios, com variação na concentração inicial das soluções de nitrato de zinco (C_0). O tempo empregado em todos os ensaios foi de 1200 min, escolhido de modo a promover o estado de equilíbrio à operação de adsorção, nas condições experimentais dos ensaios. O tempo utilizado foi superior em 200 min em relação ao tempo de equilíbrio obtido experimentalmente, como um fator de segurança para atingir o equilíbrio, conforme a metodologia de Shek et al. (2009).

Após a adsorção de equilíbrio, as amostras foram submetidas à análise pela técnica de absorção atômica para determinação da concentração de equilíbrio C_e . Os valores de C_e foram aplicados na Equação (3.2), e o valor da capacidade de adsorção das micropartículas de vidro q_e foi calculado, para cada ponto experimental, resultando na curva q_e versus C_e (Figura 4.4).

Figura 4.4 – Isotermas de equilíbrio para o processo de adsorção de zinco pelas micropartículas de vidro.



Fonte: o autor (2016).

Os dados do experimento foram ajustados com o uso de três modelos matemáticos: isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich e isoterma de Redlich-Peterson (Equações (2.2), (2.3) e (2.4), respectivamente). A Figura 4.4 apresenta os dados experimentais e as curvas obtidas pelo ajuste com cada modelo matemático aplicado.

Os valores das somas dos quadrados dos erros *SSE* e das constantes de cada equação foram obtidos por ajuste não linear dos dados experimentais, com o auxílio do software MATLAB. A Tabela 4.1 apresenta os valores de *SSE* obtidos para cada equação.

Tabela 4.1 – Valores de *SSE* para cada isoterma de equilíbrio.

Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
0,1052	0,2730	0,0991

Fonte: o autor (2016).

Os experimentos mostraram que o modelo de Langmuir tem melhor desempenho que o modelo de Freundlich para representar os dados de equilíbrio da adsorção. Os valores de *SSE* obtidos para os modelos de Langmuir e de Redlich-Peterson foram muito próximos. A equação de Redlich-Peterson consiste em um modelo empírico, com três parâmetros a serem determinados. A equação de Langmuir é um modelo amplamente empregado em processos de adsorção, fundamentado na formação de uma monocamada de soluto na superfície do adsorvente, e com somente dois parâmetros a serem determinados (LIU; LIU, 2008; RANGABHASHIYAM et al., 2014; SHEK et al., 2009). Dessa forma, o modelo selecionado como melhor ajuste dos dados de equilíbrio foi o modelo de Langmuir.

A Equação (2.2) apresenta a isoterma de Langmuir. Os valores das constantes K_L e a_L , obtidos com o auxílio do software MATLAB, são $1,337 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ e $0,5837 (\text{L} \cdot \text{mmol})^{-1}$, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção de zinco pelo vidro, para o planejamento experimental realizado, foi obtida diretamente dos dados experimentais, sendo $q_e = 1,919 \text{ mmol Zn}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ de vidro. De acordo com os resultados, as micropartículas de vidro saturam de íons Zn^{2+} quando atingem esta incorporação, não sendo possível adsorver uma quantidade maior de íons zinco na estrutura do vidro, nas condições experimentais estabelecidas.

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os fatores avaliados no planejamento experimental para a determinação da cinética de adsorção de espécies iônicas de zinco pelo vidro foram a concentração inicial de nitrato de zinco em solução C_0 e a massa de vidro adsorvente m (Tabela 3.2). Utilizou-se 0,200 g de micropartículas de vidro para os ensaios em diferentes concentrações iniciais C_0 e 10,0 mmol·L⁻¹ para os ensaios com diferentes massas de vidro.

As amostras foram analisadas via espectroscopia de absorção atômica e o balanço de massa efetuado para a determinação da capacidade de adsorção do vidro q_e em isotermas de equilíbrio foi utilizado para determinação da quantidade de íons Zn²⁺ incorporada durante cada período de adsorção, obtendo uma curva q_t versus t para cada condição experimental.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados por três modelos cinéticos: equação de pseudo-primeira ordem (Equação (2.5)); equação de pseudo-segunda ordem (Equação (2.8)) e equação de Elovich (Equação (2.9)). As equações foram integradas com as seguintes condições de contorno: (1) $t = 0$, $q_t = 0$; (2) $t = t$, $q_t = q_t$, resultando nas Equações (4.1), (4.2) e (4.3), respectivamente (SHEK et al., 2009).

Pseudo-primeira ordem:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k'_1 \cdot t)) \quad (4.1)$$

Pseudo-segunda ordem:

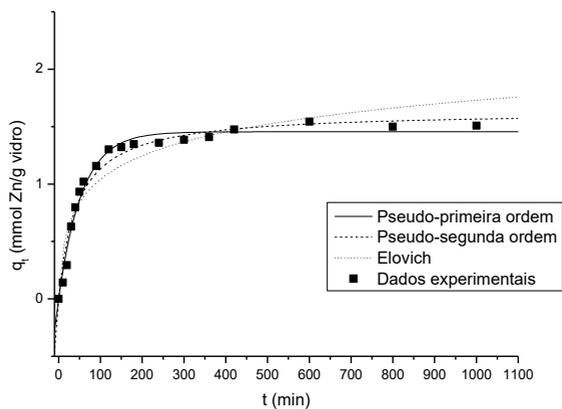
$$q_t = \frac{k'_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k'_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (4.2)$$

Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\alpha_E} \ln(\alpha_E \cdot \alpha_E) + \frac{1}{\alpha_E} \ln(t + t_0) \quad (4.3)$$

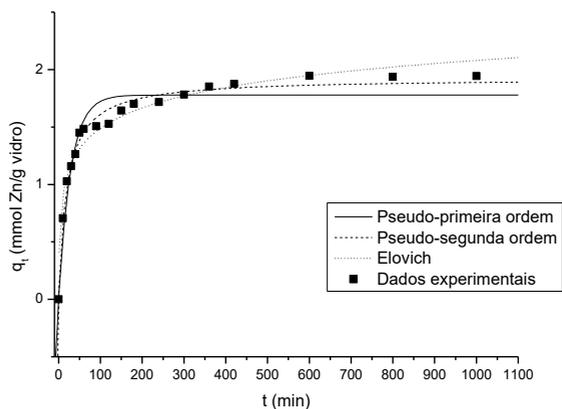
As Figuras 4.5 a 4.9 apresentam os dados experimentais e o ajuste de dados a partir de cada modelo.

Figura 4.5 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 1 ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,200 \text{ g}$).



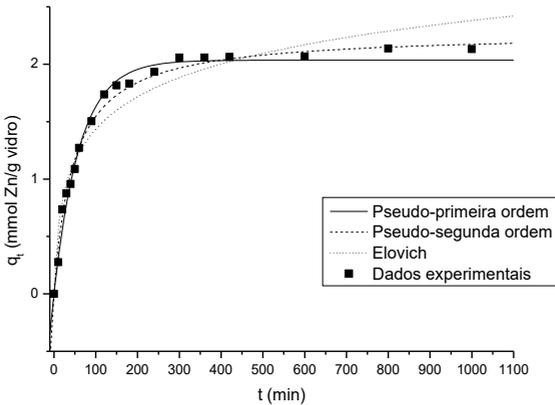
Fonte: o autor (2016).

Figura 4.6 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 2 ($C_0 = 15,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,200 \text{ g}$).



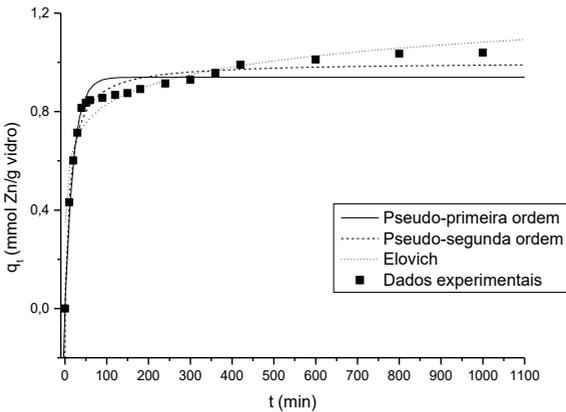
Fonte: o autor (2016).

Figura 4.7 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 3 ($C_0 = 20,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,200 \text{ g}$).



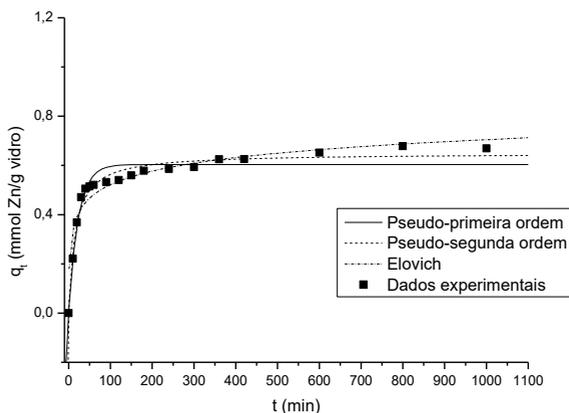
Fonte: o autor (2016).

Figura 4.8 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 4 ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,400 \text{ g}$).



Fonte: o autor (2016).

Figura 4.9 – Cinética de adsorção de íons zinco pelas micropartículas de vidro obtida no ensaio 5 ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,600 \text{ g}$).



Fonte: o autor (2016).

Analisando-se as Figuras 4.5 a 4.7 pode-se verificar uma maior incorporação de íons zinco com o aumento da concentração de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na solução. Na solução com concentração inicial de nitrato de zinco ($C_0 = 20,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), obteve-se a maior incorporação de zinco, atingindo a capacidade máxima de adsorção q_e e saturando a matriz vítrea.

As Figuras 4.5, 4.8 e 4.9 apresentam a mesma concentração inicial de zinco C_0 na solução, porém diferentes quantidades de vidro adsorvente. O aumento na quantidade de vidro resultou em uma incorporação inferior de zinco. Isso se deve ao fato do número de espécies químicas de zinco disponíveis na solução ser igual para os três ensaios cinéticos. Uma maior quantidade de vidro adsorvente exige uma maior concentração de zinco na solução para atingir a saturação durante o processo de adsorção.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de *SSE* para cada ensaio cinético realizado obtidos com o auxílio do software MATLAB.

Tabela 4.2 – Valores de *SSE* para cada modelo cinético, obtidos em cada ensaio experimental.

Ensaio	C_0 (mmol·L ⁻¹)	m (g)	Pseudo- primeira ordem	Pseudo- segunda ordem	Elovich
1	10,0	0,200	0,0713*	0,1138	0,3770
2	15,0	0,200	0,2697	0,0578*	0,1138
3	20,0	0,200	0,0730	0,0686*	0,4315
4	10,0	0,400	0,0516	0,0200*	0,0486
5	10,0	0,600	0,0266	0,0118*	0,0261

*melhor ajuste de dados.

Fonte: o autor (2016).

De acordo com os valores de *SSE* obtidos, o primeiro ensaio cinético, realizado com $C_0 = 10,0$ mmol·L⁻¹ e $m = 0,200$ g, foi melhor ajustado pelo modelo de pseudo-primeira ordem. O modelo de pseudo-segunda ordem foi selecionado para os demais ensaios, com alteração na concentração inicial de zinco no meio iônico e na quantidade de vidro adsorvente empregada.

A Equação (4.1) apresenta a integral do modelo de pseudo-primeira ordem empregada no ajuste dos dados experimentais. O valor da constante k'_1 obtido no MATLAB para o ensaio 1 ($C_0 = 10,0$ mmol·L⁻¹ e $m = 0,200$ g), onde a equação de pseudo-primeira ordem obteve menor valor de *SSE*, é 0,01801 min⁻¹.

As constantes do modelo de pseudo-segunda ordem (Equação (4.2)) para cada ensaio também foram obtidas por ajuste não linear dos dados experimentais com o MATLAB. A Tabela 4.3 apresenta os valores da constante k'_2 para todos os ensaios cinéticos.

Tabela 4.3 – Constantes do modelo de pseudo-segunda ordem.

Ensaio	C_0 (mmol·L ⁻¹)	m (g)	k'_2 (g·(mmol·min) ⁻¹)
1	10,0	0,200	0,0138
2	15,0	0,200	0,0268
3	20,0	0,200	0,0090
4	10,0	0,400	0,0796
5	10,0	0,600	0,1009

Fonte: o autor (2016).

Apesar de não apresentar o menor valor de *SSE* para o ensaio 1, entre os três modelos cinéticos testados, a equação de pseudo-segunda ordem não apresentou um *SSE* elevado no referido ensaio. Para todos os demais estudos cinéticos realizados, a equação de pseudo-segunda ordem foi a que melhor ajustou os dados experimentais, sendo este o melhor modelo matemático para descrever o comportamento da adsorção de zinco pelas micropartículas de vidro.

Os valores da constante de velocidade k'_2 da Tabela 4.3 foram mais consistentes com a variação de concentração inicial C_0 em relação à variação na massa de micropartículas de vidro m . Isso indica uma maior dependência da cinética de adsorção ao fator massa de adsorvente empregada.

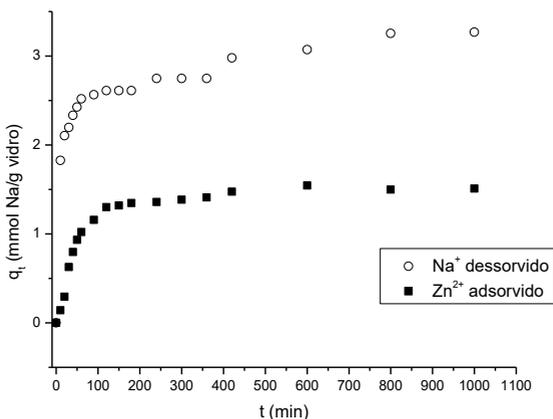
O ensaio 5 apresentou o maior valor de constante de velocidade k'_2 , sendo esta a condição do planejamento experimental que atinge o equilíbrio termodinâmico mais rapidamente.

4.5.1 Dessorção de sódio durante a troca iônica

De acordo com a Equação (3.4), o mecanismo da adsorção de zinco pelo vidro envolve a troca iônica entre os íons Zn^{2+} da solução e os íons Na^+ do vidro adsorvente, em uma proporção de 1:2. Para confirmar este mecanismo, foi avaliada a presença de sódio na solução em um dos ensaios cinéticos de adsorção. O ensaio selecionado para a análise da dessorção de sódio foi o ensaio 1 ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $m = 0,200 \text{ g}$), devido ao menor erro de análise observado em relação aos demais. A Figura 4.10 apresenta os dados de concentração de íons sódio na solução com o tempo de adsorção de zinco.

De acordo com a Equação (3.4), cada mol de zinco adsorvido pelo vidro resulta em dois mols de sódio dessorvidos para a solução. Para o tempo de 600 min, a quantidade de zinco adsorvida no ensaio cinético ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,200 \text{ g}$) foi de $1,5435 \text{ mmol } Zn^{2+}\cdot g^{-1}$ de vidro, enquanto que a quantidade de sódio dessorvida na solução foi de $3,0709 \text{ mmol } Na^+\cdot g^{-1}$, aproximadamente o dobro da incorporação de zinco, o que está de acordo com a Equação (3.4). O aumento gradual da concentração de sódio na solução confirma a troca de íons zinco da solução com os íons sódio da matriz vítrea.

Figura 4.10 – Dados experimentais da concentração de íons Na^+ em solução ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m = 0,200 \text{ g}$).



Fonte: o autor (2016).

onde q_t representa a quantidade de sódio desorvida em solução para cada grama de vidro adsorvente.

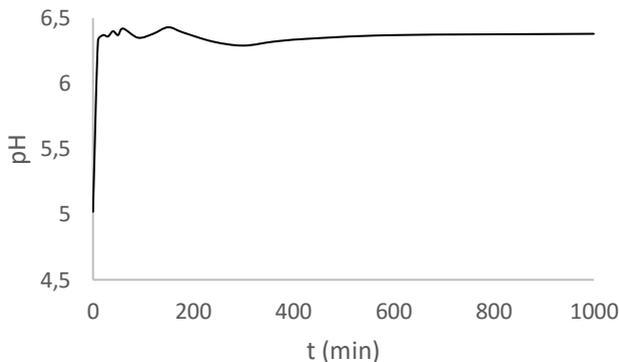
4.5.2 Comportamento do pH

Todos os ensaios cinéticos foram conduzidos em pH ácido, para evitar a precipitação de hidróxidos durante a adsorção (NIBOU et al., 2009). O pH inicial das soluções foi ajustado para 5,0 antes do início da troca iônica, mas nenhuma alteração foi realizada durante a determinação dos parâmetros cinéticos, para evitar uma maior ou menor adsorção de zinco durante o procedimento experimental.

O comportamento do pH durante a troca iônica foi monitorado com o uso de pHmetro digital Quimis Q400AS (Figura 4.11).

O pH da solução sobe a partir do valor 5,00 para um valor de 6,43 durante a troca dos íons Zn^{2+} com os íons Na^+ . A troca iônica começa a diminuir após cerca de 300 min, quando o pH estabiliza em 6,37, ocorrendo toda a operação em meio ácido.

Figura 4.11 – Variação do pH com o tempo para o ensaio 1 ($C_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $m = 0,200 \text{ g}$).



Fonte: o autor (2016).

Uma hipótese para o aumento do pH no início da troca iônica é a adsorção de íons H^+ pelas micropartículas de vidro, tornando o meio mais alcalino. Em $t = 200 \text{ min}$, o pH começa a diminuir. Neste ponto da operação, a maioria dos íons Na^+ foram trocados, iniciando um processo mais lento de troca entre os íons Zn^{2+} e o conteúdo residual de íons H^+ na superfície do vidro (DOULIA et al., 2009; EREN; AFSIN, 2008; SHEK et al., 2009; SUGIYAMA et al., 2000).

4.6 DESSORÇÃO DE ZINCO EM ÁGUA DEIONIZADA

Foram preparados 20 g de vidro-zinco saturado de íons Zn^{2+} . De acordo com os resultados das isotermas de equilíbrio e da determinação do modelo cinético nas condições do ensaio 3 ($C_0 = 20,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $m = 0,200 \text{ g}$), considerou-se a concentração inicial de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $C_0 = 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ suficiente para saturar a matriz vítrea de 0,200 g de micropartículas de vidro, em um processo de adsorção por tempo superior ao tempo de equilíbrio da operação.

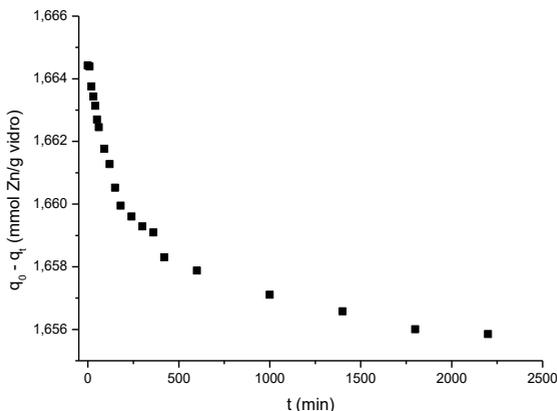
No *scale-up* do ensaio para 20 g de vidro adsorvente, a relação $\text{mol Zn}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$ de vidro foi mantida, de acordo com o ensaio 3. Nos ensaios cinéticos foram empregados 40 mL de solução de nitrato de zinco $20,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, o que resulta em 0,80 mmol de espécies químicas de zinco disponíveis para serem adsorvidas por 0,200 g de vidro adsorvente ($4,0 \text{ mmol Zn}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$ de vidro).

Para $m = 20$ g, mantendo a mesma relação de espécies de zinco por massa de vidro adsorvente, são necessários 80 mmol de zinco. Foram empregados 200 mL de solução $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para obter esta quantidade de íons Zn^{2+} em solução e promover a troca iônica com a massa $m = 20$ g de vidro adsorvente. A troca iônica foi conduzida por um período de dois dias, considerando este tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio termodinâmico da operação.

Por análise pela técnica de absorção atômica e balanço de massa, determinou-se a quantidade de zinco q_e incorporada no vidro para esta nova condição ($q_e = 1,6644 \text{ mmol Zn}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$).

A amostra de vidro-zinco saturada foi submetida a ensaios de dessorção em água deionizada e a quantidade de zinco dessorvida foi utilizada para a construção da curva $(q_0 - q_t)$ (íons Zn^{2+} incorporados) versus tempo de dessorção, onde q_t representa a quantidade de íons Zn^{2+} dessorvida em meio aquoso. A Figura 4.12 apresenta a curva $(q_0 - q_t)$ versus t , para o ensaio de dessorção.

Figura 4.12 – Dados experimentais dos ensaios de dessorção de íons Zn^{2+} em água deionizada.



Fonte: o autor (2016).

O processo de dessorção de íons Zn^{2+} em água deionizada apresentou tempo de equilíbrio muito superior ao processo de adsorção de íons Zn^{2+} de solução de nitrato de zinco. A concentração de $t = 2$ dias foi obtida com o tempo de aproximadamente 2100 min, o que confirma

a liberação lenta e gradual da espécie oligodinâmica pelo material vítreo.

A quantidade de íons zinco desorvidos na operação foi muito pequena. O uso de água deionizada, livre de eletrólitos, como dessorvente influenciou a operação. A presença de eletrólitos no meio acelera o processo de desorção e conduz à formação de sais de zinco no meio dessorvente (LI; YUE; GAO, 2010).

4.7 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

4.7.1 Teste de disco-difusão

As amostras 1 e 2 inibiram o crescimento de todos os microrganismos testados pelo método disco-difusão. Nos ensaios com a bactéria *Escherichia coli* e com o fungo *Candida albicans* não houve halo de inibição significativo. Entretanto, as duas amostras promoveram a inibição do crescimento microbiano no local de contato, demonstrando atividade bacteriostática e fungistática para estes microrganismos.

Os valores da área bactericida das amostras 1 e 2 obtidos nos testes com as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* foram considerados excelentes. As Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os valores em triplicata para a área antimicrobiana obtida em análise por disco-difusão para estas bactérias.

Tabela 4.4 – Teste de difusão em ágar para a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*.

Amostra	A_{bio} (cm ²)	$\langle A_{bio} \rangle$ (cm ²)	σ (cm ²)
1 (adsorção)	1,48	1,22	0,15
2 (dessorção)	0,98	0,98	0,13

Fonte: o autor (2016).

Tabela 4.5 – Teste de difusão em ágar para a bactéria *Staphylococcus aureus*.

Sal	A_{bio} (cm ²)	$\langle A_{bio} \rangle$ (cm ²)	σ (cm ²)
1 (adsorção)	0,75	0,98	0,13
2 (dessorção)	0,16	0,54	0,19

Fonte: o autor (2016).

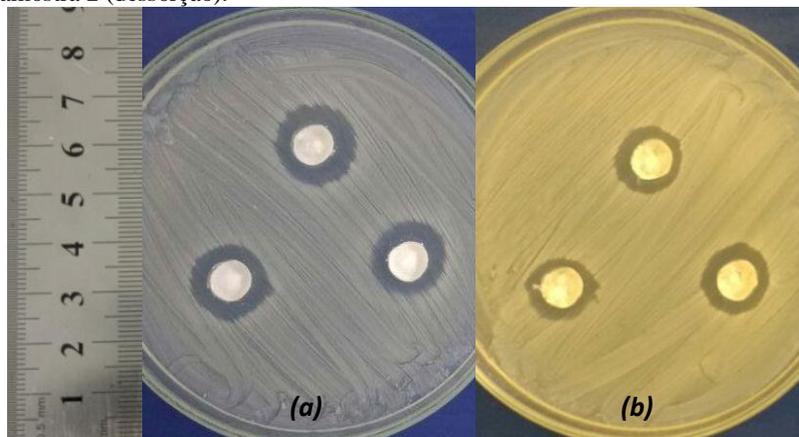
Os valores de área de inibição apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5 indicam uma maior toxicidade dos íons Zn^{2+} à bactéria *Pseudomonas*

aeruginosa (Gram-negativa) em relação à bactéria *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva), o que indica uma propriedade antimicrobiana seletiva das amostras.

A atividade antimicrobiana do vidro-zinco apresentou uma redução significativa após a dessorção em água deionizada até o equilíbrio. Esta redução na atividade antimicrobiana se deve à menor quantidade de cátions Zn^{2+} disponíveis no vidro após a dessorção de equilíbrio. Ainda assim, a amostra 2 promoveu uma zona de morte no teste de disco-difusão realizado com as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* e apresentou atividade bacteriostática e fungistática para a bactéria *Escherichia coli* e para a levedura *Candida albicans*.

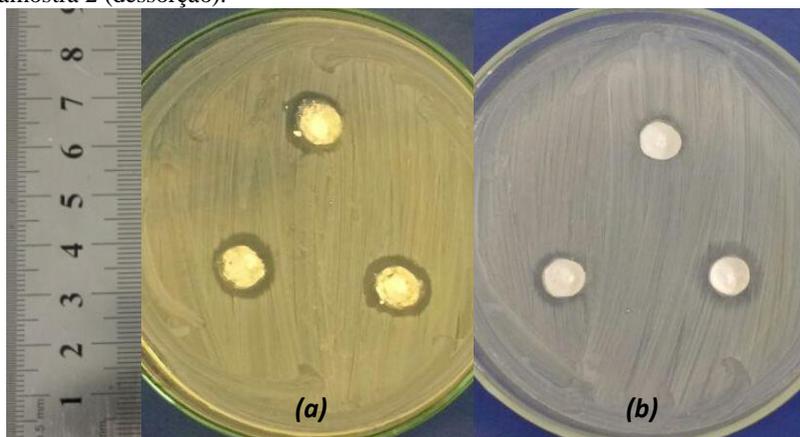
As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam imagens dos testes de difusão em ágar para as amostras 1 e 2 empregando as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*.

Figura 4.13 – Análise microbiológica das amostras 1 e 2 pelo método de disco-difusão para a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*: (a) amostra 1 (adsorção). (b) amostra 2 (dessorção).



Fonte: o autor (2016).

Figura 4.14 – Análise microbiológica das amostras 1 e 2 pelo método de disco-difusão para a bactéria *Staphylococcus aureus*: (a) amostra 1 (adsorção). (b) amostra 2 (dessorção).

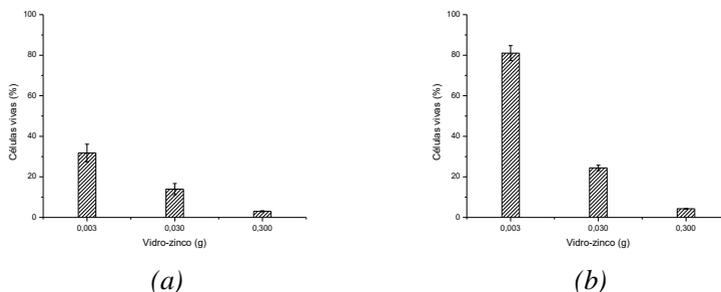


Fonte: o autor (2016).

4.7.2 Concentração Inibitória Mínima

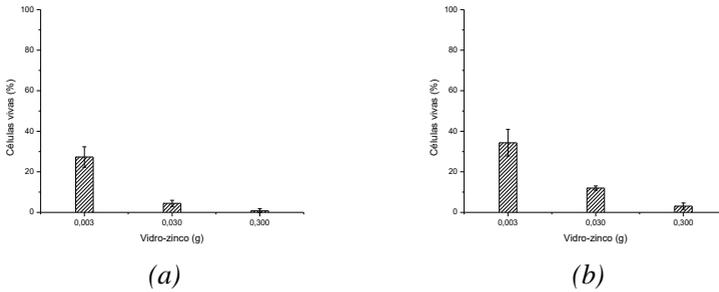
Os valores de absorbância obtidos a partir das análises em espectrofotômetro da absorção de radiação na região da luz visível nos testes de concentração inibitória mínima foram utilizados para quantificar as células sobreviventes de cada microrganismo após o contato com as micropartículas de vidro dopadas com zinco iônico em diferentes quantidades. As Figuras 4.15 a 4.18 apresentam os resultados dos testes de CIM das amostras 1 e 2 para diferentes microrganismos.

Figura 4.15 – Resultados dos ensaios de CIM para a bactéria *Escherichia coli*: (a) amostra 1 (adsorção); (b) amostra 2 (dessorção).



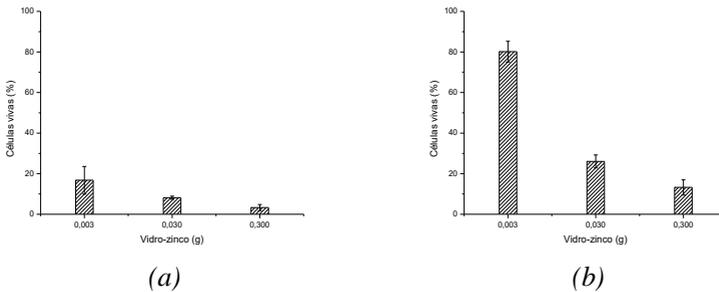
Fonte: o autor (2016).

Figura 4.16 – Resultados dos ensaios de CIM para a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*: (a) amostra 1 (adsorção); (b) amostra 2 (dessorção).



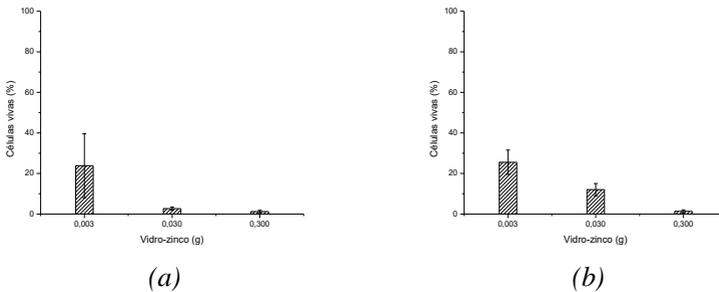
Fonte: o autor (2016).

Figura 4.17 – Resultados dos ensaios de CIM para a bactéria *Staphylococcus aureus*: (a) amostra 1 (adsorção); (b) amostra 2 (dessorção).



Fonte: o autor (2016).

Figura 4.18 – Resultados dos ensaios de CIM para a levedura *Candida albicans*: (a) amostra 1 (adsorção); (b) amostra 2 (dessorção).



Fonte: o autor (2016).

Assim como nos testes de disco-difusão, os ensaios de CIM evidenciaram uma propriedade antimicrobiana menos intensa no vidro-zinco após a dessorção de equilíbrio em água deionizada.

As três quantidades de vidro-zinco empregadas na análise (0,003; 0,030 e 0,300 g) promoveram a redução do número de células sobreviventes em todos os ensaios realizados. Para a amostra 1 (adsorção de equilíbrio), a massa de 0,030 g reduziu o número de unidades formadoras de colônias para valores abaixo de 10%, exceto para a bactéria *Escherichia coli*. Empregando 0,300 g da amostra 1, o número de UFC restante se torna inferior a 5% para todos os microrganismos testados.

Apesar de apresentar uma atividade antimicrobiana inferior, a amostra 2 (dessorção de equilíbrio) reduziu o número de UFC para menos de 5% nos testes de CIM com 0,300 g de amostra, exceto para a bactéria *Staphylococcus aureus*.

Os resultados dos testes de disco-difusão e de CIM comprovam a inibição do crescimento celular pelas micropartículas de vidro dopadas com zinco iônico e, conseqüentemente, a propriedade bacteriostática e fungistática do princípio ativo de zinco. Mesmo com a redução na propriedade antimicrobiana, a amostra de vidro-zinco submetida à dessorção de equilíbrio em água deionizada inibiu o crescimento dos microrganismos testados, o que indica a liberação lenta e gradual das espécies iônicas de zinco com atividade antimicrobiana do vidro-zinco por um longo período.

5 CONCLUSÃO

A análise da troca iônica com íons de sódio para incorporação de cátions bivalentes em aluminossilicatos e/ou resinas tem demonstrado que a reação química é a etapa determinante da operação, e não a transferência de massa por difusão (BIŠKUP; SUBOTIC, 2004; NIBOU et al., 2009; SHEK et al., 2009). Partindo deste pressuposto, o processo global de troca foi descrito por uma reação química reversível (Equação (3.4)): a reação direta entre os íons Zn^{2+} da solução e os íons Na^+ das micropartículas de vidro e a reação inversa entre os íons Na^+ da solução e os íons Zn^{2+} incorporados no vidro. O estudo cinético da troca iônica entre o zinco e o sódio confirmou este mecanismo de reação, com a incorporação de um mol de íons Zn^{2+} no vidro para cada dois mols de íons Na^+ desorvidos para solução.

A fim de se determinar a isoterma de equilíbrio mais apropriada para o sistema vidro-zinco, os dados experimentais foram substituídos por três modelos isotérmicos de equilíbrio: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Em termos de cinética de adsorção, os dados experimentais foram substituídos por três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. O modelo de Langmuir foi selecionado como melhor modelo para descrever o comportamento da adsorção no equilíbrio isotérmico, ao mesmo que a cinética de adsorção de zinco pelo vidro foi melhor descrita pela equação de pseudo-segunda ordem. Tanto o modelo de equilíbrio quanto o modelo cinético selecionado apresentaram excelente ajuste aos dados experimentais.

A capacidade máxima de incorporação de cátions Zn^{2+} pelo vidro, nas condições experimentais realizadas, é de $q_e = 1,919$ mmol $Zn^{2+} \cdot g^{-1}$ de vidro. Este valor de q_e satura a matriz vítrea de íons Zn^{2+} , não sendo possível a adsorção de maior quantidade de zinco pelas micropartículas de vidro. A propriedade antimicrobiana das micropartículas de vidro dopadas com zinco está intimamente relacionada com a quantidade de cátions Zn^{2+} incorporada durante a operação de adsorção e liberada durante a operação de desorção. Uma amostra de vidro-zinco cuja capacidade máxima de incorporação tenha sido atingida apresenta a atividade antimicrobiana mais intensa para o sistema vidro-zinco.

A cinética de adsorção foi realizada em diferentes condições experimentais, avaliando a alteração dos fatores massa de vidro adsorvente m e concentração inicial de $Zn(NO_3)_2$ na solução C_0 . A mudança nas condições experimentais resultou em diferença

significativa no valor da constante de velocidade k'_2 , o que mostra a dependência do modelo cinético em relação aos fatores alterados nos ensaios. A velocidade do processo de adsorção é diretamente proporcional à constante k'_2 . O experimento mostra que o aumento na massa de micropartículas de vidro resulta em um aumento na constante k'_2 e, conseqüentemente, o processo de adsorção se torna mais rápido.

O tempo de equilíbrio para o processo de adsorção, determinado para as condições experimentais realizadas, foi de 1000 min. Ao atingir o equilíbrio termodinâmico do processo, a transferência de massa que ocorre na superfície do sólido adsorvente se encerra, não sendo possível a incorporação de maior quantidade de íons zinco no vidro sem uma alteração nas condições experimentais. Dessa forma, é desnecessário estender a troca iônica por tempo superior ao tempo de equilíbrio, nas condições experimentais do planejamento realizado.

A dessorção do vidro-zinco saturado em água deionizada é muito mais lenta que o processo de adsorção de zinco pelo vidro. O processo de dessorção levou 2100 min para atingir o equilíbrio, mais que o dobro do tempo necessário para o equilíbrio ser estabelecido na adsorção isotérmica. Isto indica uma liberação lenta e gradual dos íons oligodinâmicos de zinco, promovendo o efeito antimicrobiano por longo período de tempo em meio aquoso. Entretanto, a presença de eletrólitos no meio pode acelerar o processo de dessorção (LI; YUE; GAO, 2010).

Os ensaios cinéticos da adsorção de cátions Zn^{2+} e da dessorção destes íons a partir do vidro dopado com zinco em água deionizada foram conduzidos com vistas a obter a propriedade antimicrobiana mais intensa para o sistema vidro-zinco. Testes microbiológicos de disco-difusão e concentração inibitória mínima foram realizados com amostras de micropartículas de vidro dopadas com zinco. Houve redução na atividade antimicrobiana do vidro-zinco após a dessorção em água deionizada até o equilíbrio. Isto indica a relação direta existente entre a quantidade de íons zinco incorporada na estrutura do vidro e a intensidade da propriedade antimicrobiana do vidro-zinco.

Mesmo apresentando um efeito antimicrobiano menos intenso, o vidro-zinco dessorvido em água deionizada até o equilíbrio foi capaz de inibir o crescimento das bactérias *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* e do fungo *Candida albicans*, indicando propriedade bacteriostática e fungistática do vidro dopado com zinco, mesmo após extensos períodos de dessorção.

Estes resultados mostram que a troca iônica pode ser empregada de forma eficaz para incorporar íons zinco em micropartículas de vidro e desenvolver material antimicrobiano. Um fator de grande importância

no desenvolvimento de materiais com propriedade antimicrobiana é a toxicidade seletiva. Um material tóxico a células humanas tem sua aplicação reduzida, principalmente no campo da medicina. As micropartículas de vidro dopadas com zinco apresentaram propriedade antimicrobiana, inibindo o crescimento de bactérias e fungos e baixa toxicidade ao organismo humano (SANTOS et al., 2014).

A aplicação deste material envolve o tratamento de superfícies, reduzindo a concentração de microrganismos patógenos em ambientes de risco, a aditivação de implantes que terão contato com tecidos humanos, o desenvolvimento de cosméticos e outros produtos com propriedade antimicrobiana.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões para trabalhos futuros relacionados ao material antimicrobiano desenvolvido neste estudo são:

- aplicação do vidro-zinco saturado como aditivo antimicrobiano para polímeros, avaliando a eficiência antimicrobiana e a reologia do polímero aditivado;
- efeito de tratamento térmico a elevadas temperaturas na propriedade antimicrobiana e nas características físico-químicas do vidro-zinco, com vistas na aplicação como revestimento cerâmico antimicrobiano;
- aplicação do vidro-zinco em implantes dentários, cosméticos e na área médica, com vistas nos efeitos do princípio ativo de zinco sobre o tecido humano;
- avaliação da propriedade antimicrobiana e da genotoxicidade de outros cátions oligodinâmicos.

REFERÊNCIAS

- AHN, S. et al. Experimental antimicrobial orthodontic adhesives using nanofillers and silver nanoparticles. **Dental Materials**, v. 25, p. 206-213, 2009.
- ANAND, V.; KANDARAPU, R.; GARG, S. Ion-exchange resins: carrying drug delivery forward. **Drug Discovery Today**, v. 6, p. 905-914, 2001.
- ANGIOLETTO, E. **Desenvolvimento de processo de fabricação de cerâmicas com propriedades antimicrobianas**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (Brasil), 2003.
- APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 3, p.113-126, 2002.
- ANTIMICROBIAL plastics additives: Trends and latest development in North America. **Plastics Additives & Compounding**, p. 18-21, 2002.
- BILANDZIC, N. et al. Determination of copper in food of animal origin and fish in Croatia. **Food Control**, v. 27, p. 284-288, 2012.
- BIŠKUP, B.; SUBOTIC, B. Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 37, p. 17-31, 2004.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, p. 1501-1507, 1984.
- BRETAS, Rosario E. S.; D'AVILA, Marcos A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos, SP: UFSCar, 2000. 196 p.
- CAI, K.; BOSSERT, J.; JANDT, K. D. Does the nanometre scale topography of titanium influence protein adsorption and cell proliferation? **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 49, p. 136-144, 2006.

CATHERINE, C. Effectiveness of Triclosan-Incorporated Plastic against Bacteria on Beef Surfaces. **Journal of Food Protection**, v. 62, p. 474-479, 1999.

CHAKRAVARTI, A. et al. An electrified catheter to resist encrustation by proteus mirabilis biofilm. **The Journal of Urology**, v. 174, p. 1129-1132, 2005.

CHAN, B. K.; ABEDON, S. T. Phage therapy pharmacology phage cocktails. **Advances in Applied Microbiology**, v. 78, p. 1-23, 2012.

CHIBANI-CHENNOUFI, S. et al. Phage-Hostinteraction: an ecological perspective. **J. Bacteriol**, v. 186, p. 3677-3686, 2004.

COLEMAN, N. J. et al. Ag⁺ and Zn²⁺ exchange kinetics and antimicrobial properties of 11 Å tobermorites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 1109-1117, 2009.

COLLINS, Andrew R. Measuring oxidative damage to DNA and its repair with the comet assay. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1840, p. 794-800, 2014.

ČABARKAPA, A. et al. Protective effect of dry olive leaf extract in adrenaline induced DNA damage evaluated using *in vitro* comet assay with human peripheral leukocytes. **Toxicology in Vitro**, v. 28, p. 451-456, 2014.

DASTJERDI, Roya; MONTAZER, Majid. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, p. 5-18, 2010.

DOHRMANN, R. Cation exchange capacity methodology II: A modified silver–thiourea method. **Applied Clay Science**, v. 34, p. 38-46, 2006.

DOULIA, D. et al. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, p. 131-141, 2009.

EREN, E.; AFSIN, B. An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 682-691, 2008.

FERNANDES, M. H. F. V. **Introdução à ciência e tecnologia do vidro**. Lisboa: Universidade Aberta, 1999. 143 p.

FIORI, M. A. **Desenvolvimento e Avaliação de Compósitos do tipo Polímero-Madeira com Propriedades Biocidas**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (Brasil), 2008.

FIORI, M. A. et al. Effect of the Temperature in the Antimicrobial Action of the Bactericide Wood Polymer Composite – BWPC. **Materials Science Forum**, v. 591-593, p. 362-367, 2008.

FIORI, M. A. et al. Bactericide glasses developed by Na⁺/Ag⁺ ionic exchange. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 1569-1573, 2009.

FISCHETTI, V. A. Bacteriophage lysins as effective antibacterials. **Curr. Opin. Microbiol**, v. 11, p. 393-400, 2008.

FOUST, Alan S. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670 p.

FUNABIKI, F. et al. Electrical conductivity of Ag⁺/Na⁺ ion-exchanged titanosilicate glasses. **Solid State Ionics**, v. 160, p. 281-288, 2003.

GARCÍA-VILLADA, L. et al. Occurrence of copper resistant mutants in the toxic cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*: characterisation and future implications in the use of copper sulphate as algacide. **Water Research**, v. 38, p. 2207-2213, 2004.

GARZA-MÉNDEZ, F. J. et al. Scaling properties of fracture surfaces on glass strengthened by ionic exchange. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1471-1474, 2007.

GRAY P. G.; DO, D. D. Adsorption and desorption of gaseous sorbates on a bidispersed particle with Freundlich isotherm. I. Theoretical analysis. **Gas Separation & Purification**, v. 3, p. 193-200, 1989.

HARVEY, Richard A.; CHAMPE, Pamela C.; FISHER, Bruce D. **Microbiologia ilustrada**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2008. 436 p.

HÄNNINEN, K. et al. Mechanistic evaluation of factors affecting compound loading into ion-exchange fibers. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 31, p. 306-317, 2007.

HERNANDEZ-LAUZARDO, A. N. et al. Antifungal effects of chitosan with different molecular weights on *in vitro* development of *Rhizopus stolonifer*. **Vuill. Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 541-547, 2008.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HUA, W.; BENNETT, E. R.; LETCHER, R. J. Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry. **Environment International**, v. 31, p. 621-630, 2005.

JAMES, M. O. et al. Triclosan is a potent inhibitor of estradiol and estrone sulfonation in sheep placenta. **Environment International**, v. 26, p. 942-949, 2010.

JIS Z 2801:2000 – Japanese Standards Association. **Antimicrobial products** – Test for antimicrobial activity and efficacy. Minister of International Trade and Industry, December 20th, 2000.

KONG, Ming et al. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 144, p. 51-63, 2010.

LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances**. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Band, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LEBOEUF, V. et al. Potassium ionic exchange in glasses for mechanical property improvement. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 377, p. 60-65, 2013.

LECOMPTE, T. et al. Cement-based mixes: Shearing properties and pore pressure. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 139-147, 2012.

LEE, Sang-Bae et al. Silver ion-exchanged sodium titanate and resulting effect on antibacterial efficacy. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. S172-S176, 2010.

LI, Q.; CHEN, S. L.; JIANG, W. C. Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 412-416, 2006.

LIU, Yu; LIU, Ya-Juan. Review – Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

LOW, M. J. D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chem. Rev.**, v. 60, p. 267-312, 1960.

MALACHOVÁ, K. et al. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 642-645, 2011.

MENDES, E. et al. Application of the atomic absorption technical to available the concentration of silver ions incorporated in glass matrix by ionic exchange process. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 873-878, 2010.

MENDES, E. et al. The influence of particle size and AgNO₃ concentration in the ionic exchange process on the fungicidal action of antimicrobial glass. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 1518-1523, 2012.

MONTEIRO, D. R. et al. The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 34, p. 103-110, 2009.

MUKHERJEE, S. G. et al. Comparative *in vitro* cytotoxicity study of silver nanoparticle on two mammalian cell lines. **Toxicology in Vitro**, v. 26, p. 238-251, 2012.

NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. 3 ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003. 684 p.

NIBOU, D. et al. Elaboration and characterization of solid materials of types zeolite NaA and faujasite NaY exchanged by zinc metallic ions Zn^{2+} . **Physics Procedia**, v. 2, p. 1433-1440, 2009.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 419-429, 2013.

OCHOA-HERRERA, V. et al. Toxicity of copper(II) ions to microorganisms in biological wastewater treatment systems. **Science of the Total Environment**, v. 412-413, p. 380-385, 2011.

OLIVEIRA, Léa Mariza de (Ed.). **Requisitos de proteção de produtos em embalagens plásticas rígidas**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem, 2006. 327 p.

ORITO, Y. et al. *Bacillus amyloliquefaciens* phage endolysin can enhance permeability of *Pseudomonas aeruginosa* outer membrane and induce cell lysis. **Appl. Microbiol. Biotechnol**, v. 65, 105-109, 2004.

ÖZDEMİR, G.; YAPAR, S. Adsorption and desorption behavior of copper ions on Na-montmorillonite: Effect of rhamnolipids and pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1307-1313, 2009.

PARK, S. H. et al. Loading of gold nanoparticles inside the DPPC bilayers of liposome and their effects on membrane fluidities. **Colloids and Surfaces Biointerfaces**, v. 48, p. 112-118, 2006.

PERRY, Robert H.; CHILTON, Cecil H. **Manual de engenharia química**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.

QUINTAVALLA, S.; VICINI, L. Antimicrobial food packaging in meat industry. **Meat Science**, v. 62, p. 373-380, 2002.

- RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000. 242 p.
- RANGABHASHIYAM, S. et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 398-414, 2014.
- REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **J. Phys. Chem**, v. 63, p. 1024, 1959.
- RIOS, Alessandra C. et al. Alternatives to overcoming bacterial resistances: State-of-the-art. **Microbiological Research**, v. 191, p. 51-80, 2016.
- RUPARELIA, J. P. et al. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. **Acta Biomaterialia**, v. 4, p. 707-716, 2008.
- SAMUEL, U.; GUGGENBICHLER, J. P. Prevention of catheter-related infections: the potential of a new nano-silver impregnated catheter. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 23, p. 75-78, 2004.
- SANTOS, M. F. et al. Application of glass particles doped by Zn⁺² as an antimicrobial and atoxic compound in LLDPE and HDPE. **Materials Science and Engineering C**, v. 39, p. 403-410, 2014.
- SECINTI, K. D. et al. Antibacterial effects of electrically activated vertebral implants. **Journal of Clinical Neuroscience**, v. 15, p. 434-439, 2008.
- SEO, M. et al. Antimicrobial peptides for therapeutic applications: a review. **Molecules**, v. 17, p. 12276-12286, 2012.
- SHEK, T. H. et al. Kinetics of Zinc Ions Removal from Effluents Using Ion Exchange Resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 63-70, 2009.
- SILVA, Carlos Henrique Pessôa de Menezes e, **Bacteriologia: um texto ilustrado**. Teresópolis, RJ: Eventos, 1999. 531 p.

SILVA, Juliana da; ERDTMANN, Bernardo; HENRIQUES, João A. P. **Genética toxicológica**. Porto Alegre: Alcance, 2003. 422 p.

SKURNIK, M.; STRAUCH, E. Phage therapy: facts and fiction. **Int. J. Med. Microbiol**, v. 296, p. 5-14, 2006.

SODAYE, S.; AGARWAL, C.; GOSWAMI, A. Study on multicomponent diffusion of ions in poly(perfluorosulfonated) ion-exchange membrane using radiotracers. **Journal of Membrane Science**, v. 314, p. 221-225, 2008.

STEPHENSON, M. J.; DRYFE, R. A. W. Electrochemically controlled ion exchange: Copper ion exchange with sodium zeolite Y. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 1182-1188, 2007.

STOBIE, N. et al. Prevention of Staphylococcus epidermidis biofilm formation using a low temperature processed silver-doped phenyltriethoxysilane sol-gel coating. **Biomaterials**, v. 29, p. 963-969, 2008.

SUGIYAMA, S. et al. Sorption and ion-exchange properties of barium hydroxyapatite with divalent cations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 169, p. 17-26, 2000.

TAMURA, I. et al. Triclosan, an antibacterial agent, increases intracellular Zn²⁺ concentration in rat thymocytes: its relation to oxidative stress. **Chemosphere**, v. 86, p. 70-75, 2012.

TIEN, D. et al. Identification and quantification of ionic silver from colloidal silver prepared by electric spark discharge system and its antimicrobial potency study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, p. 298-302, 2008.

TOM-PETERSEN, A.; HOSBOND, C.; NYBROE, O. Identification of copper-induced genes in *Pseudomonas fluorescens* and use of a reporter strain to monitor bioavailable copper in soil. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 38, p. 59-67, 2001.

TOP, A.; ÜLKÜ, S. Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 13-19, 2004.

TORTORA, Gerard J.; FUNKE, Berdell R.; CASE, Christine L. **Microbiologia**. 8. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. 894 p.

TRABULSI, L. R. et al. **Microbiologia**. 3. ed São Paulo: Atheneu, 1999. 586 p.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Boston: Academic Press, 1994. 570 p.

VUORIO, M. et al. Ion-exchange fibers and drugs: a transient study. **Journal of Controlled Release**, v. 91, p. 439-448, 2003.

WERKEMA, Maria Cristina Catarino; AGUIAR, Silvio. **Planejamento e análise de experimentos**: como identificar e avaliar as principais variáveis influentes em um processo. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1996. 294 p.

WILLIAMS, L. B. et al. Killer clays! Natural antibacterial clay minerals. **Mineral Society Bulletin**, v. 139, p. 3-8, 2004.

WOINARSKI, A. Z. et al. The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica. **Cold Regions Science and Technology**, v. 37, p. 159-168, 2003.

WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; JUANG, Ruey-Shin. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.

YANO, T. et al. Ionic conduction and dielectric relaxation in Ag⁺/Na⁺ ion-exchanged aluminosilicate glasses: mixed mobile ion effect and KWW relaxation. **Solid State Ionics**, v. 150, p. 281- 290, 2002.

ZHANG, Y. et al. Facile preparation and characterization of highly antimicrobial colloid Ag or Au nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, p. 371-376, 2008.

ZHANG, E. et al. A new antibacterial titanium-copper sintered alloy: preparation and antibacterial property. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 4280-4287, 2013.

ANEXO A – Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. MENDES, E., OLIVEIRA, C.M., TACHINSKI, C.G., FERNANDES, M.P., PILETTI, Raquel, RIELLA, Humberto Gracher, FIORI, Márcio A.

Antibacterial and Antifungal Glass with High Biocide Performance: Increased Antimicrobial Efficiency by Acid Activation. *Materials Science Forum (Online)*. , v.727-728, p. 1125 - 1130, 2012.

2. MENDES, E., PILETTI, R., BARICHELLO, T., OLIVEIRA, C.M., KNISS, C.T., ANGIOLETTO, E., RIELLA, H.G., FIORI, M.A.

The influence of particle size and AgNO₃ concentration in the ionic exchange process on the fungicidal action of antimicrobial glass. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems (Print)*. , v.32, p. 1518 - 1523, 2012.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. RISS, H., MENDES, E., PILETTI, R., RIELLA, H. G., FIORI, M. A. HIGH PERFORMANCE BIOCIDAL GLASS: COMPARING THE ANTIMICROBIAL POTENTIAL OBTAINED FROM THE USE OF DIFFERENT IONIC SPECIES IN THE GLASS In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2014, Cuiabá, p. 1062 – 1067.

2. MENDES, E. CARRADORE, M. A., PILETTI, Raquel, RIELLA, Humberto Gracher, FIORI, Márcio A.

HIGH PERFORMANCE BIOCIDAL GLASS: COMPARING THE ANTIMICROBIAL POTENTIAL OBTAINED BY DIFFERENT IONIC EXCHANGE PROCEDURES. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2012, Joinville - SC. Disponível em: < <http://www.metallum.com.br/20cbecimat/>>. 101-002.

3. MENDES, E. CARRADORE, M. A., OLIVEIRA, C.M., PILETTI, Raquel, RIELLA, Humberto Gracher, FIORI, Márcio A.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF BACTERICIDE AND FUNGICIDE GLASS CONTAINING IONIC ZINC SPECIMENS FOR USE AS ANTIMICROBIAL ADITIVE. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2012, Joinville - SC. Disponível em: < <http://www.metallum.com.br/20cbecimat/>>. 101-003.

4. MENDES, E., OLIVEIRA, C. M., TACHINSKI, C. G., FERNANDES, M. P., PILETTI, R., RIELLA, H. G., FIORI, M. A. ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL GLASS WITH HIGH BIOCIDES PERFORMANCE: INCREASED ANTIMICROBIAL EFFICIENCY BY ACID ACTIVATION In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology - PTECH 2011, 2011, Florianópolis, p. 1560 – 1565.

ANEXO B – Participação em Eventos

1. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **VI Semana de Ciência & Tecnologia - UNESCO, 2015.** (Congresso)
BENEFÍCIOS DO EXERCÍCIO FÍSICO NO CONTROLE DO TABAGISMO.
2. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **VI Semana de Ciência & Tecnologia - UNESCO, 2015.** (Congresso)
MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÍONS ZINCO POR MICROPARTÍCULAS DE VIDRO.
3. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **VI Semana de Ciência & Tecnologia - UNESCO, 2015.** (Congresso)
VIDRO BIOCIDA DOPADO COM PRATA ATRAVÉS DE DIFERENTES PROCESSOS DE TROCA IÔNICA.
4. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **V Semana de Ciência & Tecnologia - UNESCO, 2014.** (Congresso)
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS BACTERICIDAS E FUNGICIDAS CONTENDO ESPÉCIES DE Zn^{2+} PARA APLICAÇÃO COMO ADITIVO ANTIMICROBIANO.
5. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **V Semana de Ciência & Tecnologia - UNESCO, 2014.** (Congresso)
ESTADO DA ARTE DOS MATERIAIS UTILIZADOS NO DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS.
6. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2014.** (Congresso)
HIGH PERFORMANCE BIOCIDAL GLASS: COMPARING THE ANTIMICROBIAL POTENTIAL OBTAINED FROM THE USE OF DIFFERENT IONIC SPECIES IN THE GLASS.
7. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **IV Semana de Ciência & Tecnologia - UNESCO, 2013.** (Congresso)
AVALIAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO DESEMPENHO ANTIMICROBIANO DE ADITIVOS VÍTREOS CATIONICOS DE Ag^+ , Zn^{2+} E Cu^{2+} EMPREGADOS EM FILMES DE POLIETILENO.

8. Apresentação de Poster / Painel no(a) **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**, 2012. (Congresso)
DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF BACTERICIDE AND FUNGICIDE GLASS CONTAINING IONIC ZINC SPECIMENS FOR USE AS ANTIMICROBIAL ADITIVE.
9. Apresentação de Poster / Painel no(a) **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**, 2012. (Congresso)
HIGH PERFORMANCE BIOCIDAL GLASS: COMPARING THE ANTIMICROBIAL POTENTIAL OBTAINED BY DIFFERENT IONIC EXCHANGE PROCEDURES.
10. Apresentação de Poster / Painel no(a) **Eighth International Latin-American Conference on Powder Tecnology - PTECH**, 2011. (Congresso)
ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL GLASS WITH HIGH BIOCIDAL PERFORMANCE: INCREASED ANTIMICROBIAL EFFICIENCY BY ACID ACTIVATION.
11. Apresentação de Poster / Painel no(a) **II Semana de Ciência & Tecnologia - UNESC**, 2011. (Congresso)
VIDRO BACTERICIDA E FUNGÍCIDO DE ALTO DESEMPENHO BIOCIDAL: AUMENTO DA EFICIÊNCIA ANTIMICROBIANA VIA ATIVAÇÃO ÁCIDA.