

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAS PARA ENGENHARIA**

**ELETROSSÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM SÍLICA COMO
AGENTE ANTIMICROBIANO EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA DE SILICONE.**

LÍVIA CECÍLIA DOS PASSOS ARAÚJO

ITAJUBÁ, 03 DE FEVEREIRO DE 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAS PARA ENGENHARIA**

Livia Cecília dos Passos Araújo

Eletrossíntese de nanopartículas de prata em sílica como agente antimicrobiano em composições de borracha de silicone.

Dissertação aprovada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Não Metais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Elena Leyva Gonzalez

Coorientador: Prof. Dr. Estácio Tavares Wanderley Neto

Fevereiro de 2017

Itajubá – MG

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAS PARA ENGENHARIA**

Livia Cecília dos Passos Araújo

Eletrossíntese de nanopartículas de prata em sílica como agente antimicrobiano em composições de borracha de silicone.

Dissertação aprovada por banca examinadora em 03 de fevereiro de 2017, conferindo ao autor o título de Mestre em Ciência em Materiais para Engenharia.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a Maria Elena Leyva Gonzalez, Unifei (Orientadora)

Prof. Dr. Estácio Tavares Wanderley Neto (Coorientador)

Prof. Dr. Credson de Salles, Unifei

Prof^a. Dr^a Marcia Gomes de Oliveira, INT

Fevereiro de 2017

Itajubá – MG

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a minha mãe Cecília, ao meu pai Luiz e ao meu irmão Luiz Gustavo por todo amor, apoio e carinho incondicionais. Agradeço também, a todos meus familiares e amigos que estão sempre na torcida.

Agradeço ao meu noivo Alexandre, por toda ajuda durante esses anos, por todo incentivo, amor e companheirismo.

Agradeço pela contribuição de cada professor que passou por minha vida. Professores de ensino fundamental, médio e os acadêmicos, cada um de vocês contribuiu passo a passo até a chegada desta conquista! Em especial agradeço a minha orientadora, professora Maria Elena, por toda sabedoria, humildade e carinho que tem por mim.

Em memória agradeço ao professor Manuel Martinez, que foi o precursor desse trabalho e a todos do Laboratório de Alta Tensão da UNIFEI.

Agradeço a Deus por abençoar meu caminho e por me dar forças a cada dia para seguir em frente.

A CAPES pelo apoio financeiro ao longo deste curso.

**“Não está na natureza das coisas que o homem realize um descobrimento súbito e inesperado; a ciência avança passo a passo e cada homem depende do trabalho de seus predecessores”
RUTHERFORD, Ernest.**

SUMARIO

ÍNDICE DE TABELAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
INDICE DE EQUAÇÕES.....	XI
ÍNDICE DE ABREVIações E SIMBOLOS.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 SILICONES	2
2.2 POLI(DIMETILSILOXANO) – PDMS	3
2.2.1 PROPRIEDADES DO PDMS.....	3
2.2.2. SÍLICA: MATERIAL DE REFORÇO.....	4
2.2.3 VANTAGENS DO PDMS PARA ISOLADORES DE ALTA TENSÃO.....	5
2.3 ISOLADORES DE ALTA TENSÃO	6
2.4 DEGRADAÇÃO DAS BORRACHAS DE SILICONE	8
2.5 HIDROFOBICIDADE - ÂNGULO DE CONTATO	9
2.6 NANOPARTÍCULAS DE PRATA	11
2.6.1. NANOPARTÍCULAS DE PRATA (NPAg)	11
2.6.2. BANDA DE RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE – UV-VIS	12
2.6.3. AÇÃO ANTIMICROBIANA DAS NPAg	14
2.6 BIOFILMES EM ISOLADORES POLIMÉRICOS.....	14
2.7 DANOS CAUSADOS POR BIOFILMES.....	15
2.7.1 INCRUSTAÇÃO.....	16

2.7.2	DEGRADAÇÃO DE COMPONENTES DE LIXIVIAÇÃO	16
2.7.3	HIDRATAÇÃO E PENETRAÇÃO	16
2.8	PREVENÇÃO DE BIOFILMES.....	17
2.9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	17
3.	OBJETIVOS	19
3.1	OBJETIVO GERAL	19
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1	MATERIAIS.....	20
4.1.1	EQUIPAMENTOS	20
4.2	MÉTODOS.....	21
4.2.1	ELETROSSÍNTESE DO COMPÓSITO DE NPAg-SiO ₂	21
4.2.2	INCORPORAÇÃO DO COMPÓSITO NA BORRACHA DE SILICONE	22
4.2.3	PROCESSO DE CURA	23
4.2.4	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL	23
4.2.5	ÂNGULO DE CONTATO – GRAU DE HIDROFOBICIDADE	24
4.2.6	PROCEDIMENTO PARA OS TESTES MICROBIOLÓGICOS	24
4.2.7	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	26
4.2.8	CARACTERIZAÇÃO DA NPAg POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS	26
4.2.9	CARACTERIZAÇÃO DO TAMANHO DO COMPÓSITO NPAg-SiO ₂	27
4.2.10	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	27
4.2.11	CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA	27
4.2.12	CARACTERIZAÇÃO DO NPAg-SiO ₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X..	28
4.2.13	CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE SIRs POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	28

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NPAg-SiO ₂ POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS	30
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA NPAg-SiO ₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIO X	31
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA NPAg-SiO ₂ POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	33
5.4 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DA PARTICULA DO COMPÓSITO NPAg-SiO ₂	34
5.5 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DA SiO ₂ e NPAg-SiO ₂	36
5.6 CARACTERIZAÇÃO DA INCORPORAÇÃO NPAg-SiO ₂ na SIR	38
5.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL	41
5.8 GRAU DE HIDROFOBICIDADE	42
5.9 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE SIR/NPAg-SiO ₂ POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	43
5.10 CARACTERIZAÇÃO DAS SIR/NPAg-SiO ₂ POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	44
5.11 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES SIR/NPAg-SiO ₂ POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA).....	46
5.12 CARACTERIZAÇÃO DAS SIR/NPAg-SiO ₂ POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	48
5.13 TESTES MICROBIOLÓGICOS.....	54
6. CONCLUSÕES	57
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	59
8. REFERÊNCIAS	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valor médio do diâmetro das NPAg calculado pela equação de Scherrer	33
Tabela 2 - Teor de gel da SIR e as formulações SIR/NPAg-SiO ₂	41
Tabela 3 - Valores médios dos ângulos de contato para cada composição SIR/NPAg-SiO ₂	43
Tabela 4 - Valores de temperatura de fusão e temperatura de cristalização para as SIRs.	46
Tabela 5 - Valores de entalpia de fusão e cristalização para as SIRs.....	46
Tabela 6 - Valores de resistência ($R_{s(AC)}$) para o compósito NPAg-SiO ₂ e as composições SIR/ NPAg-SiO ₂	51
Tabela 7 - Valores de capacitância e constante dielétrica a altas frequências (0,1MHz) para cada composição SIR/ NPAg-SiO ₂	54
Tabela 8 - Tamanho dos halos inibitórios formados pelas concentrações de NPAg-SiO ₂	55
Tabela 9 - Tamanho dos halos inibitórios formados pelas concentrações de SIR/NPAg-SiO ₂	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos silícones.	2
Figura 2 - Estrutura química do PDMS.....	3
Figura 3 - Modelo esquemático da cadeia do PDMS.	3
Figura 4 - Estrutura de um silanol.	5
Figura 5 - a) Esquema do interior de um isolador, b) Isolador polimérico.	7
Figura 6 - Ângulo de contato.	10
Figura 7 - Diferentes ângulos de contato.	11
Figura 8 - Oscilação coletiva e coerente dos elétrons na nuvem eletrônica em uma nanopartícula metálica esférica.....	13
Figura 9 - a) Correlação entre comprimento de onda do pico e formato da partícula, b) Correlação entre tamanho da partícula comprimento de onda do pico SPR.	13
Figura 10 - Danos causados por um biofilme.....	15
Figura 11 - Eletrossíntese de NPAg-SiO ₂	22
Figura 12 - Compósito NPAg-SiO ₂	22
Figura 13 - Amostras de SIR/ NPAg-SiO ₂ curadas.....	23
Figura 14 - Determinação do ângulo de contato.	24
Figura 15 - Isoladores de alta tensão com biofilme.....	25
Figura 16 - Obtenção da suspensão de esporos.....	25
Figura 17 - Sistema de célula utilizada na medida de impedância.....	29
Figura 18 - UV-vis para dispersão aquosa do compósito NPAg-SiO ₂	30
Figura 19 - Difratoograma de Raio - X da SiO ₂	31
Figura 20 - Difratoograma de Raios - X da NPAg-SiO ₂	32
Figura 21 - Largura na metade da altura do pico de difração de maior intensidade..	33
Figura 22 - FTIR-ATR comparativo SiO ₂ e SiO ₂ /NPAg.....	34
Figura 23 - Determinação do tamanho de partícula da SiO ₂	35
Figura 24 - Determinação do tamanho do compósito NPAg-SiO ₂	35
Figura 25 - (a) Caracterização da SiO ₂ por MEV. (b) Caracterização da SiO ₂ por MEV-EDS.....	36
Figura 26 - Análise qualitativa da SiO ₂ por MEV-EDS.....	37
Figura 27 - (a) Caracterização NPAg-SiO ₂ por MEV ; (b) Caracterização NPAg-SiO ₂ por MEV-EDS.....	37

Figura 28 - Análise qualitativa da NPAg-SiO ₂ por MEV-EDS	38
Figura 29 - (a) Caracterização da SIR pura por MEV ; (b) Caracterização da SIR pura por MEV-EDS.....	39
Figura 30 - Análise qualitativa da SIR Pura.....	39
Figura 31 - (a) Caracterização da SIR/NPAg-SiO ₂ 0,1% por MEV; (b) Caracterização da SIR/NPAg-SiO ₂ 0,1% por MEV-EDS.....	40
Figura 32 - (a) Caracterização da SIR/NPAg-SiO ₂ 0,2% por MEV; (b) Caracterização da SIR/NPAg-SiO ₂ 0,2% por MEV-EDS.....	40
Figura 33 - (a) Caracterização da SIR/NPAg-SiO ₂ 0,3% por MEV-EDS; (b) Caracterização da SIR/NPAg-SiO ₂ 0,3% por MEV-EDS.....	41
Figura 34 – Análise da distribuição de prata na SIR em cada composição: (a) SIR/NPAg-SiO ₂ 0,1% (b) SIR/NPAg-SiO ₂ 0,2% (c) SIR/NPAg-SiO ₂ 0,3%	41
Figura 35 - Imagem do ângulo de contato para cada composição.....	43
Figura 36 - Espectro de IV comparativo entre SIR/NPAg-SiO ₂ e SIR pura	44
Figura 37 - Caracterização por DSC das composições das SIR/NPAg-SiO ₂	45
Figura 38 - Caracterização por TGA das amostras de SIR/NPAg-SiO ₂ curadas.....	47
Figura 39 - Caracterização por TGA das amostras de SIR/NPAg-SiO ₂ sem cura.....	48
Figura 40 - Espectro de Impedância do compósito, SIR puro e composições de SIR/NPAg-SiO ₂	49
Figura 41 - Esquema do circuito RC utilizado no ajuste dos diagramas de Nyquist. R _s é a resistência a transferência de carga por difusão. R _{tc} é a resistência à transferência de carga nas interfaces e C é a capacitância nas interfaces.....	50
Figura 42 - Distribuição espectral real da parte impedância para o compósito NPAg-SiO ₂ e as composições SIR/NPAg-SiO ₂	51
Figura 43 - Distribuição espectral da capacitância corrigida medida para as composições SIR/NPAg-SiO ₂	52
Figura 44 - Gráfico comparativo entre halos inibitórios de NPAg-SiO ₂ e SIR/NPAg-SiO ₂	56

INDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Cálculo do ângulo de contato.....	10
Equação 2 - Lei de Faraday	21
Equação 3 - Cálculo do teor de gel	24
Equação 4 - Cálculo da Impedância.....	29
Equação 5 - Equação de Scherrer	32
Equação 6 - Cálculo da capacitância corrigida do material.....	52
Equação 7 - Cálculo da constante dielétrica	53

ÍNDICE DE ABREVIações E SIMBOLOS

Ag – Prata

Ag⁺ - Íons prata

AgNO₃ – Nitrato de prata

ATH – Alumina trihidratada

ATR – Refletância total atenuada

DNA – Ácido Desoxirribonucléico.

DRX – Difração de Raio - X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial (Differential scanning calorimetry).

EPDM – Etileno-propileno-dieno

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier.

MEV-EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura com energia dispersiva.

m_o = Massa inicial de SIR

m_s = Massa final de SIR

NPAg – Nanopartículas de prata

NPAg- SiO₂ – Compósito formado por nanopartículas de prata em sílica

NPM – Nanopartícula metálica

°C – Graus Celsius.

PDMS – poli(dimetil)siloxano

pH – Potencial Hidrogeniônico.

SiO₂ – Sílica

SIR – Borracha de silicone

SIR/NPAg-SiO₂ – Borracha de silicone com compósito incorporado

SPR – Banda de ressonância de plasmon de superfície

TGA – Termogravimétrica.

R_{tc} – Resistência a transferência de carga nas interfaces

R_s – Resistência a transferência de carga por difusão

UV-Vis – Ultravioleta e visível.

γ_{lv} = energia de superfície presente na interface líquido-vapor.

γ_{sl} = energia de superfície na interface sólido-líquido.

γ_{sv} = energia de superfície na interface sólido-vapor.

RESUMO

A borracha de silicone (SIR) usada em isoladores na transmissão de energia elétrica está exposta à poluição. A fim de evitar a degradação da borracha de silicone pela ação dos fungos, foi preparado um compósito com potencial ação antimicrobiana e antifúngica baseado em micropartículas de sílica (SiO_2) revestido com nanopartículas de prata (NPAg). O compósito NPAg- SiO_2 foi preparado por síntese eletroquímica a partir da eletrólise do nitrato de prata (AgNO_3) em dispersão aquosa de sílica (SiO_2). O compósito NPAg- SiO_2 50/50 m/m foi incorporado na borracha de silicone misturando fisicamente à temperatura ambiente nas composições 0,1; 0,2; 0,3% em peso. A espectroscopia UV-vis mostrou, a partir da banda de ressonância de Plasmon de superfície (RPS), a formação de NPAg. A análise de difração de Raios X (DRX) confirmou a presença de NPAg na sílica. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostrou a presença de NPAg na superfície da sílica. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do compósito NPAg- SiO_2 não mostrou mudanças nas bandas de vibração características da sílica. As composições de borracha de silicone contendo o compósito (SIR/NPAg- SiO_2) e vulcanizadas foram caracterizadas pelo teor de gel, ângulo de contato, FTIR, MEV, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e, análise microbiológica. O teor de gel mostrou que o compósito não interfere no processo de vulcanização da SIR. O estudo do ângulo de contato mostra um aumento na hidrofobicidade da SIR após a incorporação do compósito. O MEV mostra uma distribuição homogênea do compósito na matriz SIR. A análise de TGA mostra que nas amostras curadas o compósito não altera o perfil de degradação da SIR. O DSC mostrou que o compósito influencia o processo de cristalização da SIR. O estudo EIE mostrou que a constante dielétrica do compósito aumenta em comparação à sílica e, quando incorporado na SIR se observa um aumento na constante dielétrica das composições SIR/NPAg- SiO_2 . A análise de inibição fúngica mostrou a eficácia do compósito NPAg- SiO_2 contra a presença de fungos (típicos de regiões tropicais, presentes em isoladores das redes elétricas no Brasil).

ABSTRACT

Silicone rubber (SIR) used on insulators in transmission electrical energy is exposed to pollution. In order to avoid the degradation by fungi of the silicone rubber, it was prepared a composite with potential antimicrobial and antifungal action based on silica microparticles (SiO_2) coated with silver nanoparticles (NPAg). The NPAg- SiO_2 composite was prepared by electrochemical synthesis from the silver nitrate (AgNO_3) electrolysis in aqueous silica dispersion (SiO_2). The NPAg- SiO_2 composite 50/50 wt/wt was incorporated to silicone rubber by physically mixing at room temperature in the compositions 0.1; 0.2; 0.3% by weight. The Surface Plasmon Resonance Band (RPS) was observed by UV-vis spectroscopy displaying the formation of NPAg. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the presence of NPAg on silica. The Scanning Electron Microscopy (SEM) showed the presence of NPAg on silica surface. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of NPAg- SiO_2 composite did not showed changes in the silica characteristic vibration bands. The silicone rubber compositions containing the composite (SIR/NPAg- SiO_2) and vulcanized were characterized by gel content, contact angle, FTIR, SEM, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and microbiological analysis. The gel content showed that the composite does not affect the SIR vulcanization process. The study of the contact angle shows an increase in the hydrophobicity of the SIR after incorporation of the composite. The SEM shows a homogeneous distribution of the composite in the SIR matrix. The TGA analysis shows that in the cured samples the composite does not change the degradation profile of the SIR. The DSC showed that the composite influences the crystallization process of SIR. The EIS study showed that the dielectric constant of the composite increases with respect to silica and, when incorporated in the SIR, it can be observed an increase in the dielectric constant of the SIR/NPAg- SiO_2 compositions. The fungal inhibition analysis showed the effectiveness of the NPAg- SiO_2 composite against the presence of fungi (typical of tropical regions, present in insulators of the electrical networks of Brazil).

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Patente

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201602500, título: "ISOLADORES POLIMÉRICOS DE POTÊNCIA COM SUPERFÍCIE DE CONTATO ANTIMICROBIANA", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 27/10/2016. Instituição financiadora: Universidade Federal de Itajubá. Autores: ARAUJO, L. C. P.; LEYVA, M. E. ; QUEIROZ, A. A. A. ; WANDERLEY NETO, E. T. ; FERREIRA, B. S. ; MARQUES, P. S. .

Apresentados

XV Brazilian MRS Meeting, Campinas – SP, 2016. ELECTROSYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES ON SILICA MICROPARTICLES TO INHIBIT BIOFILM IN SILICONE RUBBER. Lívia Cecilia dos Passos Araújo; Maria Elena Leyva; Estácio Tavares Wanderley Neto; Paulo Sérgio Marques.

22º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal – RN, 2016. ANTIMICROBIANO BASEADO EM SiO_2 -NPSAg PARA EVITAR FORMAÇÃO DE BIOFILMES EM BORRACHAS DE SILICONE. Lívia Cecilia dos Passos Araújo; Maria Elena Leyva; Estácio Tavares Wanderley Neto; Paulo Sérgio Marques.

1. INTRODUÇÃO

Borrachas de silicone (SIR) são utilizadas em isoladores poliméricos nas redes de transmissão e distribuição de energia elétrica. O desempenho dos isoladores poliméricos na rede elétrica depende da combinação de diferentes fatores, tais como: o ambiente, o tipo de material e as condições de operação da rede elétrica. Esses fatores, de acordo com a sua natureza, podem ser classificados em elétricos, mecânicos, químicos, térmicos e biológicos. A radiação ultravioleta e a absorção de água também contribuem para o envelhecimento dos materiais expostos às intempéries. Um dos fatores ambientais que mais afetam a degradação destes materiais é o biológico, pelo ataque de agentes microbiológicos, formando biofilmes na superfície dos isoladores. Quando a superfície hidrofóbica de um isolador de borracha de silicone é recoberta por um biofilme hidrofílico, há uma redução da hidrofobicidade da superfície do material, alterando assim, as propriedades elétricas do isolador. [PALSULE, A.S., *et al*, 2008; HILLBORG, H.; GEDDE, U.W, 1999; REYNDERS, J.P., *et al*, 1999.]

As nanopartículas de prata (NPAg) estão sendo muito utilizadas como um potente agente antimicrobiano, já que possui uma extensa faixa de ação contra micro-organismos, como por exemplo, fungos, bactérias e vírus. As NPAg agem diretamente na membrana celular dos micro-organismos. O mecanismo de ação antimicrobiana proposta na literatura se fundamenta na afinidade da NPAg com o grupo tiol (-SH) e interação com o ácido desoxirribonucleico (DNA), danificando assim, DNA, proteínas e a membrana plasmática do micro-organismo, impedindo sua replicação. [BERNI NETO, E. A, *et al.*, 2008].

Portanto, o objetivo desta dissertação de mestrado é desenvolver e caracterizar um compósito com atividade antimicrobiana, baseado em micropartículas de sílica recobertas por nanopartículas de prata (NPAg-SiO₂), para ser incorporado como aditivo antimicrobiano em SIR e, estudar o efeito de diferentes concentrações nas propriedades físico-químicas e microbiológicas das formulações SIR/NPAg-SiO₂.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SILICONES

Os silicones são polímeros heterogêneos que apresentam cadeia principal alternada entre átomos de silício e oxigênio, chamado de esqueleto inorgânico silício-oxigênio ou siloxano, (-Si-O-Si-O-Si-O-). Ao átomo de silício pode-se ligar um ou dois grupos orgânicos, como por exemplo, metil e etil. A fórmula química geral é $[R_2SiO]_n$, sendo R uma ramificação orgânica. [MANO & MENDES, 1999].

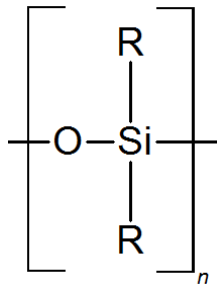


Figura 1 - Estrutura química dos silicones.

Os silicones possuem uma vida útil de, no mínimo, 10 anos. Essa longevidade se dá por serem quimicamente inertes e também, altamente resistentes à degradação por intemperismo, exposição à radiação ultravioleta e resistência a calor. [LAI, *et al.*, 2005].

Os diferentes tipos de silicones se dão pela diferença na síntese destes como, a variedade de composições e propriedades do comprimento da cadeia principal, das ligações entre cadeias e do tipo dos grupos laterais. Por isso, apresentam uma textura que varia do estado líquido (fluido) para a de gel ou de elastômero (borracha sintética) ou de resina (plástico duro). Podem-se produzir diferentes produtos a base de silicone, variando o número de meros da cadeia polimérica e do grau de reticulação. Sendo assim, há uma vasta aplicabilidade para os silicones. Os elastômeros, por exemplo, podem ser usados como selantes, adesivos, isolante elétrico, material de moldagem e revestimentos [CALLISTER JR., 2002].

2.2 POLI(DIMETILSILOXANO) – PDMS

O poli(dimetilsiloxano), PDMS, é um tipo de silicone que possui uma cadeia linear de átomos de silício e oxigênio alternados e radicais metil (CH₃) ligados aos átomos de silício. O PDMS possui algumas características interessantes, como alta estabilidade térmica e oxidativa, baixa reatividade biológica e química. [ZHANG, X., *et al*, 2009].

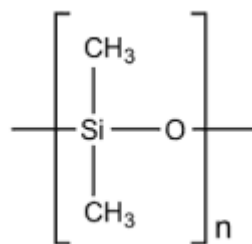


Figura 2 - Estrutura química do PDMS.

2.2.1 PROPRIEDADES DO PDMS

O PDMS apresenta entre 85% e 90% de cristalinidade, com uma estrutura cristalina de conformação helicoidal, [ALBOUY, 2000; SUNDARARAJAN, 2002] assim, devido a sua estrutura molecular helicoidal, os grupos metil não estão no mesmo plano que a cadeia siloxano. A parte interna das hélices é composta por unidades de siloxano (-Si-O-Si-O-) e a parte externa é composta de grupos metil, dando origem a moléculas de grande volume [KHORASANI, M. T., *et a*, 2004].

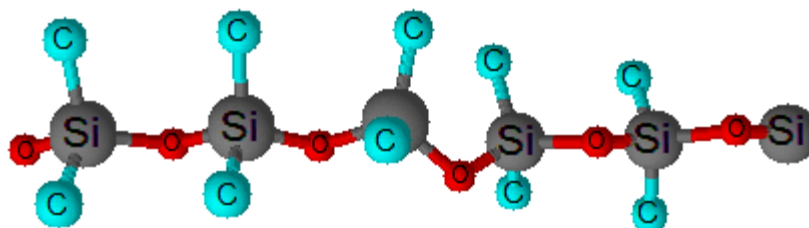


Figura 3 - Modelo esquemático da cadeia do PDMS.

O PDMS é líquido à temperatura ambiente e a alta massa molar mostra um comportamento viscoelástico. Portanto, quando sólido e antes de reticular é

classificado como um material termoplástico, possuindo uma baixa resistência mecânica. Essas características mudam com o processo de reticulação, classificando-os como elastômeros / borrachas, de alta resistência ao calor, de boa elasticidade e fisiologicamente inerte. Além dessas propriedades, é importante citar outras como: baixa resistência a substâncias ácidas e alcalinas, excelente propriedade dielétrica, resistência ao envelhecimento e superfície naturalmente hidrofóbica [LAI, *et al.*, 2005; BODAS & KHAN-MALEK, 2007; ZHAO & ZHANG, 2007].

O PDMS possui uma baixa energia livre de superfície, isso resulta em um material com uma excelente superfície hidrofóbica. [HILLBORG, H. AND GEDDE U. W., 1999]. A borracha de silicone possui um potencial de recuperação da sua hidrofobicidade após ser exposta a fatores de envelhecimento ambientais, como radiação ultravioleta, formação de biofilmes e entre outros. Muitos pesquisadores acreditam que essa recuperação ocorre devido ao baixo peso molecular do PDMS, indicando que fragmentos não reticulados poderiam migrar e cobrir a superfície degradada durante um curto período de tempo (de algumas horas a alguns dias), recuperando a hidrofobicidade da borracha de silicone. [ZHENG, F., 2013]. Outro fator que diminui a hidrofobicidade é a contaminação da superfície da borracha por agentes hidrofílicos, havendo também, uma migração de fragmentos de cadeia de baixa massa molar do interior do PDMS para a superfície, a fim de recuperar sua propriedade hidrofóbica novamente. [HILLBORG, H. AND GEDDE U. W., 1999].

A borracha de silicone possui módulo de elasticidade baixo, da ordem de 1 MPa e baixas propriedades mecânicas tais como, baixa resistência à tração [OSMAN, *et al.*, 2001; ; DEWIMILLE, *et al.*, 2005; ZHAO & ZHANG, 2007]. Dessa forma, há a necessidade de acrescentar agente de reforço a fim de obter um material com melhor desempenho mecânico. [OSMAN, *et al.*, 2001; DEWIMILLE, *et al.*, 2005].

2.2.2. SÍLICA: MATERIAL DE REFORÇO

Entre os materiais de reforço, a sílica é o mais utilizado, devido à melhoria das propriedades mecânicas sem prejuízo às propriedades ópticas. Entretanto, as partículas de sílica tendem a se agregar e a formar grandes aglomerados reduzindo

a energia de superfície total e resultando em um material não homogêneo. Por isso é de grande importância considerar a concentração do material ou carga de reforço, pois, com o aumento da quantidade incorporada do agente de carga, maior será a resistência do compósito, porém a dispersão das partículas de sílica no PDMS deve ser de forma homogênea. Assim uma boa dispersão da carga na matriz melhora o desempenho do material. Geralmente as partículas reforço ou de enchimento são adicionadas ao polímero antes da reação de reticulação. [OSMAN, *et al.*, 2001; DEMIR, *et al.*, 2005; DEWIMILLE, *et al.*, 2005].

A interação química entre a sílica (material de reforço) e a matriz de PDMS é obtida pela interação/ligação de hidrogênio com os átomos de oxigênio das cadeias poliméricas e as dos silanóis (SiH_3OH) presentes na superfície da sílica previamente modificada. [DEWIMILLE, *et al.*, 2005].

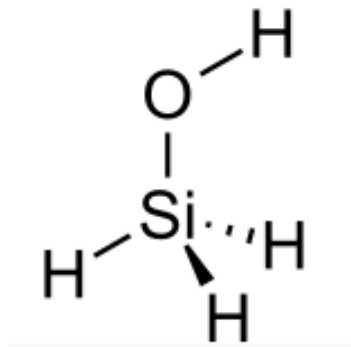


Figura 4 - Estrutura de um silanol.

Além da carga de reforço outros agentes são incorporados na formulação de borrachas de silicone, um dos mais importantes é a alumina tri-hidratada (ATH), utilizada como retardador de chamas para polímeros. A ATH em contato com o fogo, se decompõe, absorvendo o calor e auxiliando na redução da temperatura do material. [GORNINSKI, J. P.; TONET, K. G., 2016.]

2.2.3 VANTAGENS DO PDMS PARA ISOLADORES DE ALTA TENSÃO

As macromoléculas de PDMS possuem características responsáveis pelo ótimo desempenho destes materiais na aplicação em alta tensão. Essas características são: (a) natureza iônica da cadeia de siloxano, (b) a sua elevada

energia de ligação, (c) a sua flexibilidade, e (d) as baixas forças intermoleculares entre a cadeias das macromoleculas, que são dominadas pelas forças de dispersão de London, associadas aos grupos metil pendentes. Estas características concedem ao PDMS as propriedades listadas a baixo, tornando-o um material adequado para a produção de isoladores de alta tensão como [KIM, J., *et al.*, 1999]:

- 1) Baixa energia superficial.
- 2) Caracter hidrófobico.
- 3) Superfície não aderente (mas propensa a sujidade oleosa).
- 4) Insolúvel em água.
- 5) Componente polimérico de baixa massa molecular (MM).
- 6) Alta mobilidade superficial (fragmentos polimérico de baixa MM),
- 7) Baixa temperatura de transição vítrea.
- 8) Boas propriedades dielétricas.
- 9) Alta estabilidade térmica e oxidativa.
- 10) Excelente resistência às intempéries.
- 11) Baixa reatividade, toxicidade e combustibilidade.

Nesta lista, os termos alto e baixo referem-se à comparação com os polímeros de hidrocarbonetos.

2.3 ISOLADORES DE ALTA TENSÃO

Na década de 1940, surgiram os primeiros isoladores poliméricos, que foram fabricados a partir de isolantes orgânicos, para serem utilizados como isoladores elétricos de alta tensão. Mas somente em 1975, foi quando apareceram os primeiros isoladores comerciais para linhas de transmissão de energia elétrica e desde então aceitos no mundo todo. [SCHNEIDER, *et al.*, 1993].

Os isoladores poliméricos tornaram-se populares em aplicações de alta tensão, de modo que a quota desses isoladores aumentou rapidamente no mercado quando comparado com os isoladores tradicionais, que são os de porcelana ou vidro. A construção compósita de isoladores poliméricos tem como base, uma fibra de vidro reforçada com um bastão epóxido ou tubo coberto com um invólucro de

elastômero, que fornece propriedades atraentes como a redução do peso da peça quando comparado com os isoladores tradicionais. [S. M. GUBANSKI, *et al*, 2007].

Esse tipo de isolador consiste em uma estrutura de suporte mecânico recoberto por um isolante polimérico. Esse isolante deve resistir um condutor carregado e isolá-lo eletricamente, deve também, proteger o interior do isolador de algum efeito ambiental e diminuir correntes de fuga. [CHERNEY, E.A., 1996]. Como mostra a figura 5, o interior do isolador geralmente é composto por uma haste reforçada com fibra de vidro, que é ligada a duas extremidades de metal, por uma resina. O invólucro é de material polimérico, como EPDM ou PDMS. [SIMMONS, S., *et al.*, 1997].

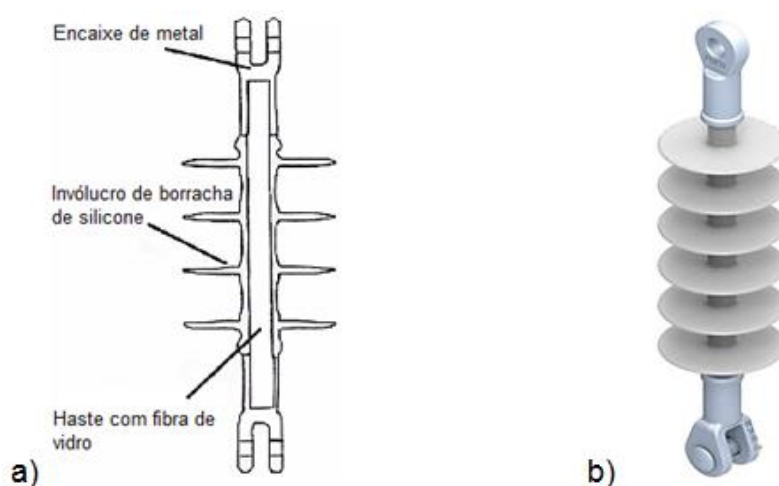


Figura 5 - a) Esquema do interior de um isolador, b) Isolador polimérico.

A utilização dos isoladores poliméricos reduziu a manutenção das linhas de transmissão, devido as suas vantagens em relação aos isoladores cerâmicos ou de vidros. Algumas de suas vantagens pertinentes são: a redução da corrosão dos materiais em áreas poluídas, o vandalismo (evitam a quebra do isolador por tiros e pedradas) e por serem leves e menores, os tornam fáceis de armazenar, transportar e instalar. [HACKAM, R., 1999; KIKUCHI, T., 1999].

Diferentes materiais poliméricos têm sido utilizados como isoladores para garantir uma boa proteção contra fatores ambientais externos. Entre os materiais, os baseados em PDMS e comumente chamados como borracha de silicone (SIR) parecem especialmente atraentes. Outros materiais usados são de borracha de monômero de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero de etileno-vinil-acetato e as chamadas borrachas de liga, mistura entre EPDM e silício. Isoladores feitos de SIR proporcionam propriedades hidrofóbicas de longo prazo, bem como a

capacidade de recuperar a hidrofobicidade, o que aumenta significativamente a fiabilidade de isoladores em áreas altamente contaminadas. [GUBANSKI, S. M, *et al*, 2007].

O invólucro de borracha de silicone é a melhor opção para tensões mais altas, pois melhora o desempenho e retarda o envelhecimento do equipamento. [SIMMONS, S., *et al.*, 1997]. Outra vantagem também, é a alternativa de se produzir isoladores com uma menor área de superfície e um caminho de fuga longo, isto melhora a função do isolador sob condições contaminadas e molhadas. [CHERNEY, 1996;].

2.4 DEGRADAÇÃO DAS BORRACHAS DE SILICONE

As SIRs, como já foi comentado, apresentam características que as tornam materiais adequados para aplicações de alta tensão. Porém, é comum a formação de descargas elétricas, devido ao campo elétrico gerado na borda dos isoladores ou em torno de gotículas de água presente na superfície da SIR. [PHILLIPS, A.J., *et al*, 1999]. Por conta dessas descargas elétricas, há uma perda temporária de hidrofobicidade da SIR, podendo assim, ocorrer a decomposição do material polimérico, prejudicando o desenvolvimento do isolador. [GUBANSKI, S.M. AND VLASTOS, A.E., 1990; LOPES, I.J.S., *et al*, 2002; HILLBORG, H. AND GEDDE, U.W., 1998].

Os silicones apresentam excelente resistência ao intemperismo, porém fatores climáticos como ventos, chuvas, temperatura, radiação ultravioleta, micro-organismos, contribuem para a degradação dos mesmos. [HILLBORG, H. AND GEDDE, U.W, 1999; REYNDERS, J.P. *et al.*, 1999; HACKAM, R, 1999; YOSHIMURA, N. *et a.l*, 1999]. A SIR quando exposta a prolongadas exposições a radiação ultravioleta (UV) da luz solar, pode sofrer reações de reticulação na superfície do material, levando assim, a degradação da superfície da borracha [JANSSEN, H., *et al*, 1999; VIRLOGEUX, F., 2004].

A água na superfície da SIR pode gerar uma perda temporária na hidrofobicidade por conta da reorientação de grupos metil e pela solubilização das cadeias de baixa massa molecular. A chuva ácida também pode ser um problema para a SIR. Em um teste, uma chuva ácida artificial com pH entre 1,5-2,5,

demonstrou provocar alterações químicas na matriz da borracha. Embora a chuva natural não apresente um pH tão baixo, ainda sim, a chuva ácida pode prejudicar o isolante. Cargas presente na SIR, como a ATH, são mais sensíveis a pH ácido, podendo assim, ser corroída pela chuva ácida com pH em torno de 5. [HAN, S. I., *et al*; 1997].

As SIR apresentam-se como bioresistentes nos ensaios de biodegradabilidade do material [WANG, X., *et al*, 1998]. No entanto micro-organismos podem afetar a borracha de silicone por diferentes mecanismos como será discutido mais adiante.

2.5 HIDROFOBICIDADE - ÂNGULO DE CONTATO

É relevante controlar a hidrofobicidade das superfícies para muitas áreas da tecnologia. Há um grande interesse de se produzir superfícies auto limpantes como painéis de energia solar, energia fotovoltaica, vidros externos, entre outros. Essas superfícies hidrofóbicas podem prevenir a formação de aderentes à superfície. [MINGLIN M., RANDAL M. H.; 2006].

Os isoladores poliméricos aplicados em alta tensão apresentam uma superfície hidrofóbica, o que auxilia em uma melhor prevenção de flashover elétrico quando expostos a ambientes úmidos ou poluídos, do que isoladores cerâmicos ou de vidro. Entretanto, como já dito, a hidrofobicidade desses isoladores poliméricos pode ser afetada por muitos fatores, como por exemplo, poluição, colonização por micro-organismos, descargas elétricas na superfície e radiação UV. [BERG, M. R., *et al*; 2001]. Nessas condições, os grupos metil (que torna a superfície hidrofóbica) podem ser oxidados, expondo assim, a cadeia de Si-O à superfície, resultando uma perda da hidrofobicidade. A diminuição dessa propriedade leva ao aumento da corrente de fuga, podendo levar a deterioração do isolador. [ZHENG, F. *et al*; 2013]. Para evitar a perda dessa propriedade, seria importante realizar um monitoramento periódico desses isoladores de alta tensão a fim de detectar sinais de degradação da superfície. [BERG, M. R.; *et al*; 2001].

O ângulo de contato é uma técnica muito utilizada para medir o grau de hidrofobicidade de materiais, a partir do ângulo formado entre a interação de um líquido e uma superfície sólida. É de grande interesse para a pesquisa as medidas

de ângulo de contato entre líquidos e sólidos, visto que respondem às características da superfície sólida de forma rápida apresentando informações como a hidrofobicidade do material. [HILLBORG, H; GEDDE, U. W.; 1999].

Quando uma gotícula de água entra-se em contato com a superfície de um material, obtém-se a formação de um ângulo θ . Esse ângulo é formado entre o plano tangente à gota do líquido (γ_{lv}) e a superfície de contato (γ_{sl}), como mostra a Figura 6 [ASHRAF, M.; HACKAM, R.;1999; HILLBORG, H; GEDDE, U. W.; 1999].



Figura 6 - Ângulo de contato.

Esse ângulo de contato θ pode ser definido pela Equação 1 abaixo:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad \text{Equação 1 - Cálculo do ângulo de contato}$$

Onde,

γ_{lv} = representa a energia de superfície presente na interface líquido-vapor.

γ_{sv} = representa a energia de superfície na interface sólido-vapor.

γ_{sl} = representa a energia de superfície na interface sólido-líquido.

Ao inserir uma gotícula de água sobre a superfície de um sólido, essa pode se comportar de diferentes maneiras, podendo se espalhar uniformemente ou formar uma gotícula sobre a superfície sólida com diferentes ângulos de contato. Se o líquido se espalhar completamente, formando um $\theta = 0^\circ$, isso caracteriza uma superfície com propriedades hidrofílicas. Se $\theta < 90^\circ$ isso implica que a superfície é parcialmente hidrofílica, com $\theta \geq 90^\circ$ a superfície possui características hidrofóbicas e com $\theta = 180^\circ$ implica uma superfície completamente hidrofóbica. [IOST, C. A. R.; RAETANO, C.G., 2010], como ilustra a Figura 7:

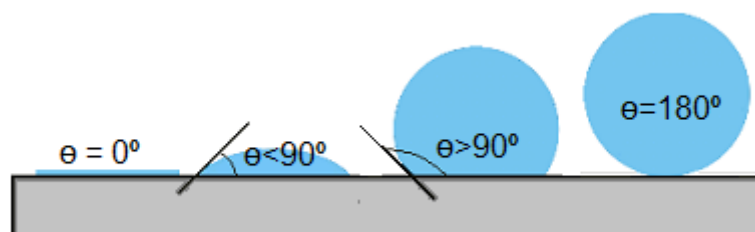


Figura 7 - Diferentes ângulos de contato.

2.6 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

2.6.1. NANOPARTÍCULAS DE PRATA (NPAg)

As partículas metálicas em escala nanométrica possuem propriedades físicas, químicas e biológicas de grande interesse aos pesquisadores, devido à grande área superficial e alta reatividades das nanopartículas. [LOK., *et al.*; 2007]. Por possuírem uma grande área superficial por volume e por serem termodinamicamente instáveis, as partículas metálicas tendem a se agregarem, por força atrativa de Van der Waals, diminuindo assim, a energia total de superfície do sistema. [JIANG, J.; *et al.*; 2009]. Dentre as nanopartículas metálicas, as NPAg têm sido amplamente utilizadas como um potente antimicrobiano. Além de apresentarem características elétricas, óptica e catalíticas bem definidas, as NPAg apresentam um amplo espectro de atividade antimicrobiana. [SONG *et al.*, 2012; DALLAS, P., *et al.*; 2011]. Em uma comparação com outros antimicrobianos já existentes, a prata se destaca por apresentar uma alta toxicidade em uma ampla gama de micro-organismos, juntamente, com uma baixa toxicidade em humanos. [DALLAS, P., *et al.*; 2011]. Essas NPAg vem sendo utilizadas para a prevenção de infecções microbianas em indústrias farmacêuticas, alimentícias, no tratamento de água, produtos de higiene pessoal, materiais odontológicos e materiais cirúrgicos, como próteses e cateteres. [GUZMÁN, M. G., *et al.*, 2009].

Há muito tempo esse efeito antimicrobiano da prata é conhecido. Há séculos compostos a base de prata são empregados em tratamentos e prevenção de infecções. Durante o século XIX, compostos a base de prata eram utilizados em tratamento de tétano e reumatismo e no início do século XX, no tratamento de

resfriados e gonorreia. [MIRSATTARI, S. M., *et al.*; 2004]. A partir da década de 1940, com a penicilina, o interesse pela prata diminuiu consideravelmente. [CHOPRA, I.; 2007]. Porém, com a resistência de bactérias a diversos antibióticos, a prata voltou a despertar grande interesse aos pesquisadores, por apresentar uma maior atividade contra vários micro-organismos. [RAI, M.; *et al.*; 2009].

2.6.2. BANDA DE RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE – UV-VIS

Quando uma partícula passa de micropartícula para nanopartícula, há alteração nas suas propriedades físicas, como mudança na sua forma, o aumento da razão área superficial/volume e modificação da estrutura cristalina, que modificam as propriedades desses materiais. Com o aumento da razão área superficial/volume, as nanopartículas metálicas (NPM), assim como a NPAg, possuem absorções definidas em regiões do espectro UV-visível, chamadas de banda de ressonância de plasmon de superfície (SPR). [FREITAS, A. G. F.; LEYVA, M. E.; 2015].

A obtenção dessas bandas ocorre pela existência de uma nuvem eletrônica, na superfície das NPM, originária dos elétrons livres no metal. Há uma interação entre o campo elétrico e a nuvem eletrônica quando se incide uma onda eletromagnética na NPM, pois ocorre uma oscilação coletiva e coerente dos elétrons na superfície, que são chamadas de plasmon. Há uma separação de cargas elétricas na partícula, quando há a formação de um plasmon, devido à oscilação coletiva dos elétrons. Assim, cada NPM possui absorções definidas em regiões do espectro UV-visível. [SANTOS, J. F. L., *et al.*, 2016]

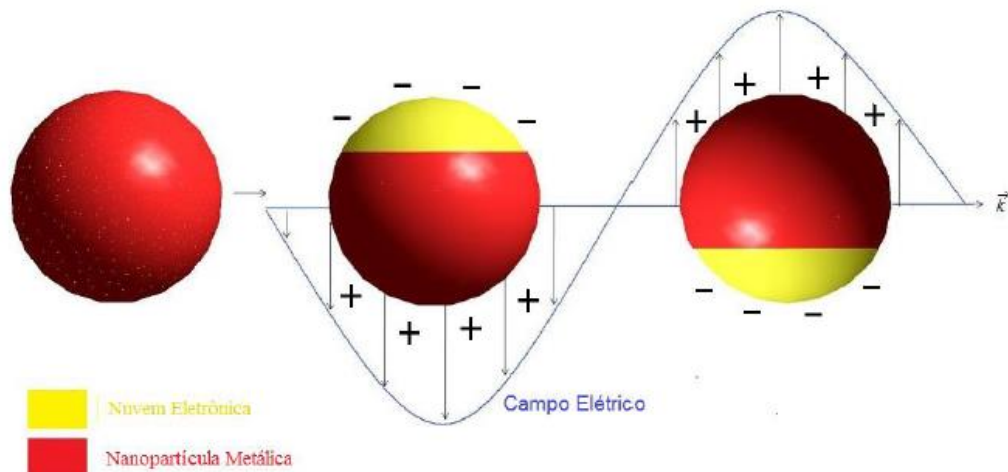


Figura 8 - Oscilação coletiva e coerente dos elétrons na nuvem eletrônica em uma nanopartícula metálica esférica.

Através da caracterização por Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis), pode-se determinar o formato e a estabilidade das NPAg em uma solução aquosa. [MANJUMEENA R., *et al*, 2013]. Existe uma relação entre a cor e formato das NPAg, assim, através do espectro de UV-vis, é possível pressupor o formato dessas, como indicado na Figura 9 (a) [MONCK, J. J., *et al.*, 2002]. Picos de SPR definidos, em torno de 400 nm, indicam nanopartículas de formato esférico. [WILEY, B., *et al*, 2005]. Há uma correlação também, entre o comprimento de onda do pico e tamanho da partícula SPR, como mostrado na Figura 9 (b): [MONCK, J. J., *et al.*, 2002]

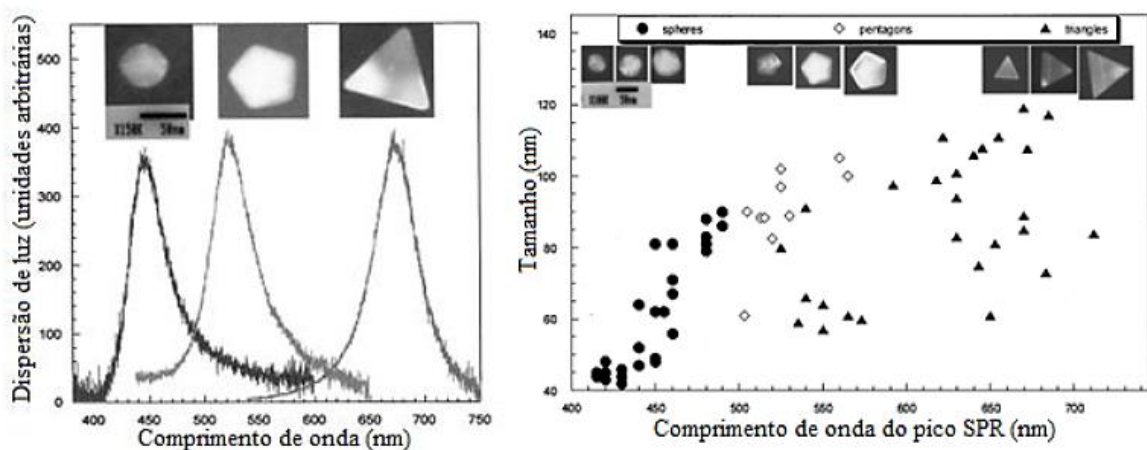


Figura 9 - a) Correlação entre comprimento de onda do pico e formato da partícula, b) Correlação entre tamanho da partícula comprimento de onda do pico SPR.

2.6.3. AÇÃO ANTIMICROBIANA DAS NPAg

Tem sido um grande desafio para os pesquisadores, explicar o mecanismo de ação antimicrobiana das NPAg. Ainda não está evidente se as NPAg apresentam uma atividade antimicrobiana específica da partícula ou se a liberação de íons Ag^+ a partir das NPAg ou pela presença de íons Ag^+ adsorvidos na superfície das NPAg, que são responsáveis por essa ação. Em geral, os experimentos são realizados na presença de oxigênio e assim, NPAg e íons Ag^+ , estão presentes nessas condições [XIU, Z. M., *et al.*, 2012; XIU, Z. M., *et al.*, 2011; LOK, C. N., *et al.*, 2007].

Dessa forma, não há uma única hipótese para a ação antimicrobiana das NPAg. Muitos acreditam que as NPAg, assim como os íons prata (Ag^+) tendem a complexar com grupos tiol (-SH) presentes na membrana celular, causando um dano direto nessa, como o aumento da porosidade, que altera a sua permeabilidade, podendo levar a lise celular. [PAL, S., *et al.*, 2007;]. Há indícios também, que o íons Ag^+ , liberados a partir da NPAg, podem interagir com grupos que contêm enxofre e fósforo de enzimas e proteínas vitais, tornando-as inativas. [PRABHU, S., POULOSE, E. K., 2012].

Outra hipótese nos diz, que as NPAg e seus íons, no interior da membrana celular, ligam-se com o fósforo e enxofre presentes no DNA, provocando sua desnaturação e impedindo a divisão celular, levando a célula a morte. Outro fator que afeta a ação antimicrobiana das NPAg, é o tamanho das mesmas. Com a redução do tamanho das partículas para a escala nanométrica, há um grande aumento na área superficial por unidade de volume, assim a eficácia da ação antimicrobiana aumenta [NETO, E. A. B., *et al.*, 2008; FENG, Q. L., *et al.*, 2000; MORONES, J. R., *et al.*, 2005; DAMM, C., *et al.*, 2008].

2.6 BIOFILMES EM ISOLADORES POLIMÉRICOS

Um biofilme é uma película resultante de uma colonização microbiana na superfície de um polímero presente na natureza. Muitas vezes coexistem no biofilme, fungos, bactérias, algas e protozoários e os únicos requisitos para a formação dessa são fatores simples como: a superfície, umidade, nutriente e os micro-organismos. [FLEMMING, H.C., 1998]. A formação de biofilme é um processo

interfacial e as forças de interação entre os micro-organismos aderentes e o polímero, são as forças de van der Waals, as forças eletrostáticas e interações ácido-base [BOS, R., *et al*, 1999].

A estrutura do biofilme formado é dependente das interações entre os micro-organismos com o meio ambiente. Em geral, os biofilmes possuem uma estrutura esponjosa que contém um sistema de canais e poros, que possibilita um livre movimento de uma fase líquida, transportando oxigênio e nutrientes por toda parte do biofilme [WIMPENNY, J., 2000; SCHMITT, J., ATARIJABARZADEH S, 2011]. De um ponto de vista ecológico, a vida em um biofilme oferece muitas vantagens para uma célula, pois oferece proteção contra a dessecação, o acúmulo de nutrientes a partir da água bruta, proteção contra substâncias tóxicas e facilidade de troca de material genético [FLEMMING, H.C., 1998, WIMPENNY, J., 2000]. O estímulo para a formação de biofilme é, portanto, forte e biofilmes são abundantes na natureza.

2.7 DANOS CAUSADOS POR BIOFILMES

Um biofilme pode afetar de várias maneiras, as propriedades de um material polimérico. As mudanças indesejáveis vão desde a descoloração até à degradação completa do material polimérico [ATARIJABARZADEH S., 2011]. A Figura 10 apresenta alguns dos principais mecanismos prejudiciais:

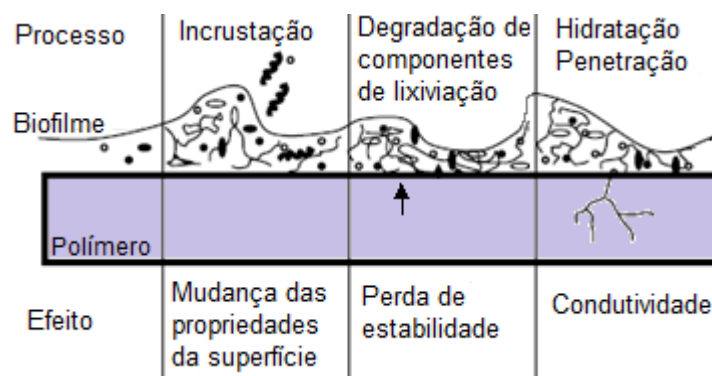


Figura 10 - Danos causados por um biofilme.

2.7.1 INCRUSTAÇÃO

Apesar de muitos materiais poliméricos serem considerados inertes ao ataque microbiano, alguns podem ainda, funcionar como um suporte para um biofilme. Essa indesejada deposição de micro-organismos é chamada de incrustação [ATARIJABARZADEH S., 2011]. Os micro-organismos podem usar os poluentes presentes nos isoladores ou poluentes do próprio ar para ganhar nutrição e aumentar seu crescimento. [HABASH, M.B., 1997]. O grande problema da incrustação são as mudanças nas propriedades da superfície do material. Em um isolador polimérico recoberto com um biofilme, há uma redução da hidrofobicidade do isolador devido à incrustação biológica ser hidrofílica, o que acarreta em um aumento de corrente de fuga. [HABASH, M.B., 1997]

2.7.2 DEGRADAÇÃO DE COMPONENTES DE LIXIVIAÇÃO

A borracha de silicone pode conter aditivos e impurezas de baixa massa molecular que não se encontram ligados a matriz polimérica, assim, esses componentes livres fornecem uma fonte de nutrientes para o biofilme aderido. Em isoladores de alta tensão, existem alguns componentes presentes na SIR que contém aditivos sensíveis a ataques microbiológicos. [RACKLIFFE, G.B., *et al*, 1989] Porém, algumas SIR em isoladores de alta tensão, contém aceleradores (aumento da velocidade de cura) como ditiocarbamatos e outros componentes a base de enxofre, que podem inibir o crescimento de biofilmes.[ALBERTSSON, A.C. ; KARLSSON, S., 1997]. Assim, nem todos os isoladores são afetados por colonização microbiológica, isso ocorre pelo tipo de aditivos presentes na SIR.

2.7.3 HIDRATAÇÃO E PENETRAÇÃO

A penetração das hifas dos fungos presentes na SIR gera poros e fissuras no material. Assim, há uma redução da estabilidade mecânica e uma possibilidade de penetração de água no isolador, conseqüentemente, há um aumento da

condutividade elétrica do material, reduzindo a isolação. [ATARIJABARZADEH S., 2011; BENNETT, J.W., FAISON, B.D., 1997]

2.8 PREVENÇÃO DE BIOFILMES

A propriedade hidrofóbica da SIR já auxilia na prevenção de biofilmes em isoladores. Para que haja um crescimento de micro-organismos, são imprescindíveis nutrientes e água, e ambos são limitados em uma superfície hidrofóbica. [ATARIJABARZADEH, S., ET AL, 2011]. A prevenção de biofilmes em isoladores de alta tensão pode ser realizada por uma simples e periódica lavagem, com escovação, utilizando detergentes ou oxidantes. A limpeza de um isolador enfraquece a estabilidade física dos micro-organismos e também remove o biofilme tornando a superfície do material menos atraente para esse tipo de colonização. [ECKHARDT, F.E.W., 1996]. Porém, como a limpeza dessas peças é dificilmente realizada, houve a necessidade de adicionar um antimicrobiano na SIR para evitar esse problema. Este antimicrobiano deve ser compatível com a borracha e não afetar suas características, em adição, deve apresentar um amplo espectro da atividade antimicrobiana visto que o isolador elétrico estará em um ambiente ao ar livre, deve também, estar presente na superfície da SIR em uma certa concentração mínima a ser eficaz. [ATARIJABARZADEH, S., ET AL, 2011].

2.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na revisão bibliográfica apresentamos de maneira sucinta as principais características de uma borracha de silicone (PDMS), a estrutura e principais características de um isolador polimérico de alta tensão e seus problemas com a colonização de micro-organismos e também, o efeito antimicrobiano das nanopartículas de prata.

O objetivo principal desta dissertação é a produção de nanopartículas de prata em micropartículas de sílica, para serem incorporadas em uma borracha de silicone, que serão utilizadas como material isolante em uma peça de isolador polimérico de alta tensão, a fim de evitar a formação de biofilmes nestes isoladores.

A seguir apresentamos os objetivos específicos, e os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da dissertação. A originalidade do presente trabalho está na preparação do compósito de nanopartículas de prata em micropartículas de sílica (NPAg-SiO₂), através de uma eletrólise e incorporando-o em uma SIR, avaliando finalmente a ação antimicrobiana a fungos presentes em um isolador de alta tensão retirado da cidade de Itajubá – MG.

Finalmente ressaltamos que o compósito formado por NPAg e SiO₂, foi escolhidos devido ao amplo espectro da atividade antimicrobiana da NPAg e a SiO₂ por ser um material de reforço à SIR, como descrito anteriormente.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito antimicrobiano das nanopartículas de prata em diferentes composições, quando incorporadas em uma borracha de silicone comercial.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a eletrossíntese do compósito baseado em NPAg em SiO₂;
- Caracterizar a formação das NPAg por espectroscopia de UV-Vis através da formação da banda de ressonância de plasmon de superfície;
- Incorporar o compósito (NPAg-SiO₂) em diferentes composições à borracha de silicone;
- Realizar o processo de cura das SIR com o NPAg-SiO₂;
- Caracterizar as diferentes composições de SIR/NPAg-SiO₂ por FTIR, MEV, DRX, TGA, DSC e por espectroscopia de impedância;
- Caracterizar a hidrofobicidade das diferentes composições de SIR/NPAg-SiO₂ por ângulo de contato;
- Caracterizar o efeito antimicrobiano das diferentes composições de SIR/NPAg-SiO₂.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

A seguir detalhamos os reagentes utilizados nos diferentes procedimentos experimentais, assim como sua procedência.

Os reagentes citados a seguir foram utilizados sem prévia purificação: Sílica (SiO_2) da Rhodia S.A, Nitrato de prata (AgNO_3) da IMPEX, água bidestilada, formulação de borracha de silicone para isolante (SIR) não curada fornecida pela STC Silicones, Teflon em lâminas, tolueno da marca VETEC, utilizado para medir o grau de reticulação. Ágar dextrose sabouraud fornecido por DifcoTM, spray de esporos de fungos preparado a partir de micro-organismos extraídos da superfície de isoladores poliméricos de alta tensão, que estavam em campo por 5 anos, na cidade de Itajubá – MG.

Outros materiais utilizados foram os eletrodos de Platina (Pt), lavados com solução ácida e água destilada, sempre que foram utilizados.

4.1.1 EQUIPAMENTOS

A seguir detalhamos os equipamentos utilizados nos diferentes procedimentos experimentais, assim como, marca, modelo e localização.

- Agitador ultrassônico Cristófoli, modelo: Cuba de ultrassom Cristófoli, Chapa de aquecimento Nova instruments, modelo: NI 1108, Estufa Venticell, modelo: LSIS-B2V/ VC 55, Balança digital marca Marte AY220. Todos localizados no Laboratório de Alta Tensão-UNIFEI.
- Medidor de ângulo de contato Easy Drop (Centro de Estudos em Química – IFQ/UNIFEI)
- Capela de fluxo laminar Pachame, modelo: PA 920 (Laboratório de Microbiologia-IRN/UNIFEI)
- Espectrofotômetro UV-Vis Varin, modelo: Cary 50 Bio (Centro de Estudos em Química –IFQ/UNIFEI)
- Potenciostato/Galvanostato Omnimetra mod. PG-3901 (Laboratório de Alta Tensão – UNIFEI)

- Espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 Series, na faixa de operação de 650 – 4000 cm^{-1} , usando um acessório de refletância total atenuada (ATR) (Laboratório de Alta Tensão – UNIFEI)
- Medidor de tamanho de partícula, Microtrac S3500, modelo: Bluewave (Laboratório de Caracterização Microestrutural – UNIFEI)
- Microscópio Eletrônico da Zeiss, modelo Evo MA15, usando um acessório de detector de Raios X de energia dispersiva (EDS), marca Bruker. (Laboratório de Caracterização Microestrutural – UNIFEI.)
- Calorímetro da Shimadzu, modelo DSC 60 Plus. (Laboratório de Alta Tensão – UNIFEI)
- Analisador Termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 50. (Laboratório de Alta Tensão – UNIFEI)
- Difratorômetro de raios X Rigaku, modelo Ultima IV (Laboratório de Cristalografia -UNIFAL)
- Potenciostato Autolab Metrohm, modelo PGSTAT302N (interface NOVA) (Centro de Estudos em Química –IFQ/UNIFEI)

4.2 MÉTODOS

4.2.1 ELETROSSÍNTESE DO COMPÓSITO DE NPAg-SiO₂

Preparou-se o compósito NPAg-SiO₂ por via eletroquímica, utilizando um Potenciostato/Galvanostato Omnimetra mod. PG-3901 operando no modo galvanostático, atmosfera ar e corrente constante de 3mA, utilizando uma solução aquosa de sílica (SiO₂) e AgNO₃, empregando uma razão em peso de Ag/SiO₂ igual a 50/50 g/g. Levou-se em consideração a lei de Faraday (Equação 2), para se obter o tempo de eletrólise para a máxima conversão de Ag⁺ em Ag⁰.

$$m_{Ag} = \frac{MM \cdot i \cdot t}{n \cdot F}$$

Equação 2 - Lei de Faraday

Onde, m_{Ag} (g) é a massa de Ag utilizada para se obter a razão desejada no compósito; MM (g/mol) a massa molar da Ag; i (A) a corrente utilizada; t (s) tempo de

eletrólise; n (mols de elétrons) número de mols de elétrons na reação redox, F (C) constante de Faraday.

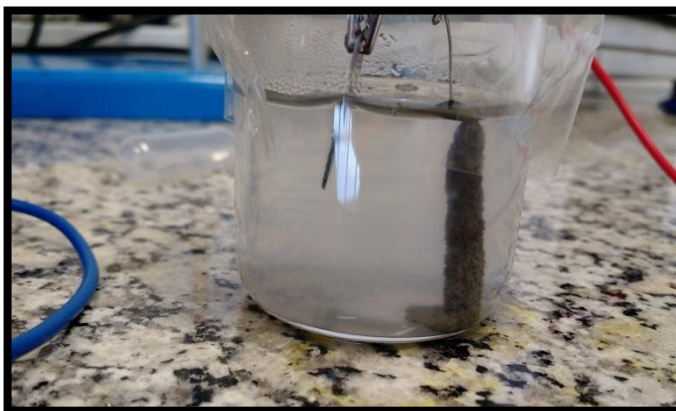


Figura 11 - Eletrossíntese de NPAg-SiO₂.

Após cada eletrossíntese, deixou-se a solução em repouso por 24 horas, para que decantasse todo composto formado. O composto foi lavado sucessivamente com água destilada. Após a decantação do composto, o sobrenadante foi retirado com pipeta de Pasteur. Finalmente, o pó do composto foi seco em estufa a 100 °C e caracterizado por técnicas físico químicas de análise e ensaio microbiológico.



Figura 12 - Compósito NPAg-SiO₂.

4.2.2 INCORPORAÇÃO DO COMPÓSITO NA BORRACHA DE SILICONE

Incorporou-se o compósito NPAG-SiO₂ na SIR através de uma mistura física, utilizando um almofariz e pistilo à temperatura ambiente. Foram realizadas três composições diferentes de SIR/NPAG-SiO₂. Para cada 10 g de SIR, utilizou-se 0,01 g; 0,02 g e 0,03 g do compósito, obtendo assim as três composições de SIR/ NPAG-SiO₂, chamadas de 0,1% 0,2% e 0,3% (em peso) respectivamente. As composições SIR/NPAG-SiO₂, assim como a SIR não contendo o compósito foram curadas e caracterizadas por técnicas físico-químicas de análise e ensaio microbiológico.

4.2.3 PROCESSO DE CURA

As amostras foram conformadas em forma de círculo com 0,6 cm de diâmetro por 0,1 cm de espessura. A cura foi realizada em uma estufa à 180°C (conforme as especificações do fabricante) por 24 horas. Nos primeiros 15 minutos, as amostras protegidas por lâminas de teflon, foram prensadas entre duas placas de aço à pressão de 2,2 MPa. A placa de aço encontrava-se em equilíbrio térmico com a estufa. Após os 15 minutos, retirou-se a placa de cima das amostras e essas foram mantidas na estufa, à 180°C, até completar às 24 horas.

O agente reticulante, já veio incorporado na borracha e o fabricante não nos forneceu sua especificações.



Figura 13 - Amostras de SIR/ NPAG-SiO₂ curadas.

4.2.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL

O estudo do efeito do compósito NPAG-SiO₂ no grau de reticulação da SIR foi realizado a partir da análise do teor de gel das amostras. O estudo foi realizado durante 24 horas e utilizou-se tolueno como solvente. As amostras foram pesadas em uma balança digital, antes e depois da imersão no solvente. Na pesagem final o

excesso de solvente foi removido e as amostras foram secadas por 24 horas em estufa. O teor gel foi determinado utilizando a Equação 3: [ELZUBAIR, A., 2003].

$$Gel(\%) = \left(\frac{m_s}{m_o}\right) \times 100$$

Equação 3 - Cálculo do teor de gel

Onde, Gel (%) representa o percentual de gel do polímero (grau de reticulação do mesmo); m_s (g) é a massa da amostra de SIR após a secagem final; e m_o (g) é a massa inicial da amostra de SIR.

4.2.5 ÂNGULO DE CONTATO – GRAU DE HIDROFOBICIDADE

Para se determinar o grau de hidrofobicidade das SIRs curadas, utilizou-se o medidor de ângulo de contato Microtrac s3500, modelo Bluewave. Colocaram-se as amostras entre uma câmera e uma fonte de luz. Sobre a amostra, adicionou-se uma gota de água destilada e o software do aparelho nos forneceu o ângulo de contato. Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra.

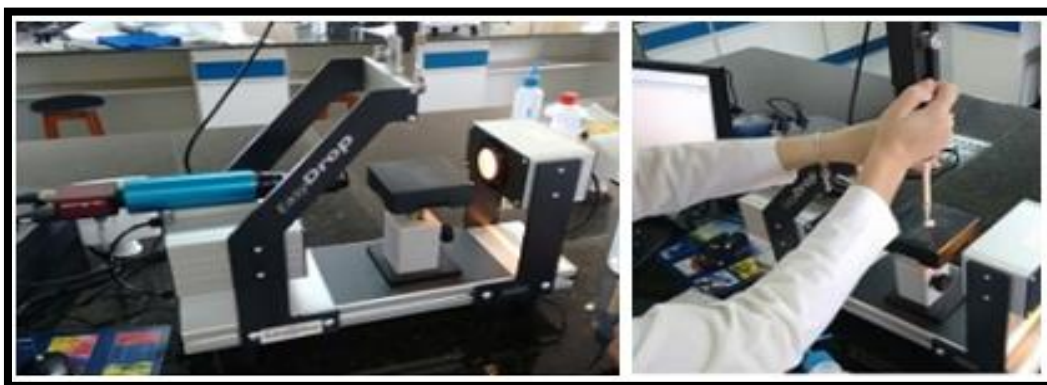


Figura 14 - Determinação do ângulo de contato.

4.2.6 PROCEDIMENTO PARA OS TESTES MICROBIOLÓGICOS

Os fungos para a análise microbiológica foram coletados a partir de isoladores poliméricos de alta tensão que estavam em campo por 5 anos, na cidade de Itajubá – MG.



Figura 15 - Isoladores de alta tensão com biofilme.

Realizou-se o cultivo dos fungos em ágar dextrose sabouraud, usado como meio padrão para o isolamento primário de fungos. O fungo mais evidente em todas as placas foi isolado e utilizado nos testes. Preparou-se a suspensão de esporos conforme o seguinte procedimento: [WALLSTROM, S., *et al*, 2002] adicionou-se água destilada em uma cultura de fungos isolados de 28 dias, com a superfície umedecida, raspou-se a cultura com um fio de platina esterilizado; verteu-se a suspensão de fungos para um erlenmeyer de vidro contendo água destilada e esferas de vidro de 5 mm de diâmetro; agitou-se vigorosamente a solução e filtrou-se a suspensão através de uma fina camada de fibra de vidro; o filtrado foi transferido para um borrifador.



Figura 16 - Obtenção da suspensão de esporos.

Após o preparo da suspensão de esporos, borrifou-se 2 vezes em cada placa de petri contendo ágar dextrose sabouraud e as amostras. Observou-se o crescimento dos fungos e a inibição do mesmo durante 7 dias. Determinou-se o halo de inibição do compósito utilizando discos de difusão contendo 10 μ L da dispersão aquosa do compósito NPAg-SiO₂ em concentrações 0,1%, 0,2% e 0,3%, e discos da borracha de silicone curadas contendo 0,1%, 0,2% e 0,3% do compósito. Todas as placas foram borrifadas 2 vezes da mesma suspensão de fungos.

4.2.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O estudo da estrutura química das amostras foi realizado através da análise espectroscópica na região do infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR, visando avaliar o efeito das NPAg na SiO₂, e o efeito da adição do compósito NPAg-SiO₂ na matriz da borracha de silicone. As amostras estudadas por FTIR foram SiO₂ e o compósito NPAg-SiO₂ em forma de pó. E as composições curadas de SIR contendo 0,1%; 0,2%; 0,3% do compósito e a borracha sem o compósito.

A análise de FTIR foi realizada em Espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 Series, na faixa de operação de 650 – 4000 cm^{-1} , usando um acessório de ATR. Este acessório é constituído por um cristal misto de Diamante/ZnSe.

4.2.8 CARACTERIZAÇÃO DA NPAg POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS

Para comprovar a formação das nanopartículas de prata na dispersão aquosa de SiO₂ e, portanto a formação do compósito NPAg-SiO₂, foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do UV-Vis. A análise por UV-vis permite observar a banda de ressonância de plasmon de superfície identificando a presença de nanopartículas de metais. O equipamento utilizado foi espectrômetro da marca Varin, modelo: Cary 50 Bio, na região de comprimento de onda entre 200 e 700 nm, uma cubeta de quartzo com 10 mm de largura. As medidas de absorbância foram realizadas em uma amostra proveniente da eletrossíntese.

4.2.9 CARACTERIZAÇÃO DO TAMANHO DO COMPÓSITO NPAg-SiO₂

O tamanho das partículas do compósito NPAg-SiO₂ foi analisado pelo medidor de tamanho de partícula da marca Microtrac S3500, modelo: Bluewave, em uma amplitude de 0,01 a 10.000 µm. Adicionou-se uma solução aquosa de NPAg-SiO₂ no porta amostra e, após a passagem da amostra pelos feixes de laser do aparelho, esse forneceu os dados de tamanho de partícula por intensidade. Também, mediu-se o tamanho das partículas SiO₂, assim pode-se comparar o tamanho da sílica pura com o tamanho do compósito NPAg-SiO₂ (sílica com as nanopartículas de prata aderidas).

4.2.10 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia e distribuição das NPAg na sílica, assim como do compósito NPAg-SiO₂ na matriz de SIR, foram avaliadas usando Microscópio Eletrônico de Varredura/Espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS), da marca Zeiss, modelo Evo MA15, foram realizadas ampliações de 500.000, 100.000 e 100 vezes, em uma escala de 20, 10 e 2 micrometros, foi usada uma tensão de 15kV, recoberto com ouro e as micrografias foram obtidas por elétrons retroespalhados (BSE).

Todas as amostras foram analisadas sem preparação prévia. A sílica e o compósito NPAg-SiO₂, na forma de pó, foram disperso acima de uma fita de dupla face de carbono e recobertas com ouro. As amostras das diferentes composições SIR/NPAg-SiO₂ sem cura, na forma de discos, foram fixadas no suporte cilíndrico usando uma fita de dupla face e após recobertas de ouro foram analisadas por MEV.

4.2.11 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica das composições SIR/NPAg-SiO₂, foram realizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (Calorímetro da Shimadzu, modelo DSC 60 Plus) e por Análise Termogravimétrica (TGA) (Analisador Termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 50). A análise por DSC permitiu estudar as transições térmicas da SIR curada e o efeito do compósito NPAg-SiO₂ nas transições térmicas.

Para a análise por DSC foram utilizados aproximadamente 8 mg de amostra SIR/NPAg-SiO₂. Foi usado um cadinho de alumínio hermeticamente fechado. As amostras foram inicialmente resfriadas de -10 °C até a -120 °C e então aquecidas de -120 °C a 25 °C a uma taxa de 10 °C/min. Todas as varreduras foram feitas sob atmosfera de Nitrogênio a uma taxa de 50 ml/min.

O estudo de TGA permitiu avaliar o efeito do compósito na degradação térmica da matriz de SIR. Para o estudo do TGA foram utilizados aproximadamente 18 mg das amostras SIR/NPAg-SiO₂, usando cadinho de platina. As amostras foram inicialmente aquecidas de 25 °C até 900 °C a uma taxa de 20 °C/min. Todas as varreduras foram feitas sob atmosfera de Nitrogênio a uma taxa de 20 ml/min.

4.2.12 CARACTERIZAÇÃO DO NPAg-SiO₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Os difratogramas de Raios-X (DRX) foram obtidos comparativamente nas amostras de SiO₂ e do compósito NPAg-SiO₂, ambas na forma de pó, com o objetivo de identificar os planos cristalográficos da prata e a partir da equação de Equação de Scherrer inferir o tamanho das NPAg. O DRX foi realizado no equipamento da marca Rigaku modelo Ultima IV, utilizando como radiação de feixe de Raios-X, linha K α do cobre (1,5406 Å), no intervalo em 2 θ de 5° a 50°, passo de 0,02° e tempo de varredura de 1 grau por minuto.

4.2.13 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE SIRs POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância foi realizada em um aparelho Potenciostato/Galvanostato com modulo de impedância FRA32M, modelo PGSTAT302N, da marca Metrohm, em um intervalo de frequência de 0,1 Hz a 0,1 MHz. A grande vantagem na utilização dessa técnica de espectroscopia de impedância é a possibilidade de distinguir contribuições individuais de impedância tanto do polímero como do compósito [CAPOZZI, C. J. *et al*, 2008].

A impedância (Z) é similar à resistência (R) e, portanto, também é dada em ohm (Ω). A diferença de ambas é que a impedância representa a oposição a um

fluxo de cargas em corrente alternada e a resistência é a oposição do material a um fluxo de corrente contínua.

A impedância real (Z') fornece informações de efeitos resistivos e, portanto é igual à resistência (R). Por sua vez, a impedância imaginária (Z'') fornece informações de efeitos capacitivos e indutivos, sendo chamada de reatância (X). Desta forma a equação para a impedância se reduz a: [CAPOZZI, C. J. *et al*, 2008].

$$Z = R + iX$$

Equação 4 - Cálculo da Impedância

Realizou-se a caracterização por impedância a fim de se obter informação sobre o efeito do compósito NPAg-SiO₂ nas propriedades dielétricas da borracha de silicone. As amostras analisadas foram dispostas entre dois eletrodos como mostra a Figura 17. A transferência de carga entre a superfície do eletrodo e a amostra é controlada pela presença de um eletrólito condutor.

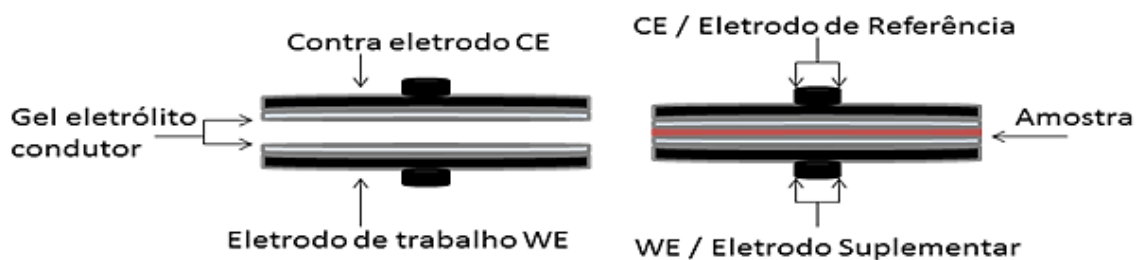


Figura 17 - Sistema de célula utilizada na medida de impedância

O compósito NPAg-SiO₂ foi analisado na forma de pó homogeneamente dispersado entre ambos os eletrodos. As composições SIR/NPAg-SiO₂ curadas, na forma de discos, foram dispostas entre ambos os eletrodos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NPAg-SiO₂ POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

A espectroscopia de UV-Vis é uma técnica de análise importante para obtenção de informação sobre a formação, dimensão e morfologia de nanopartículas de metais. Assim, a Figura 18 mostra o espectro UV-vis da dispersão aquosa do composto NPAg-SiO₂.

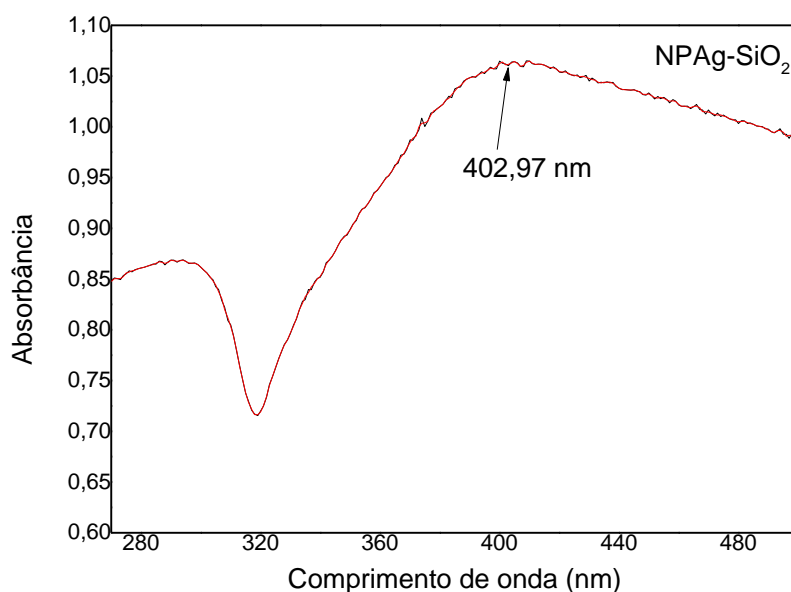


Figura 18 - UV-vis para dispersão aquosa do composto NPAg-SiO₂.

O aparecimento da banda de ressonância de plasmon de superfície (SPR) em torno de 403 nm confirma a formação da prata metálica na superfície da sílica, em dimensões nanométricas. Segundo a literatura este comprimento de onda é atribuído a nanopartículas de morfologia esférica e dimensões entre 35 nm e 50 nm. [MONCK, J. J., *et al.*, 2002]

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA NPAg-SiO₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIO X

Pelo difratograma de raios - X da SiO₂, observa-se que essa não apresenta cristalinidade, sendo caracterizada assim como um material amorfo. Como mostra a Figura 19, a SiO₂ apresenta uma banda amorfa em $2\theta \simeq 25^\circ$ de baixa intensidade, quando comparada com a Figura 20. A difração da sílica em torno de 25° , mostrando uma banda de baixa intensidade, se corresponde com o encontrado na literatura. [EL-KABBANY, F., *et al.*, 2016].

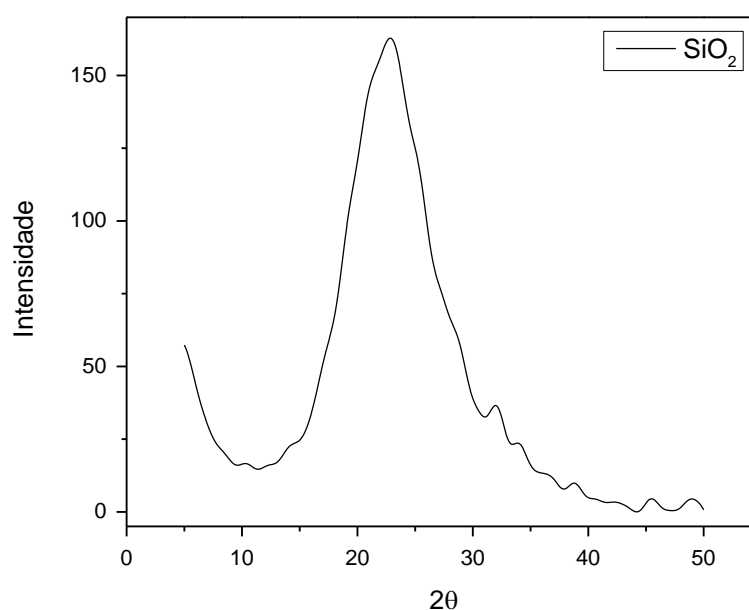


Figura 19 - Difratograma de Raio - X da SiO₂.

Em contraste, obteve-se o difratograma do compósito NPAg-SiO₂ (Figura 20). Esse por sua vez, além de apresentar a banda ($2\theta \simeq 25^\circ$) amorfa de baixa intensidade relativa à sílica, apresenta picos cristalinos bem definidos de alta intensidade em um ângulo de difração 2θ em $38,1^\circ$ e um outro em $44,3^\circ$, que podem ser indexados em planos cristalográficos em (111) e (200) respectivamente [MANJUMEENA RAJARATHINAM, *et al.*, 2013].

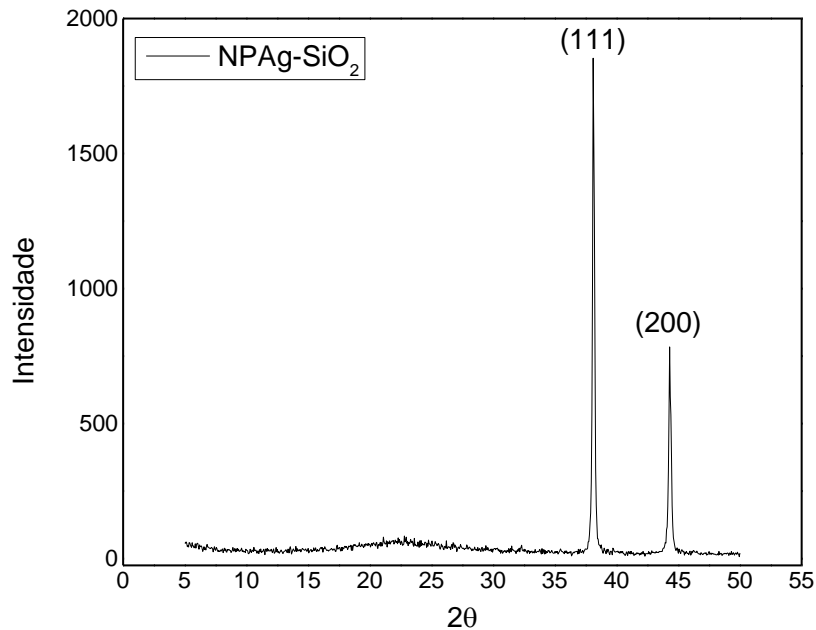


Figura 20 - Difratoograma de Raios - X da NPAg-SiO₂

A partir da análise do difratograma da Figura 20 é possível determinar o tamanho médio das partículas cristalinas de Ag presentes no compósito com o auxílio da Equação de Scherrer (Equação 5).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta}$$

Equação 5 - Equação de Scherrer

Onde, D é o diâmetro da partícula, k é uma constante que depende da morfologia do cristal, para a esfera $k = 0,94$ [JUNIOR, M. A. M., et al., 2012], λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura na metade da altura do pico de difração de maior intensidade e θ o ângulo de difração de Bragg.

Utilizando a Equação de Scherrer, calculou-se o tamanho das partículas de prata presentes na amostra analisada. O valor de $\beta(2\theta)$ foi obtido através do software OriginPro 9.0.

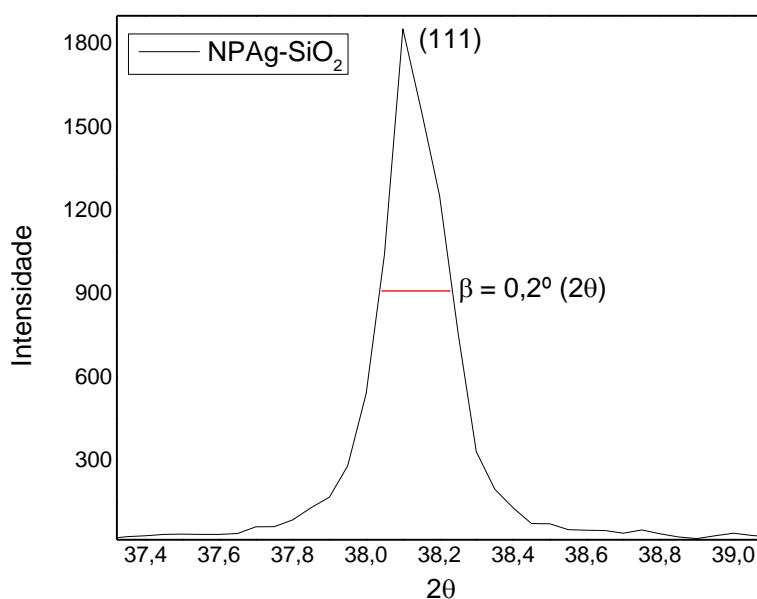


Figura 21 - Largura na metade da altura do pico de difração de maior intensidade.

	k	λ (nm)	θ °	β (rad)	D (nm)
NPAg	0,94	0,15406	19,05	0,0017	90,121

Tabela 1 - Valor médio do diâmetro das NPAg calculado pela equação de Scherrer

O tamanho da NPAg obtido a partir da análise por difração de raios X foi de 90,121 nm, o que confirma a síntese de NPAg em escala nanométrica (1 - 100nm).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA NPAg-SiO₂ POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro FTIR, entre 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹, mostra comparativamente as bandas de vibração da sílica e do composto NPAg-SiO₂ (Figura 22). A banda de forte intensidade em 1060 cm⁻¹ é atribuída a vibração assimétrica de estiramento da ligação O-Si-O. As bandas em 796 e 952 cm⁻¹ são atribuídas à vibração simétrica de estiramento O-Si-O. [OGBOLE, E. O., et al., 2016].

Uma ampliação desse espectro de FTIR, entre 4000 cm⁻¹ e 1500 cm⁻¹, mostra em ambos os espectros uma banda de baixa intensidade em torno de 1630 cm⁻¹, atribuída a vibração de estiramento C-O, devido ao CO₂ adsorvido nas amostras. Na região entre 3300 cm⁻¹ e 3550 cm⁻¹, observamos as bandas de estiramento da ligação O-H. [SILVERSTEIN, R. M., 1994]. Estas bandas confirmam a presença de água adsorvida nas amostras. Para a sílica, se distingue a banda de vibração da ligação O-H livre, 3517 cm⁻¹, e da vibração da ligação O-H associada, 3431 cm⁻¹. O

espectro FTIR do compósito só mostra uma banda larga em torno de 3333 cm^{-1} , confirmando que a ligação O-H esta associada.

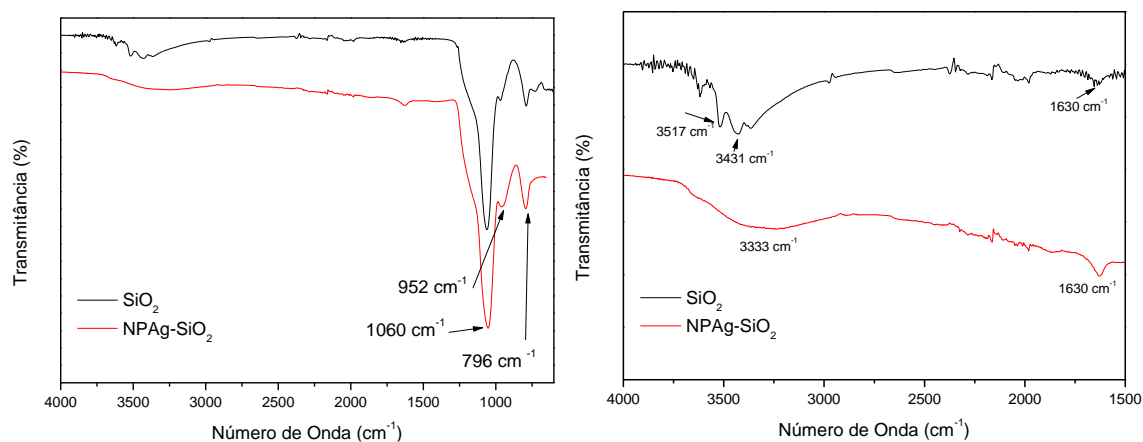


Figura 22 - FTIR-ATR comparativo SiO_2 e SiO_2/NPAg .

Pela análise no infravermelho, pode-se notar que não houve mudanças significativas nas bandas de adsorção características da estrutura química da SiO_2 no compósito SiO_2/Ag . Pode-se dizer que a presença da Ag não afeta as vibrações das ligações características da sílica. A diferença na região da vibração da ligação O-H deve ser consequência de uma mudança na superfície, a sílica pura pode conter água “não associada” nos poros. Já o compósito contendo as NPAg na superfície da sílica contem apenas água associada na superfície.

5.4 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DA PARTICULA DO COMPÓSITO NPAg- SiO_2

Analisando os dados obtidos foi possível plotar os gráficos de tamanho de partícula por intensidade (Figura 23 e 24), nota se que esses dados seguem o modelo Gaussiano. Observa-se na Figura 23 que 65% das partículas de SiO_2 possui um tamanho médio em torno de $11\mu\text{m}$, o que não condiz com o tamanho de partícula fornecido pelo fabricante, que seria $3,5\mu\text{m}$ de diâmetro. Este resultado é devido a que, em dispersão aquosa, as partículas de SiO_2 formam agregados, devido às forças de van der Waals [KOBAYASHI, M., et al., 2005]. Já para as partículas do compósito NPAg- SiO_2 (Figura 24), apenas 43% possuem tamanho de $11\mu\text{m}$. Este resultado sugere que as NPAg adsorvidas na SiO_2 , modificam a superfície da sílica diminuindo as forças de atração de van der Waals.

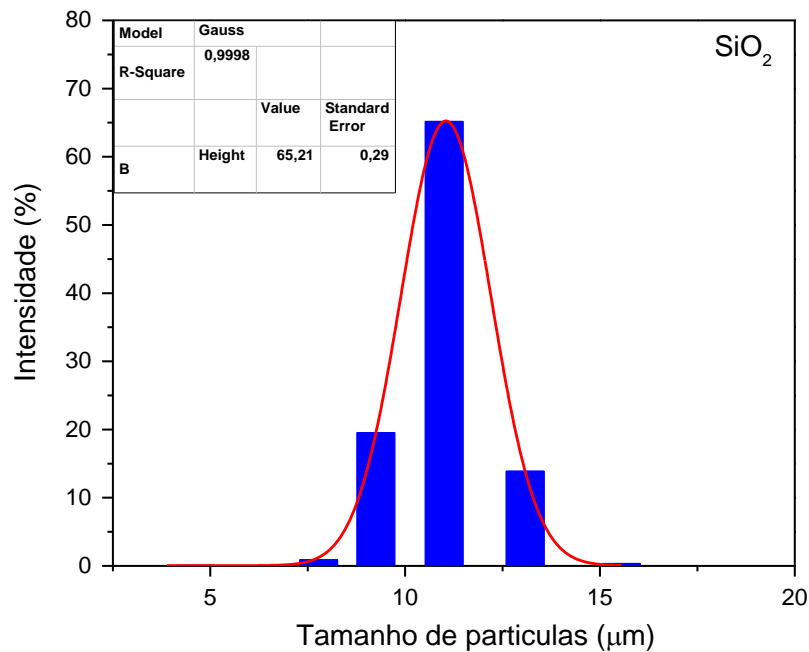


Figura 23 - Determinação do tamanho de partícula da SiO_2

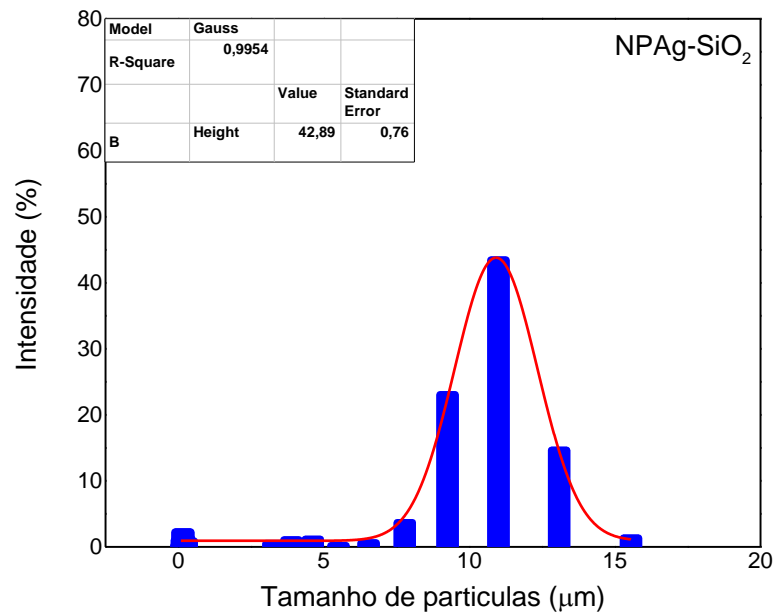


Figura 24 - Determinação do tamanho do composto NPAg- SiO_2 .

A curva Gaussiana da Figura 24 é mais larga, mostrando uma distribuição de tamanho heterogêneo. Observou-se que há uma diminuição na agregação entre as partículas de sílica. Encontram-se partículas de tamanho maior de 15 μm e partículas de tamanho bem menor, mostrando valores na escala nanométrica (nm). Acredita-se que as partículas com tamanho $\sim 15 \mu\text{m}$ são constituídas por agregados de sílica contendo na superfície NPAg. E as partículas de tamanho na escala

nanométrica (nm) são agregados de NPAg. Foram exatamente estes agregados os que mostraram a banda de ressonância de plasmon de superfície em torno de 402 nm no UV-vis na Figura 18.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DA SiO_2 e NPAg- SiO_2

Pela análise da Figura 25 (a), pode-se observar que a micrografia de SiO_2 obtidas pelo MEV mostra agregados de partículas de sílica com tamanhos heterogêneos, entre 10 μm a 2 μm . A superfície dos agregados mostra uma morfologia porosa.

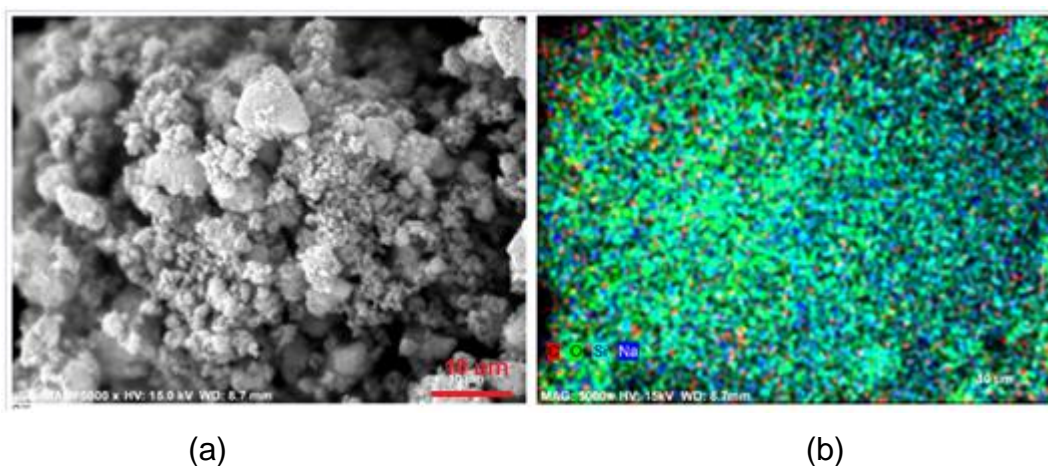


Figura 25 - (a) Caracterização da SiO_2 por MEV. (b) Caracterização da SiO_2 por MEV-EDS

A Figura 25 (b) mostra a composição química da sílica comercial, pelo método EDS, sendo assim, a Figura 26 mostra a presença de átomos de oxigênio, silício e sódio distribuídos uniformemente por toda a sílica. O aparecimento de átomos de carbono no MEV-EDS é proveniente da fita condutora de carbono utilizada nas análises. Já os átomos de sódio são devidos ao Na_2SO_4 , presente na sílica, como informado pelo fabricante.

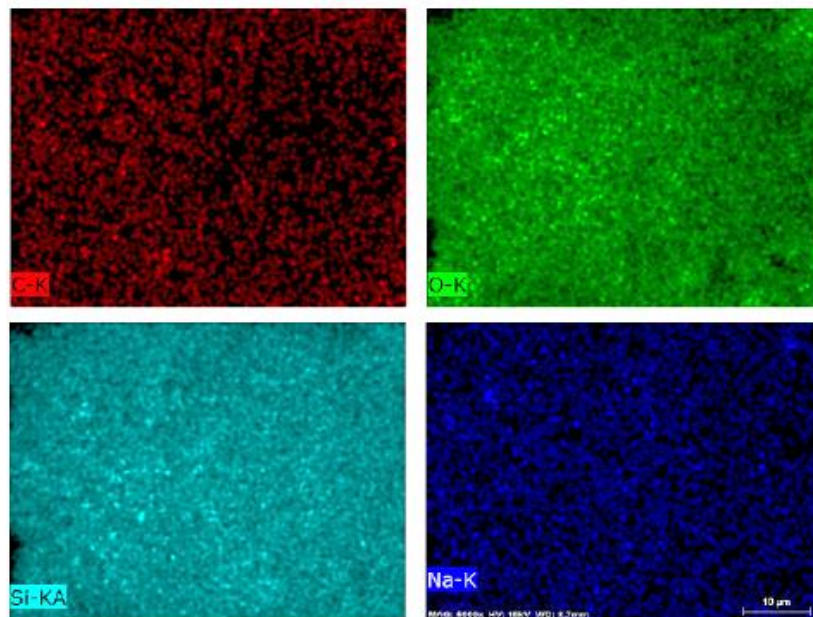


Figura 26 - Análise qualitativa da SiO₂ por MEV-EDS

Pela análise no MEV do compósito NPAg-SiO₂, Figura 27 (a), nota-se que há mudanças significativas na morfologia do agregado de partículas, quando comparadas com as do SiO₂. A superfície do agregado de partículas do compósito não mostra uma morfologia porosa como observada na sílica pura. Através do MEV-EDS do compósito, pode-se observar a presença das nanopartículas de Ag dispersas na superfície da sílica. Como mostra a Figura 27 (b), as nanopartículas de Ag se apresentam dispersas ou formando agregados de dimensões maiores.

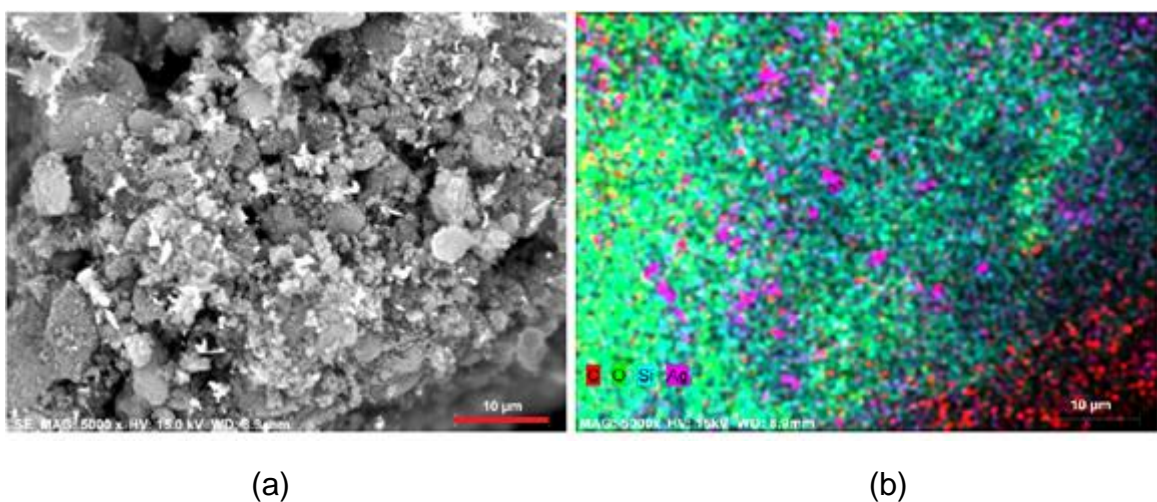


Figura 27 - (a) Caracterização NPAg-SiO₂ por MEV ; (b) Caracterização NPAg-SiO₂ por MEV-EDS

Através da análise qualitativa com MEV-EDS do compósito, pode-se notar a presença de átomos de prata que se encontram distribuídos uniformemente por toda a sílica.

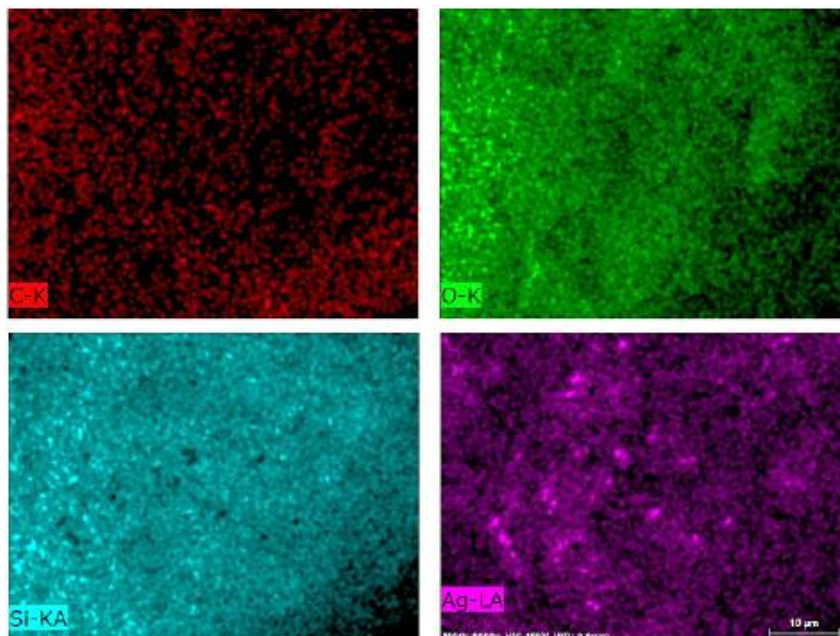


Figura 28 - Análise qualitativa da NPAg-SiO₂ por MEV-EDS

5.6 CARACTERIZAÇÃO DA INCORPORAÇÃO NPAg-SiO₂ na SIR

Para comprovar a dispersão homogênea do compósito NPAg-SiO₂ na matriz de SIR, realizou-se a análise MEV-EDS. Pela micrografia da SIR pura, Figura 29(a), observa-se que a borracha apresenta uma superfície rugosa. Pela análise qualitativa, Figura 30, sabe-se que há presença de átomos de carbono, oxigênio, alumínio e silício. Os átomos de alumínio provavelmente são de aditivos ATH, adicionados para funcionarem como antichama e os átomos de carbono são provenientes dos grupos metílicos presente na estrutura do polímero.

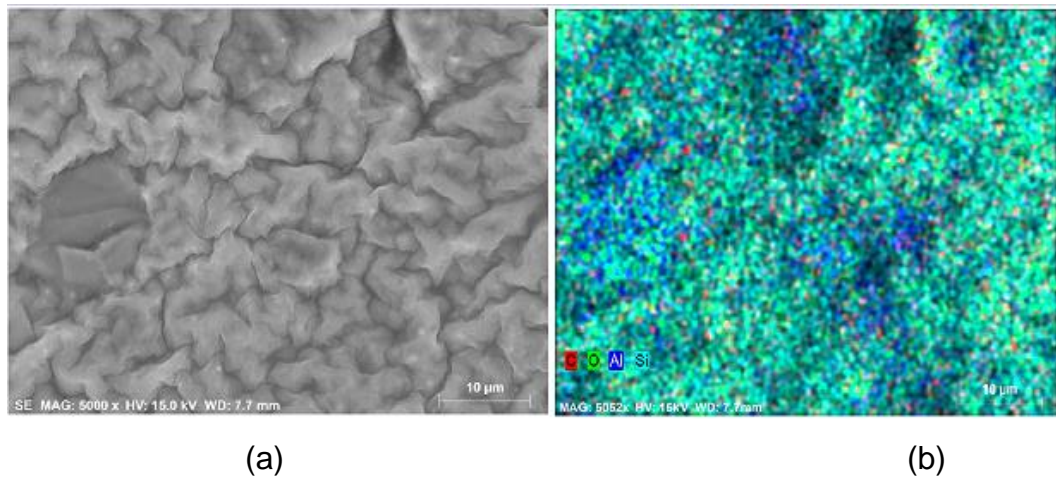


Figura 29 - (a) Caracterização da SIR pura por MEV ; (b) Caracterização da SIR pura por MEV-EDS

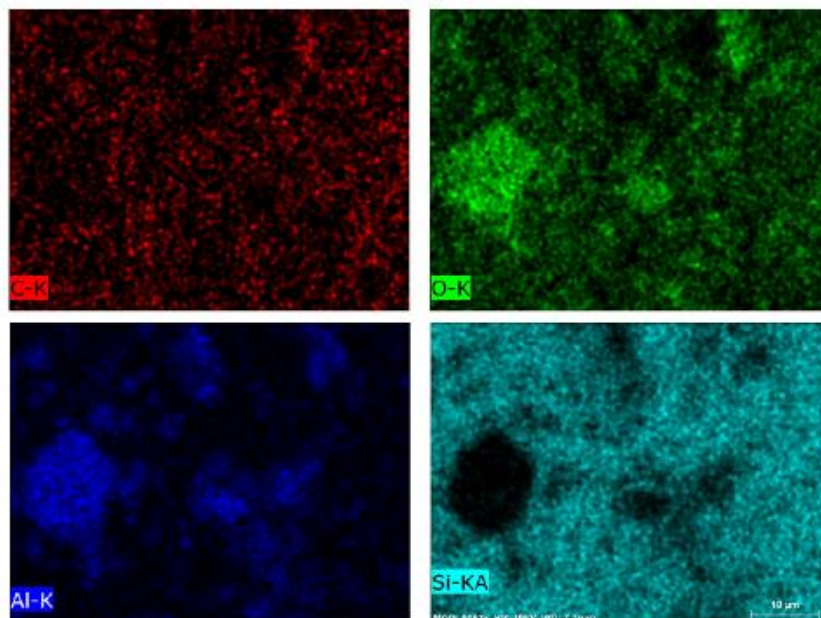


Figura 30 - Análise qualitativa da SIR Pura

Analisando as micrografias das composições de SIR/NPAg-SiO₂ (Figuras 31(a), 32(a), 33(a)), pode-se observar que a SIR não muda sua morfologia com a presença do compósito, mostrando a superfície rugosa. O MEV-EDS de cada composição SIR/NPAg-SiO₂ (Figuras 31(b), 32(b), 33(b)) confirma a presença do compósito NPAg-SiO₂, distribuído homogeneamente através da matriz polimérica, pela identificação da Ag. Nas composições com maior teor de compósito se identificam agregados na matriz da SIR. A Figura 34 confirma através da análise qualitativa com MEV-EDS que o compósito NPAg-SiO₂, especificamente a Ag, encontra-se distribuída uniformemente pela matriz da borracha de silicone e que nas

composições SIR/NPAg-SiO₂ 0,2% e 0,3%, aparecem agregados. Espera-se que devido ao aumento da concentração de compósito NPAg-SiO₂, as NPAg tendem a se agregarem para diminuir a sua energia superficial.

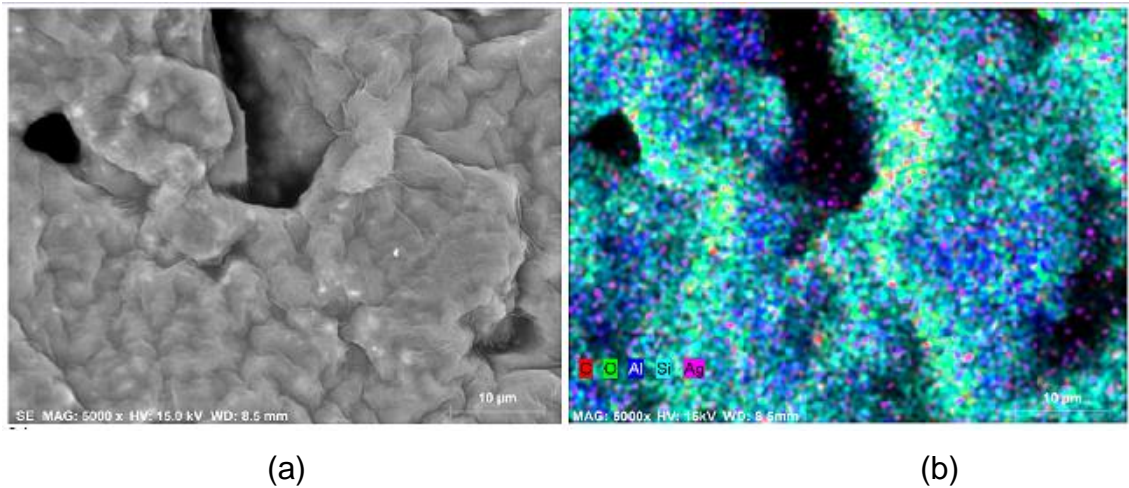


Figura 31 - (a) Caracterização da SIR/NPAg-SiO₂ 0,1% por MEV; (b) Caracterização da SIR/NPAg-SiO₂ 0,1% por MEV-EDS

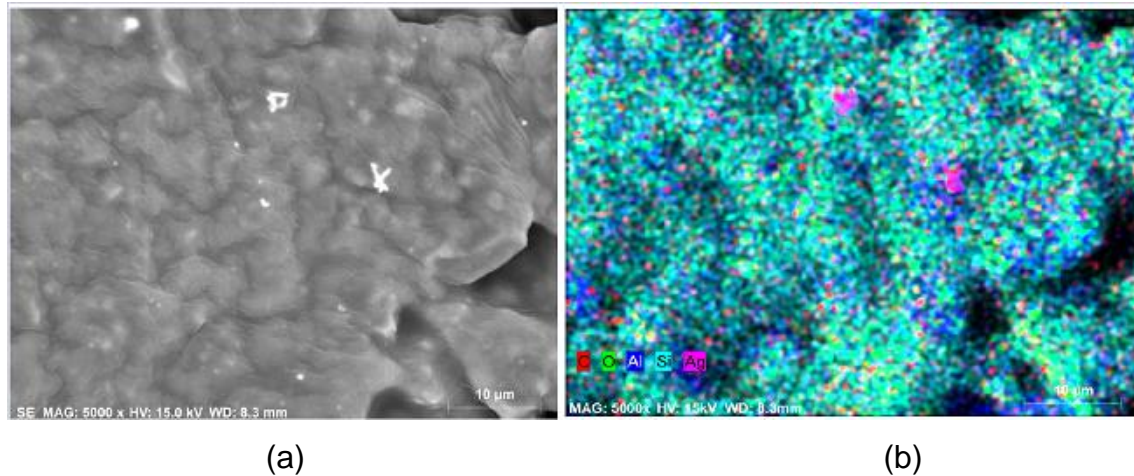


Figura 32 - (a) Caracterização da SIR/NPAg-SiO₂ 0,2% por MEV; (b) Caracterização da SIR/NPAg-SiO₂ 0,2% por MEV-EDS

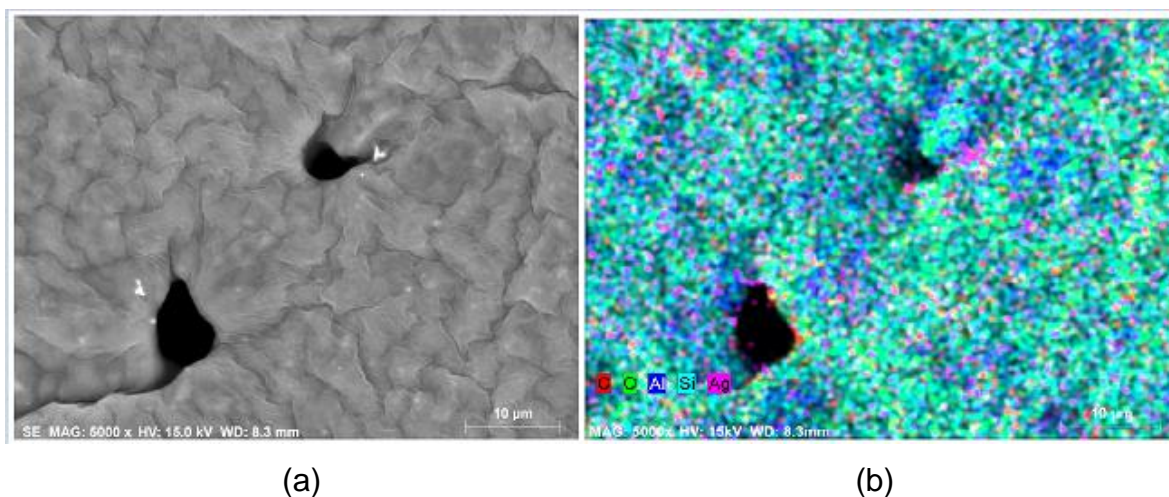


Figura 33 - (a) Caracterização da SIR/NPAg-SiO₂ 0,3% por MEV-EDS; (b) Caracterização da SIR/NPAg-SiO₂ 0,3% por MEV-EDS

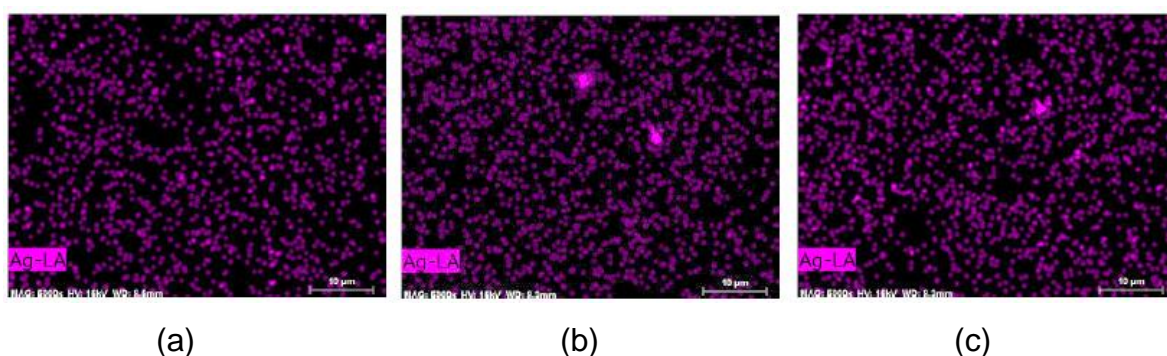


Figura 34 – Análise da distribuição de prata na SIR em cada composição: (a) SIR/NPAg-SiO₂ 0,1% (b) SIR/NPAg-SiO₂ 0,2% (c) SIR/NPAg-SiO₂ 0,3%

5.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL

Para se estudar o efeito da presença do compósito NPAg-SiO₂ na reticulação da SIR, determinou-se o teor de gel das diferentes composições SIR/NPAg-SiO₂ curadas. A Tabela 2 mostra o teor de gel para cada composição.

Composições	Teor de gel (%)	Desvio Padrão
Silicone Puro	93,3921	±0,4032
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,1%	93,6922	±0,3182
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,2%	93,7376	±0,4166
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,3%	94,5554	±0,2971

Tabela 2 - Teor de gel da SIR e as formulações SIR/NPAg-SiO₂

A partir dos dados mostrados na Tabela 2 pode se comprovar que o processo de cura, realizado em estufa, foi eficiente obtendo-se valores de teor de gel acima de 93%, mostrando que o polímero possui um alto grau de reticulação. Os resultados demonstram que a presença do compósito NPAg-SiO₂, nas concentrações estudadas, não interfere no sistema de vulcanização e portanto não afeta o grau de reticulação da borracha de silicone. As propriedades mecânicas e, portanto o desempenho da borracha de silicone durante seu uso são diretamente proporcional ao grau de reticulação. [ZHAO & ZHANG, 2007]. Os resultados de teor de gel obtidos para as formulações estudadas sugerem que a presença do compósito NPAg-SiO₂ não deve afetar as propriedades mecânicas da matriz de borracha de silicone.

5.8 GRAU DE HIDROFOBICIDADE

A partir do estudo do ângulo de contato, pode-se determinar o grau de hidrofobicidade das composições de SIR/NPAg-SiO₂. A Figura 35 apresenta as fotografias do ângulo de contato entre a água destilada e o SIR e cada uma de suas composições, assim, pode-se acompanhar a variação do ângulo de contato em cada composição de SIR. Na Tabela 3 estão mostrados os valores médios do ângulo de contato, bem como os respectivos desvios padrão, das amostras de SIR e suas composições.

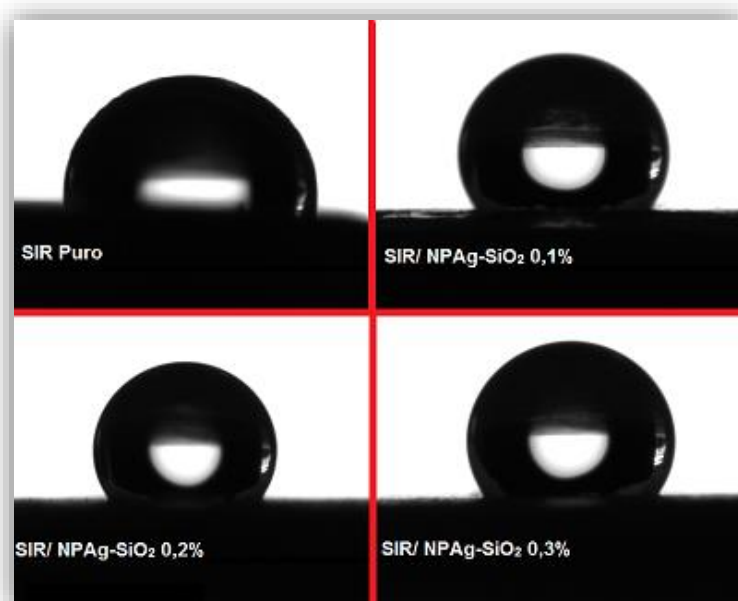


Figura 35 - Imagem do ângulo de contato para cada composição

Composições SIRs	Média dos ângulos de contato	Desvio padrão
SIR Puro	113,35 ^o	±2,05
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,1%	127,70 ^o	±1,02
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,2%	129,90 ^o	±1,34
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,3%	139,75 ^o	±0,95

Tabela 3 - Valores médios dos ângulos de contato para cada composição SIR/ NPAg-SiO₂

Com a incorporação do compósito na SIR, houve um aumento crescente do ângulo de contato da SIR Pura até SIR/NPAg-SiO₂ 0,3%. Assim, com a maior incorporação de NPAg-SiO₂, há um aumento no grau da hidrofobicidade do material. O caráter hidrofóbico do PDMS é atribuído aos radicais metil (-CH₃) presentes na estrutura molecular do silicone. Provavelmente, com a adição do compósito os grupos metil, ficam mais expostos à superfície do material, aumentando assim a hidrofobicidade do material.

Levando em consideração a aplicabilidade da composição SIR/NPAg-SiO₂ como materiais isolantes para alta tensão, esse aumento de hidrofobicidade se torna um ponto positivo, visto que a diminuição dessa propriedade pode levar ao aumento de corrente de fuga, podendo levar a deterioração do isolador. [ZHENG, F. et al; 2013].

5.9 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE SIR/NPAg-SiO₂ POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

No espectro FTIR da SIR e composições de SIR/NPAg-SiO₂, Figura 36 observamos as bandas características da ligação O-Si-O, em 1009 cm⁻¹ e 1090 cm⁻¹, relativas ao vibração estiramento assimétrico e simétrica respectivamente. A banda em 786 cm⁻¹ é devido ao acoplamento entre a vibração de estiramento da ligação Si-C e a vibração de deformação angular assimétrica no plano (vibração de balanço) da ligação CH₃ do agrupamento químico Si-CH₃. A banda em 1251 cm⁻¹ é devido à vibração de deformação angular da ligação Si-CH₃. A banda em 2966 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da vibração da ligação CH₃. [SILVERSTEIN, R. M., 1994]. O espectro FTIR da composição de SIR/NPAg-SiO₂ mostra que a adição do compósito

NPAg-SiO₂ na borracha de silicone não altera as bandas de vibração das ligações características da silicone.

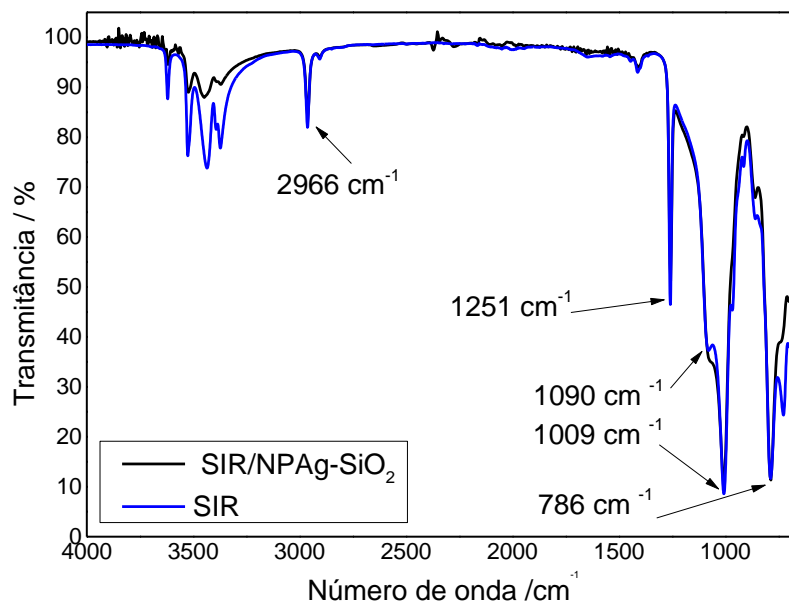


Figura 36 - Espectro de IV comparativo entre SIR/NPAg-SiO₂ e SIR pura

5.10 CARACTERIZAÇÃO DAS SIR/NPAg-SiO₂ POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A partir da análise por DSC pode-se estudar as transições térmicas da borracha de silicone e o efeito da presença do composto NPAg-SiO₂ nestas transições. Assim, caracterizou-se por DSC, as SIR/NPAg-SiO₂ reticuladas, identificando o ponto de cristalização e de fusão de cada composição.

Foram observados picos endotérmicos próximos a -41°C, que são referentes ao processo de fusão (T_m) e picos exotérmicos próximos a -69°C que são referentes a temperatura de cristalização (T_c). [GALABURDA M.V., *et al*, 2014]. Não foi possível identificar o pico de transição vítrea, visto que para o PDMS, esse se encontra em torno de -127°C [MARK, J. E., 2004].

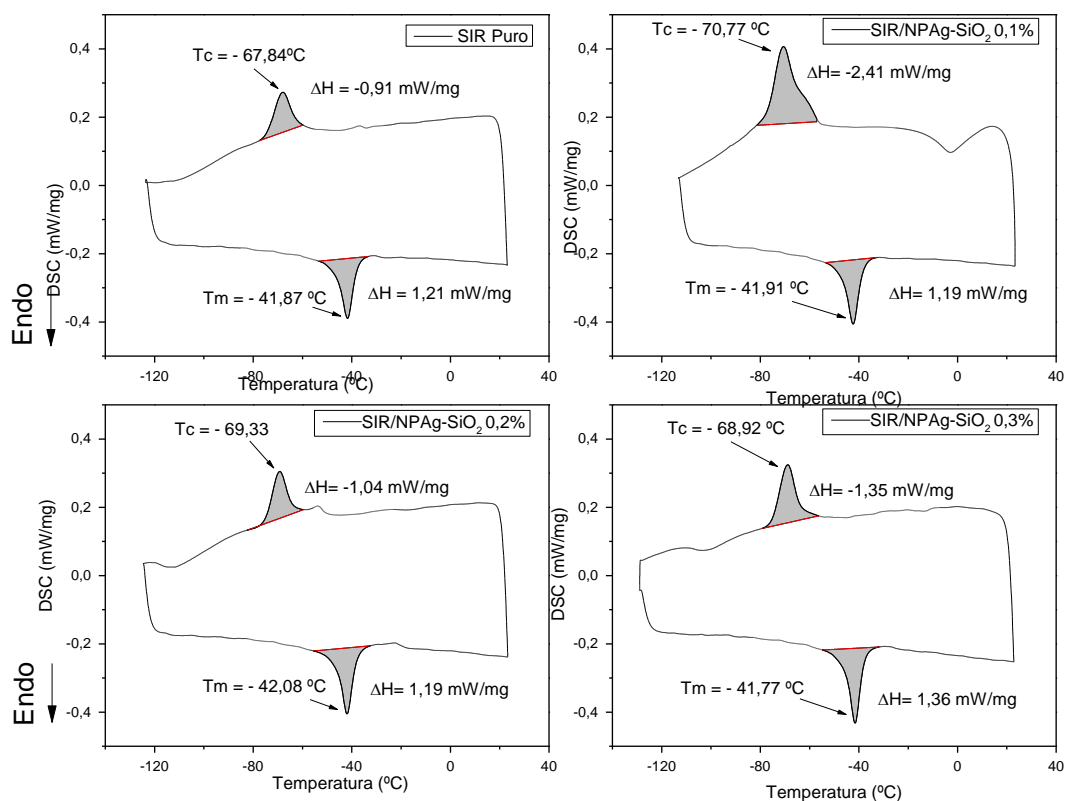


Figura 37 - Caracterização por DSC das composições das SIR/NPAg-SiO₂

A Tabela 4, mostra que a incorporação em diferentes concentrações de NPAg-SiO₂ não influenciou na temperatura de fusão do material, uma vez que o compósito incorporado não interage com a matriz e também não afeta a morfologia do material, devido ao seu pequeno tamanho e a sua baixa concentração. Porém, se observa que a temperatura de cristalização aumenta em torno de 2 °C e até 3 °C para a composição SIR/NPAg-SiO₂ 0,1%, se comparado com a SIR pura. Este resultado sugere que a cinética de cristalização das cadeias de PDMS é influenciada com a presença do compósito NPAg-SiO₂. O compósito pode atuar como centro de nucleação das cadeias de PDMS, aumentando a velocidade de cristalização e diminuindo assim a temperatura na qual se inicia o processo de cristalização.

	Temp. de Fusão (°C)	Temp. de Cristalização (°C)
SIR Puro	- 41,87	- 67,84
SIR/NPAg-SiO ₂ 0,1%	- 41,91	- 70,77
SIR/NPAg-SiO ₂ 0,2%	- 42,08	- 68,92
SIR/NPAg-SiO ₂ 0,3%	- 41,77	- 69,33

Tabela 4 - Valores de temperatura de fusão e temperatura de cristalização para as SIRs.

A entalpia de fusão (processo endotérmico) para as composições de SIR/NPAg-SiO₂, não foi influenciada pela incorporação do compósito, visto que os valores se encontram próximos ao SIR Puro, reforçando os dados apresentados na Tabela 4. Porém, a entalpia de cristalização (processo exotérmico) parece ser favorecida pela presença do compósito, aumentando o calor de cristalização como mostra a Tabela 5. O calor de cristalização é diretamente proporcional à concentração de cristalitos formados durante o processo de nucleação [CANEVAROLO Jr., S. V., 2006]. O resultado obtido sugere que o compósito age como agente de nucleação. O valor mais elevado se obtém na composição SIR/NPAg-SiO₂ 0,1%, onde existe uma distribuição maior e menor agregação das partículas do compósito como observado na micrografia do MEV da Figura 31.

	$\Delta H_{\text{Fusão}}$ (mW/mg)	$\Delta H_{\text{Cristalização}}$ (mW/mg)
SIR Puro	1,21	- 0,91
SIR/NPAg-SiO ₂ 0,1%	1,19	- 2,41
SIR/NPAg-SiO ₂ 0,2%	1,19	- 1,04
SIR/NPAg-SiO ₂ 0,3%	1,36	- 1,35

Tabela 5 - Valores de entalpia de fusão e cristalização para as SIRs

5.11 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES SIR/NPAg-SiO₂ POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A Figura 38 mostra a análise de TGA das amostras de SIR/NPAg-SiO₂ curadas nas composições pura, 0,1% 0,2% e 0,3%. Todas as curvas de TGA

mostram um perfil de degradação semelhante, observando-se dois estágios de degradação. Na primeira faixa de degradação entre 230 °C e 386 °C, há uma perda de aproximadamente 15 % da massa inicial em todas as composições. Nesta faixa de temperatura inicia-se o processo de despolimerização da cadeia polimérica de PDMS. Segundo a literatura, a perda de massa neste estágio está associada à liberação de octametiltetrasiloxano e aditivos presentes no material [VÁZQUEZ, I. R.; NAVA, R.; 2013]. Na segunda faixa de degradação entre 386°C e 574°C o polímero continua a despolimerização, sendo que nesse estágio ocorre o maior teor de perda massa.

Nas curvas de TGA das diferentes composições de SIR/NPAg-SiO₂ reticuladas , Figura 38, pode-se observar que ambos os estágios de degradação se iniciam a temperaturas muito próximas às observadas na curva da borracha de silicone pura. Logo, o compósito NPAg-SiO₂ inserido na matriz polimérica reticulada, não altera a degradação da SIR.

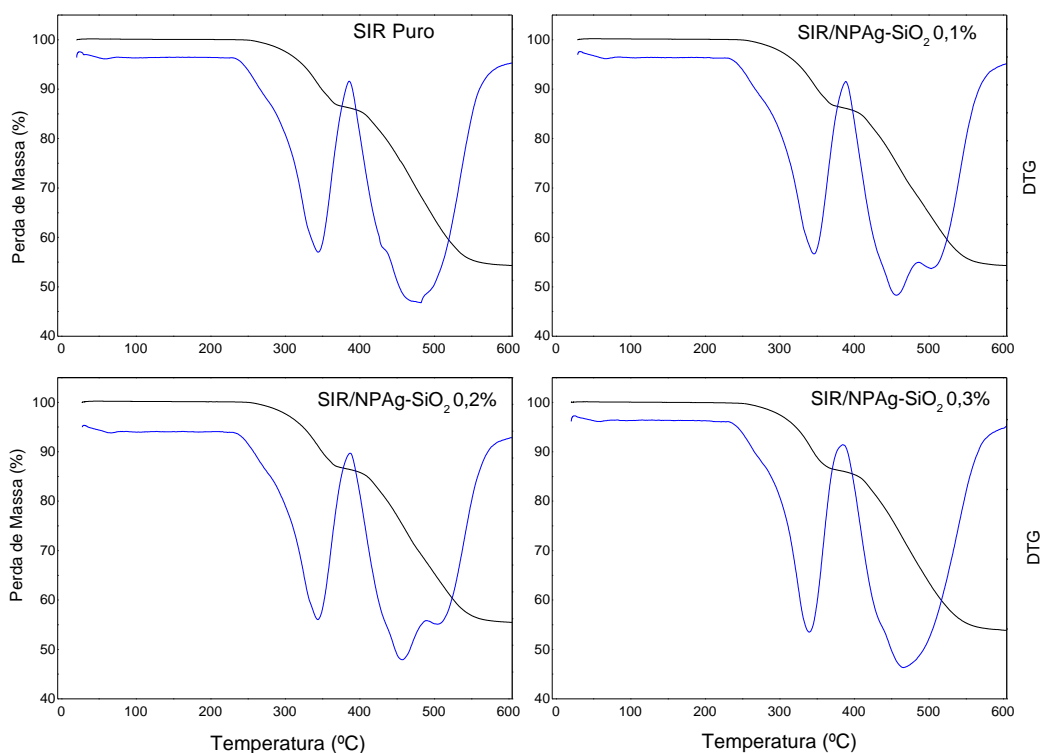


Figura 38 - Caracterização por TGA das amostras de SIR/NPAg-SiO₂ curadas

Nas curvas de TGA das diferentes composições de SIR/NPAg-SiO₂ sem reticulação, Figura 39, pode-se observar que ambos os estágios de degradação se iniciam a temperaturas anteriores às observadas na curva da SIR pura.

A borracha contendo maior teor do compósito NPAg-SiO₂ começa se degradar a uma temperatura mais baixa. Estes resultados sugerem que a Ag catalisa as reações de despolimerização da cadeia de PDMS, introduzindo uma ligeira desestabilização na cadeia de PDMS não curada. Também observa-se que à medida que aumenta o teor de compósito NPAg-SiO₂, aumenta o resíduo não degradado, pois a prata não se degrada nessa faixa de temperatura estudada.

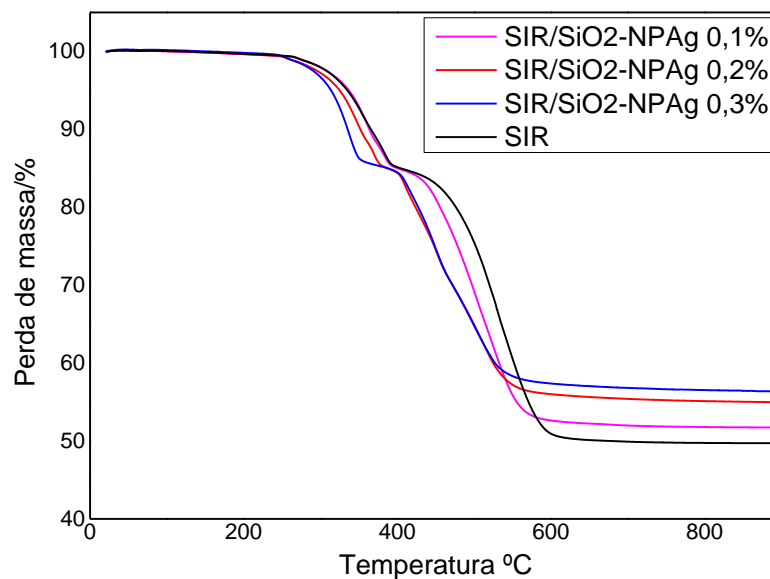


Figura 39 - Caracterização por TGA das amostras de SIR/NPAg-SiO₂ sem cura

5.12 CARACTERIZAÇÃO DAS SIR/NPAg-SiO₂ POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A Figura 40 mostra os espectros de impedância representados através dos diagramas de Nyquist (plano complexo), onde a parte imaginária Z'' da impedância é representada em função da parte real Z' na faixa de frequência estudada.

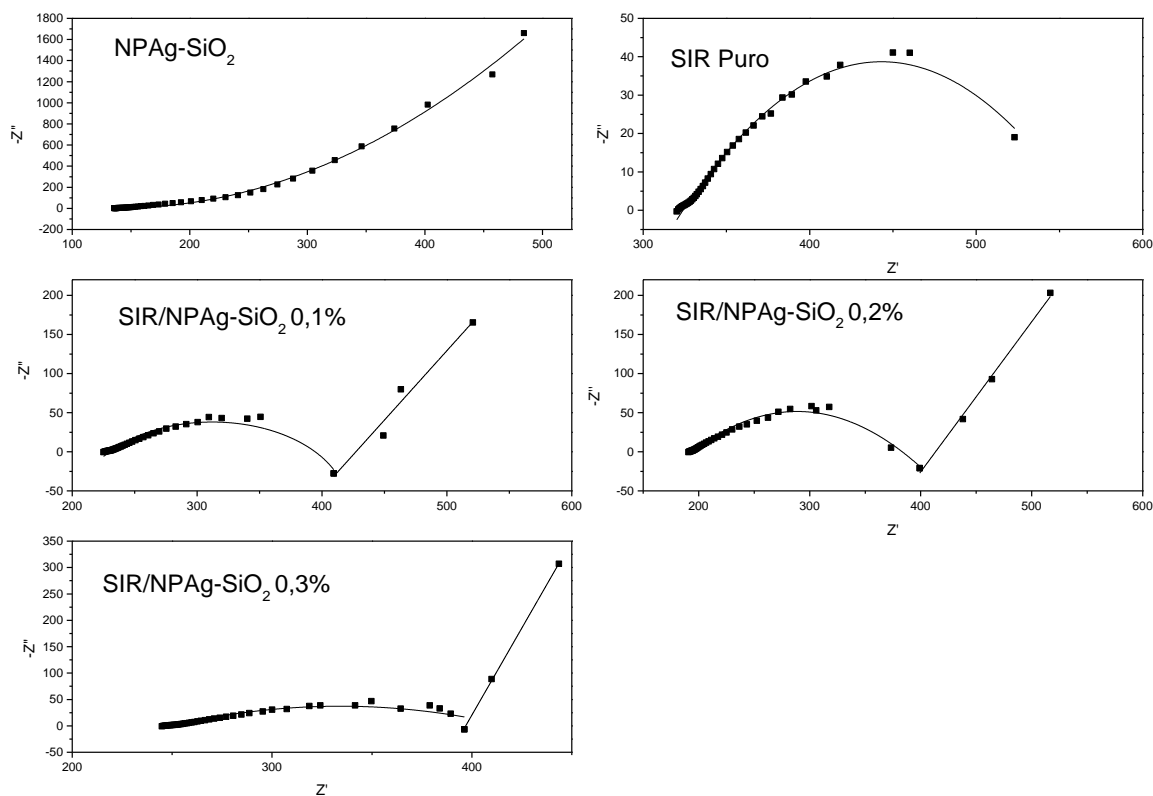


Figura 40 - Espectro de Impedância do compósito, SIR puro e composições de SIR/NPAg-SiO₂.

O diagrama de Nyquist do compósito NPAg-SiO₂ mostra para altas frequências, a tendência do sistema a formar um arco de baixa amplitude, seguido de um comportamento linear na região de baixa frequência. O primeiro comportamento esta relacionado à impedância gerada na interface NPAg/SiO₂, e na interface amostra/eletrodo. Pode se dizer que a resistência é devido aos processos de transferência de carga (R_{tc}) nas interfaces presentes no compósito e entre o material e o eletrodo. A região linear corresponde com a resistência à transferência de carga devido à difusão no meio eletrolítico, chamada de resistência do eletrólito (R_s). [BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.; 2005] Nota-se que o processo de transferência de carga por difusão é mais acentuado devido a que a amostra esta na forma de pó disperso no meio do eletrólito condutor.

Os diagramas de Nyquist permitem predizer os elementos do circuito, facilitando a construção de um modelo elétrico equivalente para os sistemas estudados. [BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.; 2005]. Todos os sistemas estudados através dos diagramas de Nyquist (Figura 40) foram ajustados ao circuito mostrado na Figura 41.

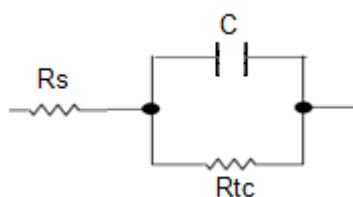


Figura 41 - Esquema do circuito RC utilizado no ajuste dos diagramas de Nyquist. R_s é a resistência a transferência de carga por difusão. R_{tc} é a resistência à transferência de carga nas interfaces e C é a capacitância nas interfaces.

No diagrama de Nyquist o diâmetro do semicírculo corresponde ao valor da resistência R_{tc} , relacionada com a transferência de carga entre as diferentes interfaces no interior do compósito e entre o material e o eletrodo. Observa-se na Figura 40 que o arco que não foi formado no compósito NPAg-SiO₂, devido à forte influência da componente de difusão, corresponderia ao menor valor de resistência R_{tc} . No diagrama de Nyquist da borracha pura não foi observado o componente resistivo (R_s) da difusão dos transportadores de carga, observando-se um arco de impedância de maior diâmetro o que corresponde a um sistema de elevada resistência R_{tc} .

Para as formulações SIR/NPAg-SiO₂, os diagramas de Nyquist mostram que o diâmetro do arco e portanto a R_{tc} diminui com respeito a SIR pura. Observando-se também o efeito resistivo (R_s) no eletrólito.

Para determinar o comportamento dielétrico das amostras estudadas, os dados foram tratados a partir do gráfico do componente real da impedância com respeito à frequência. [BRUS, V. V., *et al.*, 2015] A Figura 42 mostra o comportamento de Z' à respeito da frequência para o compósito NPAg-SiO₂ e as composições SIR/NPAg-SiO₂. A extrapolação da região de saturação da impedância ao eixo Z' se relaciona com o valor da resistência em série (R_s) do material à corrente alternada ($R_{s(AC)}$), assim, pode se dizer que há resistência entre os contatos do circuito.

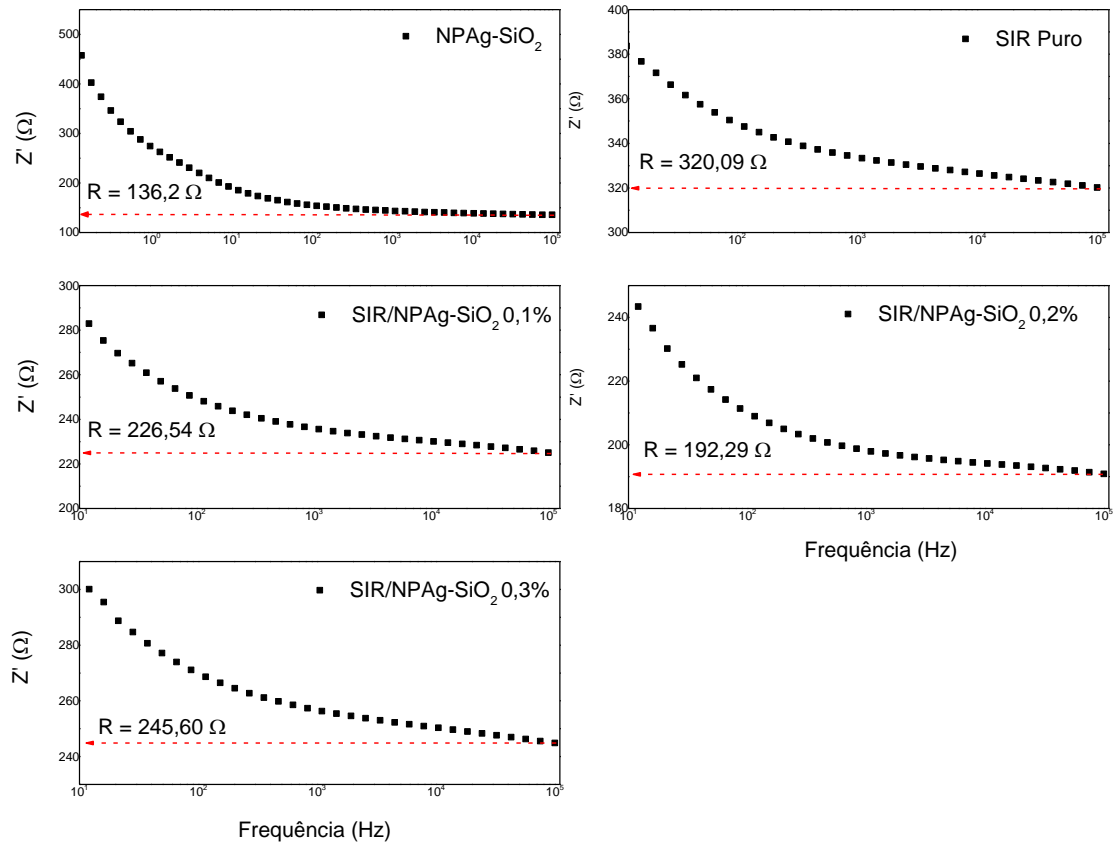


Figura 42 - Distribuição espectral real da parte impedância para o compósito NPAg-SiO₂ e as composições SIR/NPAg-SiO₂

Composições	Valor Resistência (Ω)
NPAg-SiO ₂	136,2
SIR Puro	329,09
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,1%	226,54
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,2%	192,29
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,3%	245,60

Tabela 6 - Valores de resistência ($R_{s(AC)}$) para o compósito NPAg-SiO₂ e as composições SIR/ NPAg-SiO₂

Eliminando-se a resistência $R_{s(AC)}$ dos valores de impedância pode-se calcular a capacitância corrigida C_{cor} do material, a partir da Equação 6 [BRUS, V. V., *et al.*, 2015]

$$C_{cor} = -\frac{1}{\omega} \left[\frac{Z''}{(Z' - R_{s(AC)})^2 + (Z'')^2} \right]$$

Equação 6 - Cálculo da capacitância corrigida do material

Onde ω é a frequência angular ($\omega=2\pi f$) e $R_{s(AC)}$ o valor da resistência em série (Tabela 6)

A Figura 43 mostra o comportamento da capacitância corrigida com a frequência. No compósito NPAg-SiO₂ a capacitância é mais afetada pela frequência nesta amostra que nas composições SIR/NPAg-SiO₂. Isto é devido a um maior número de interfaces e, portanto maior número regiões que podem armazenar e polarizar transportadores de carga. Portanto, de maneira global se observa uma maior capacitância no compósito NPAg-SiO₂ se comparado com as composições SIR/NPAgSiO₂.

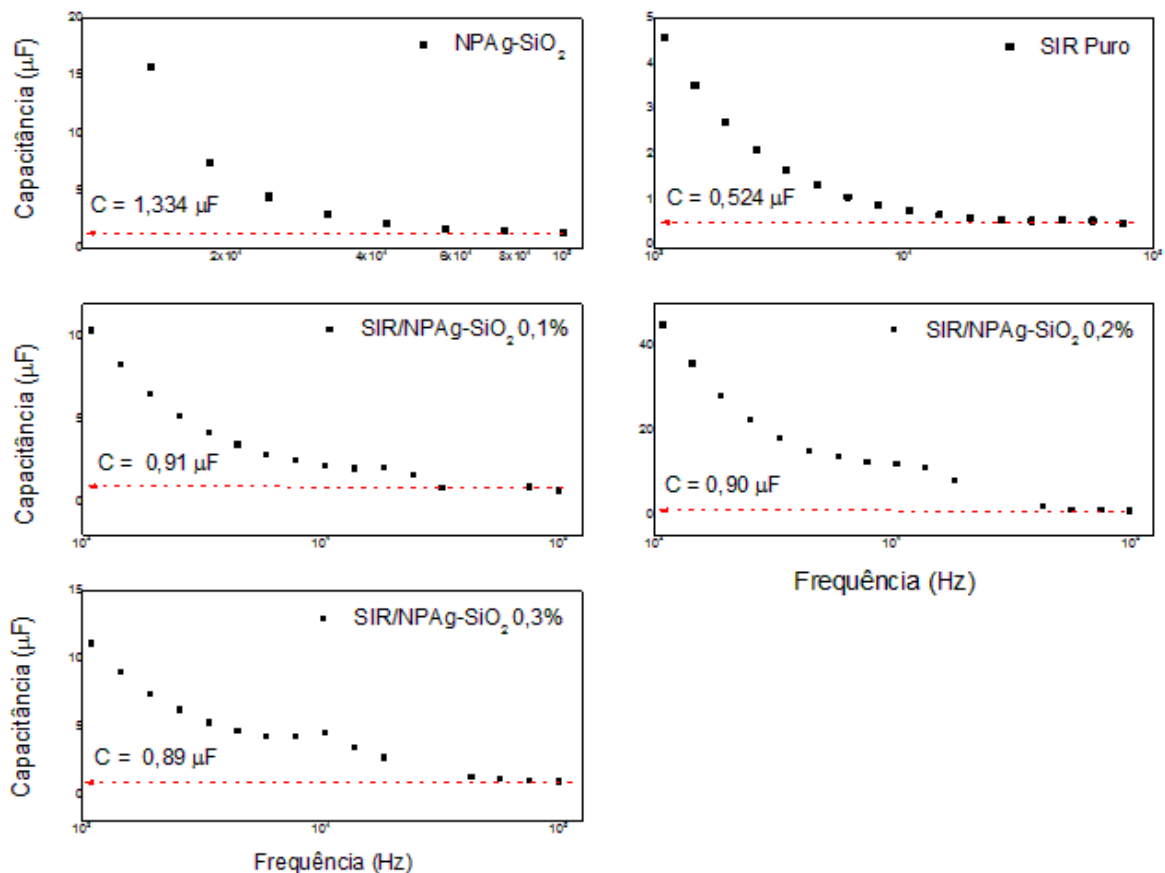


Figura 43 - Distribuição espectral da capacitância corrigida medida para as composições SIR/NPAg-SiO₂

Observamos em todos os gráficos da Figura 43 que em altas frequências, as cargas armazenadas nas interfases, presentes no material, não conseguem se polarizar no campo elétrico alternado e, portanto os valores da capacitância corrigida C_{cor} a alta frequência não contribuem a capacitância do sistema.

A literatura mostra que, mudando a polarização (tensão aplicada), este valor de saturação de capacitância a alta frequências se mantém constante independente da tensão aplicada. Portanto, o valor da capacitância corrigida (C_{cor}) a altas frequências pode ser considerado semelhante à capacitância geométrica (C_g) da amostra analisada na célula de medida. E, portanto, a capacitância geométrica (C_g) pode ser obtida para cada amostra a partir da extrapolação da curva na região de saturação da capacitância. Os valores da capacitância geométrica obtida assim, para todas as amostras, são resumidos na Tabela 7.

A partir dos valores da capacitância geométrica, através da Equação 7 [BRUS, V. V., *et al.*, 2015], calculou-se a constante dielétrica de cada sistema estudado.

$$\varepsilon = \frac{C_g d}{\varepsilon_0 A}$$

Equação 7 - Cálculo da constante dielétrica

Onde ε_0 é a permissividade do vácuo, $8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm, $d=1,03 \cdot 10^{-7}$ cm, é a espessura da dupla camada (distância da interfase eletrodo/amostra), $A= 0,196$ cm² área do eletrodo.

Os valores da constante dielétrica calculados pela Equação 7 estão resumidos na Tabela 7.

Composições	Capacitância (μF)	Constante dielétrica (ε)
NPAg-SiO ₂	1,334	7,92
SIR Puro	0,524	3,11
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,1%	0,91	5,40
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,2%	0,90	5,34
SIR/ NPAg-SiO ₂ 0,3%	0,89	5,28

Tabela 7 - Valores de capacitância e constante dielétrica a altas frequências (0,1MHz) para cada composição SIR/ NPAg-SiO₂

Os resultados obtidos mostram que a constante dielétrica do compósito NPAg-SiO₂ é bem mais alta. A constante dielétrica da sílica pura é em torno de 2,10. Em trabalhos onde foram preparados compósitos SiO₂-NPAg, onde o núcleo é a NPAg e na superfície encontra-se a sílica, encontrou-se, que aumentando o diâmetro da NPAg, a constante dielétrica do compósito aumentava. Os valores mais altos encontrados foram 8,4. [WANG, J., *et al.*, 2010]

Nos dados mostrados na Tabela 7, comprova-se que, ao adicionar o compósito NPAg-SiO₂ na matriz de silicone, o efeito observado é um aumento na constante dielétrica da matriz devido à presença do compósito. Pode se dizer que o objetivo nas propriedades elétricas é manter o caráter dielétrico da borracha de silicone utilizada como isolante de alta tensão. E como mostrado na Tabela 7 o caráter dielétrico da matriz de borracha de silicone aumenta com a adição do compósito NPAg-SiO₂. Já em comparação entre a constante dielétrica e a resistência ($R_{S(AC)}$), pode-se perceber que a NPAg-SiO₂ possui uma maior constante dielétrica, quando comparada com as composições de SIR. Porém o compósito NPAg-SiO₂ possui uma menor resistência ($R_{S(AC)}$), o que indica um aumento na corrente de fuga desse material.

5.13 TESTES MICROBIOLÓGICOS

O fungo isolado foi identificado como *Trichoderma* spp, pelo laboratório Hermes Pardini. Esse fungo é frequentemente encontrado em solos de regiões tropicais. [HARMAN, L. G., *et al.*, 2004].

Para se determinar o halo inibitório do compósito, preparou-se três soluções aquosas contendo 0,1%, 0,2% e 0,3% NPAg-SiO₂ respectivamente. Foram adicionados 10 µL da solução, em cada disco de difusão. O tamanho dos halos inibitórios formados entre os discos de difusão com as concentrações de NPAg-SiO₂ e os fungos são mostrados na Tabela 8.

	Média dos Halos (mm)	Desvio Padrão
NPAg-SiO ₂ 0,1%	7,5644	±0,1238
NPAg-SiO ₂ 0,2%	7,7850	±0,3391
NPAg-SiO ₂ 0,3%	8,0151	±0,1059

Tabela 8 - Tamanho dos halos inibitórios formados pelas concentrações de NPAg-SiO₂

A partir da Tabela 8, se confirma a propriedade antifúngica do compósito formado por NPAg-SiO₂, pois todas as amostras apresentam um halo de inibição para o fungo estudado. Pode-se perceber também que as soluções de 0,1 %, 0,2 % e 0,3 % NPAg-SiO₂, obtiveram um halo de inibição com valores muito próximos, sugerindo que os valores estudados estão acima da concentração mínima inibitória.

Em comparação com os halos obtidos para as composições de SIR/NPAg-SiO₂, Tabela 9, o tamanho dos halos diminuiu devido a diferença de mobilidade das NPAg. O compósito NPAg-SiO₂ 0,1%, mostra uma ação antifúngica mais potente se comparado com a composição SIR/NPAg-SiO₂ 0,1 %, porém nas composições SIR/NPAg-SiO₂ 0,2 % e SIR/NPAg-SiO₂ 0,3 % não se distinguem diferenças significativas na ação antifúngica do compósito contido na borracha e o compósito puro, pois aumento da concentração a ação do compósito é mais eficaz que o possível efeito de mobilidade sugerido no baixo valor do halo inibitório encontrado na composição SIR/NPAg-SiO₂ 0,1 %.

Nas análises microbiológicas realizadas com a SiO₂ e SIR Pura, não houve inibição do fungo, logo não houve halo de inibição para a sílica pura e nem para a SIR Pura.

A Figura 44 mostra comparativamente o tamanho dos halos inibitórios apresentados pelo compósito NPAg-SiO₂ e as composições SIR/NPAg-SiO₂.

	Média dos Halos (mm)	Desvio Padrão
SIR/NPAg-SiO ₂ 0,1%	6,3228	±0,1888
SIR/NPAg-SiO ₂ 0,2%	7,3428	±0,1345
SIR/NPAg-SiO ₂ 0,3%	7,4385	±0,2531

Tabela 9 - Tamanho dos halos inibitórios formados pelas concentrações de SIR/NPAg-SiO₂

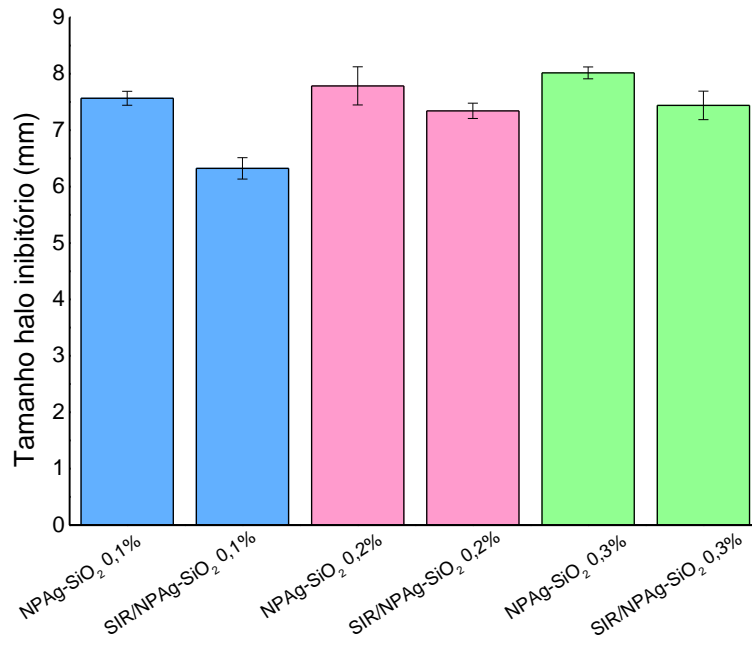


Figura 44 - Gráfico comparativo entre halos inibitórios de NPAg-SiO₂ e SIR/NPAg-SiO₂

6. CONCLUSÕES

O aparecimento no espectro UV-vis da banda de SPR, em torno de 402 nm, confirmou a formação de nanopartículas de prata metálica a partir da eletrólise do sal de AgNO_3 na dispersão aquosa da sílica. Este resultado foi confirmado por DRX, mostrando que o compósito NPAg-SiO₂ apresenta uma banda em torno de $2\theta \sim 25^\circ$ relativa à sílica amorfa e, picos cristalinos relativos aos planos cristalográficos (111) e (200) da Ag metálica. Através da análise, pela Equação de Scherrer, do pico relativo ao plano de maior intensidade pode-se concluir que as NPAg apresentam tamanho em torno de 90,12 nm de diâmetro, logo as NPAg encontram-se em escala nanométrica.

A análise de FTIR do compósito NPAg-SiO₂ mostrou que a presença da NPAg não afeta a vibração das ligações características da sílica. O análise do tamanho da partícula, para o compósito NPAg-SiO₂, mostra uma curva Gaussiana larga evidenciando a presença de agregados de Ag de tamanho nanométrica e partículas maiores relativas ao compósito NPAg-SiO₂.

Através do MEV-EDS, pode-se observar a mudança na morfologia da superfície do compósito NPAg-SiO₂ respeito à sílica pura. No compósito se observa a presença de agregados de NPAg na superfície da sílica e a perda da morfologia porosa observada na superfície da sílica.

A análise de MEV-EDS das composições SIR/NPAg-SiO₂ mostra que o compósito NPAg-SiO₂ se distribui homogeneamente na matriz de borracha de silicone. Observando-se a formação de agregados nas concentrações de 0,2%, 0,3% de NPAg-SiO₂. A incorporação do compósito, nas concentrações estudadas, não apresenta alteração na morfologia da borracha.

A análise de teor gel confirmou que o compósito não interfere no grau de reticulação da borracha. Através da análise de ângulo de contato, nota-se que com o aumento da composição de NPAg-SiO₂ na matriz do polímero, há um aumento no grau de hidrofobicidade do material. O FTIR mostrou que o compósito NPAg-SiO₂ incorporado na SIR não afeta a frequência de vibração das ligações químicas presentes na cadeia do polímero PDMS.

A análise de TGA mostrou que o compósito NPAg-SiO₂ catalisa a degradação térmica da cadeia de PDMS sem reticulação. Porém, para as composições de SIR/

NPAg-SiO₂ reticuladas, não notou-se interferências significativas do compósito na degradação da matriz do polímero.

Pela análise de DSC, nota-se que a presença do compósito NPAg-SiO₂ afeta a cinética de cristalização da matriz SIR. Observando-se uma diminuição da temperatura de cristalização. Termodinamicamente, se observa um aumento no calor de cristalização, com a presença do compósito, o que sugere um aumento na concentração de centros de nucleação.

O estudo elétrico do compósito NPAg-SiO₂ e das composições SIR/NPAg-SiO₂ por espectroscopia de impedância mostrou que, a constante dielétrica do compósito aumenta com respeito à sílica pura. E da mesma forma o compósito quando incorporado na matriz de borracha de silicone aumenta a constante dielétrica das composições SIR/NPAg-SiO₂.

Finalmente, o compósito NPAg-SiO₂ e as composições na SIR/NPAg-SiO₂ se mostraram eficientes na inibição do crescimento do fungo estudado, pois em todas as análises microbiológicas houve a presença de halos de inibição, o que não foram vistas para a SiO₂ e SIR Pura.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho serviu como base para o desenvolvimento de um compósito contendo NPAg na superfície de partículas de SiO_2 que quando incorporadas em SIR podem modificar a superfície dos isoladores de alta tensão agregando um potente efeito antimicrobiano sem afetar a hidrofobicidade e propriedades elétricas.

As perspectivas futuras desse trabalho referem-se ao aprimoramento e ampliação dos conhecimentos já obtidos. O estudo do efeito do compósito NPAg- SiO_2 na matriz de borracha de silicone, quando se aplicada uma alta tensão, através de ensaios de trilhamento. O estudo das propriedades mecânicas das composições SIR/NPAg- SiO_2 . O estudo da degradação do isolador polimérico contendo o compósito NPAg- SiO_2 sob fatores tais como, radiação UV, chuva, ventos, poluição e outros micro-organismos.

8. REFERÊNCIAS

ALBERTSSON, A.C. AND KARLSSON, S., Controlled Degradation by Artificial and Biological Processes, in **Macromolecular Design of Polymeric Materials**, K. Hatada, T. Kitayama, and O. Vogl, Editors. 1997, Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel, Hong Kong. p. 739-802.

ALBOUY, P.A. The conformation of poly(dimethylsiloxane) in the crystalline state. **Polymer**, v. 41, p. 3083-3086, 2000. Disponível em < <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386199006643>>. Acesso em 20 de nov. 2016.

ASHRAF, M. & HACKAM, R., Recovery of hydrophobicity in high density polyethylene. In: IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRICAL INSULATION, 1998. IEEE International Symposium on Electrical Insulation p.351- 354, 1998. Disponível em < <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/694807/?arnumber=694807>>. Acesso em 22 de nov. 2016.

ATARIJABARZADEH S., STRÖMBERG E., KARLSSON S., Inhibition of biofilm formation on silicone rubber samples using various antimicrobial agents. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65 p. 1111-1118, 2011. Disponível em <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0964830511001818> . Acesso em 22 de nov. 2016.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.; Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. 2ª ed. Hoboken, New Jersey, 2005.

BERNI NETO, E. A.; RIBEIRO, C. ZUCOLOTTO, V. Síntese de nanopartículas de prata para aplicação na sanitização de embalagens. São Carlos, EMBRAPA, 2008. Disponível em < <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=BR2008131734> >. Acesso em 20 de nov. 2016.

BODAS, D.S., KHAN-MALEK, C. Fabrication of long-term hydrophilic surfaces of poly (dimethyl siloxane) using 2-hydroxy ethyl methacrylate. **Sensors and Actuators B**,

v.120, p. 719 - 723, 2007. Disponível em < <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0925400506002243>>. Acesso em 21 de nov. 2016.

BOS, R., VAN DER MEI, H., AND BUSSCHER, H., Physico-chemistry of initial microbial adhesive interactions - its mechanisms and methods for study. **FEMS Microbiology Reviews**, p. 179-230, 1999. Disponível em < <http://femsre.oxfordjournals.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/content/23/2/179.abstract>>. Acesso em 21 de nov. 2016.

BRUS, V. V., KYAW, A. K. K., MARYANCHUK, P. D., ZHANG, J.; Quantifying interface states and bulk defects in high-efficiency solution-processed small-molecule solar cells by impedance and capacitance characteristics. *Progress in Photovoltaics: Research and applications*. V. 23, p. 1526-1535. 2015. Disponível em <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.2586/full>, acessado em 02/01/2017.

CALLISTER JR., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 2.ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros** 2ª Edição "Sebastião V. Canevarolo Jr. Editora Artliber, 2006.

CAPOZZI, C. J.; LI, Z.; SAMUELS, R. J.; GERHARDT, R. A. Impedance spectroscopy and optical characterization of polymethyl methacrylate/indium tin oxide nanocomposites with three-dimensional Voronoi microstructures. **Journal of Applied Physics**, Nova York, v. 104, n. 11, p. 1-10, 2008. Disponível em <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3032512?journalCode=jap>, acessado em 12/12/2016

CHAUDHRY, A.N.; BILLINGHAM, N.C. Characterization and oxidative degradation of a room-temperature vulcanised poly(dimethylsiloxane) rubber, **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, p. 505-510, 2001. Disponível em <http://www-sciencedirectcom.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141391001001392>, acessado em 10/11/2016

CHERNEY, E.A., Non-Ceramic Insulators - A Simple Design that Requires Careful Analysis. **IEE Electrical Insulation Magazine**, v 12 p. 7-15, 1996. Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/509920/?arnumber=509920&tag=1>, acessado em 12/11/2016

CHIU, J-F.; C, C-M. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 12, p. 527-534, 2007. Disponível em <http://link-springer-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s00775-007-0208-z>, acessado em 10/12/2016

CHOPRA, I. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern? **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v 59, p 587-590. 2007. Disponível em <http://jac-oxfordjournals-org.ez38.periodicos.capes.gov.br/content/59/4/587.short>, acessado em 12/12/2016

DALLAS, P; SHARMA, V. K.; ZBORIL, R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. **Advances in Colloid and Interface Science** 166, p.119–135, 2011. Disponível em <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0001868611001175>, acessado em 11/12/2016

DAMM, C., MUNSTEDT, H., ROSCH, A., The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano and microcomposites. **In: Materials Chemistry and physics**, v. 108, n. 1, p. 61-66, 2008. Disponível em <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0254058407005524>, acessado em 10/12/2016

DEMIR, M.M.; MENCELOGLU, Y.Z.; ERMAN, B. Effect of filler amount on thermoelastic properties of poly (dimethylsiloxane) networks. **Polymer**, v. 46, p. 4127-4134, 2005. Disponível em <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S003238610500203X>, acessado em 10/11/2016

DEWIMILLE, L.; BRESSON, B.; BOKOBZA, L. Synthesis, structure and morphology of poly(dimethylsiloxane) networks filled with in situ generated silica particles. **Polymer**, v. 46, p. 4135 – 4143, 2005. Disponível em <http://www-sciencedirect-com>

com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386105001990, acessado em 10/12/2016

ECKHARDT, F.E.W., Microbial Diversity and Airborne Contamination, in Microbially Influenced Corrosion of Materials, E. Heitz, W. Sand, and H.-C. Flemming, Editors. 1996.

EL-KABBANY F.; Taha S.; Hafez M.; Yahia I.S.; Thermal and spectroscopic properties of the nano-system (ZnO(1-x)SiO₂(x)). **Journal of Molecular Structure** 1111 p 33-45. 2016. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286016300618>, acessado 20/12/2016

ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J.C.M.; BONELLI, C.M.C.; MANO, E.B. Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Testing**, v. 22, p. 647, 2003. Disponível em <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0142941802001708>, acessado em 09/11/2016

FENG, Q. T.; WU, J.; CHEN, G. Q.; CUI, F.Z; KIM, J.O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. **In: Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, p. 662-668, 2000. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/247939816_A_mechanistic_study_of_the_antibacterial_effect_of_silver_ions_onEscherichia_coli_andStaphylococcus_aureus, acessado em 09/11/2016

FREITAS, A. G. F.; LEYVA, M. E.; Estudo da síntese eletroquímica de nanopartículas de prata estabilizadas com poli(N-Vinil-2-Pirrolidona. Trabalho de conclusão de curso, p. 22. Universidade Federal de Itajubá - Brasil. 2015

GALABURDA M.V.; KLONOS P.; , GUN'KO V.M.; BOGATYROV V.M.; BORYSENKO M.V.; PISSIS P.; Dielectric properties and thermal destruction of poly(dimethylsiloxane)/Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites. **Applied Surface Science** p. 67–76, 2014. Disponível em <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0169433214004772>, acessado em 015/11/2016

GORNINSKI, J. P.; TONET, K. G. Avaliação das propriedades mecânicas e da flamabilidade de concretos poliméricos produzidos com resina PET e retardante de chamas reciclado. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 16, n. 2, p. 69-88, 2016. Disponível em <http://www.seer.ufrgs.br/index.php/ambienteconstruido/article/view/50862/36822>, acessado em 01/11/2016

GUBANSKI, S.M. AND VLASTOS, A.E., Wettability of naturally aged silicone and EPDM composite insulators. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 5, p. 1527-35, 1990. Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/57997/?arnumber=57997&tag=1>, acessado em 19/11/2016

HABASH, M.B., van der Mei, H.C., Reid, G., and Busscher, H.J., Adhesion of *Pseudomonas aeruginosa* to silicone rubber in a parallel plate flow chamber in the absence and presence of nutrient broth. **Microbiology**, v 143, p. 2569-2574, 1997. Disponível em <http://mic.microbiologyresearch.org/content/journal/micro/10.1099/00221287-143-8-2569>, acessado em 19/11/2016

HACKAM, R.; Outdoor HV composite polymeric insulators; **Journal: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v.6, n.5, p.557-85;1999. Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/798114/?arnumber=798114>, acessado em 15/12/2016

HARMAN, G. E., HOWELL, C. R.; VITERBO, A.; CHET, I.; LORITO M.; Trichoderma species – opportunistic avirulent plant symbionts. **Nature Reviews microbiology**, London-UK, v. 2, p. 43-56, 2004. Disponível em <http://www-nature-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/nrmicro/journal/v2/n1/abs/nrmicro797.html>, acessado em 13/12/2016

HILL, D.J.T.; O'DONNELL, J.H.; PERERA, M.C.S.; POMERY, P.J. An investigation of radiation-induced structural changes in nitrile rubber. **Journal of Polymer Science – Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, p. 2439 – 2454, 1996. Disponível em [http://onlinelibrary-wiley-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19960915\)34:12%3C2439::AID-POLA18%3E3.0.CO;2-9/full](http://onlinelibrary-wiley-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/(SICI)1099-0518(19960915)34:12%3C2439::AID-POLA18%3E3.0.CO;2-9/full), acessado em 20/11/2016

HILLBORG, H. & GEDDE, U. W., Hydrophobicity changes in silicone rubbers, **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, vol.6, p.703-717, 1999. Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/798127/?arnumber=798127>, acessado em 17/12/2016

HILLBORG, H. AND GEDDE, U.W., Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. **Polymer**, v 39, p. 1991-1998, 1998. Disponível em <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386197004849>, acessado em 01/12/2016

IOST, C. A. R., RAETANO C. G.; Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfactantes em superfícies artificiais e naturais. *Eng. Agríc.*, Jaboticabal, v.30, n.4, p.670-680, jul./ago. 2010. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/eagri/v30n4/11.pdf>, acessado em 03/11/2016

JANSSEN, H., SEIFERT, J.M., AND KARNER, H.C., Interfacial phenomena in composite high voltage insulation. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v 6, p. 651-659, 1999. Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/798121/?arnumber=798121>, acessado em 05/12/2016

JIANG, J.; OBERDORSTER, G.; BISWAS, P.; Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. **Journal of Nanoparticle Research**, v.11, 77-89, 2009. Disponível em <http://link-springer-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11051-008-9446-4>, acessado em 02/12/2016

JUNIOR, M. A. M.; SANTOS, L. S. S., GONÇALVES, M. do C.; NOGUEIRA, A. F.. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Química Nova* vol.35 nº9. São Paulo, 2012. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000900030, acessado em 02/12/1026

KHORASANI M. T., MIRZADEH H., KERMANI Z.; Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study. *Applied Surface Science*, p. 339–345, 2004. Disponível em <http://www-sciencedirect->

com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0169433204013017, acessado em 25/11/2016

KIKUCHI, T., NISHIMURA, S., NAGAO, M., IZUMI, K., KUBOTA, Y., AND SAKATA, M., Survey on the use of non-ceramic composite insulators. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v 6: p. 548-556, 1999. Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/798113/?arnumber=798113>, acessado em 05/11/2016

KIM, J., CHAUDHURY, M.K., AND OWEN, M.J., Hydrophobicity loss and recovery of Insulation, v 13,p. 1081-1089,1999. Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/798126/?arnumber=798126>, acessado em 01/12/2016

KOBAYASHI, M.; JUILLERAT, F.; GALLETTO, P.; BOWEN, P.; BORKOVEC, M.; Aggregation and Charging of Colloidal Silica Particles: effect of particle size. **Langmuir**, vol 21, p. 5761-5769, 2005. Disponível em <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la046829z>, acessado em 02/01/2017.

LAI, S.K.; BATRA, A.; COHEN, C. Characterization of polydimethylsiloxane elastomer degradation via cross-linker hydrolysis. **Polymer**, v. 46, p. 4204 – 4211, 2005. Disponível em <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386105002016>, acessado em 01/12/2016

LOK, C-N.; HO, C-M.; CHEN, R.; HE, Q-Y.; YU, W-Y.; SUN, H.; TAM, P K-H.; CHIU, J-F.; C, C-M. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 12, p. 527-534, 2007. Disponível em <http://link-springer-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s00775-007-0208-z>, acessado em 01/12/2016

LOPES, I.J.S., JAYARAM, S.H., AND CHERNEY, E.A., A method for detecting the transition from corona from water droplets to dry-band arcing on silicone rubber insulators. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 9, p. 964-971,2002. Disponível em <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/1115491/?arnumber=1115491>, acessado em 01/12/2016

MANJUMEENA RAJARATHINAM; KALAICHELVAN, P. T., Biogenic nanosilver as a potential antibacterial and antifungal additive to commercially available dish wash and hand wash for an enhanced antibacterial and antifungal activity against selected pathogenic strains. **International Research Journal of Pharmacy**. v4, p 7, 2013

MARK, J. E. Some interesting things about polysiloxanes. **Accounts of Chemical Research**. v. 37, n. 12, p. 946-953, 2004. Disponível em <http://pubs-acsc.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/ar030279z> acessado em 20/12/2016

MINGLIN MA; RANDAL M. H.; Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v 11, p. 193–202, 2006. Disponível em <http://www-sciencedirectcom.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1359029406000379>, acessado em 014/11/2016

MIRSATTARI, S. M.; HAMMOND, R. R.; SHARPE, M. D.; LEUNG, F.; YOUNG, G. B.; Myoclonic status epilepticus following repeated oral ingestion of colloidal silver. *Neurology*, v. 62, p. 1408; 2004, Disponível em <http://www.neurology.org/content/62/8/1408.short>, acessado em 21/11/2016

MONCK, J. J.; BARBIC, M.; SMITH, D. R.; SCHULTZ, D. A.; SCHULTZ, S.; Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **The Journal of Chemistry Physics**, v. 116, n. 15, 2002. Disponível em <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1462610>, acessado em 11/12/2016

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMIREZ, J. T.; YACAMAN, M. J., The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, v. 16, p. 2346-2353, 2005. Disponível em <http://iopscience.iop.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/article/10.1088/0957-4484/16/10/059/meta>, acessado em 17/12/2016

OGBOLE, E. O.; LOU, J.; ILIAS, S.; DESMANE, V.; Influence of surface-treated SiO₂ on the transport behavior of O₂ and N₂ through polydimethylsiloxane nanocomposite membrane. **Separation and Purification Technology**. Vol. 175, P. 358–364. 2016. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1383586616306293>. Acessado em: 26.12.2016

OSMAN, M.A.; ATALLAH, A.; MÜLLER, M.; SUTER, U.W. Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by mica flakes. **Polymer**, v. 42, p. 6545 – 6556, 2001. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386101001288>. Acessado em: 20.12.2016

PAL, S.; TAK, Y.; SONG, J.M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gramnegative bacterium *Escherichia coli*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, p. 1712-1720, 2007. Disponível em: <http://aem.asm.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/content/73/6/1712.short> Acessado em: 25.12.2016

PALSULE, A.S.; CLARSON, S.J.; WIDENHOUSE, C.W. Gamma irradiation of silicones. **Journal of Inorganic Organometallic Polymer**, v. 18, p. 207 – 221, 2008. Disponível em: <http://link-springer-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s10904-008-9205-0>. Acessado em: 25.12.2016

PHILLIPS, A.J., CHILDS, D.J., AND SCHNEIDER, H.M., Ageing of Non-Ceramic Insulators due to Corona from Water Drops. **IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical**, p 1081-1089, 1999. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/772357/?arnumber=772357&tag=1> Acessado em: 26.12.2016

PRABHU, S.; POULOSE, E. K.; Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. **International Nano Letters**, p.32 v 2, 2012. Disponível em: <http://link-springer-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/article/10.1186/2228-5326-2-32> Acessado em: 20.11.2016

RACKLIFFE, G.B., LEE, R.E., FRITZ, D.E., AND HARMON, R.W., Performance Evaluation of 15-KV Polymeric Insulators for Dead-End Type Applications on Distribution Systems. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v- 4, p. 1223-1230, 1989. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/25607/?arnumber=25607> Acessado em: 15.11.2016

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A.; Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 76-83, 2009. Disponível em:

<http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0734975008000918> Acessado em: 21.11.2016

REYNDERS, J.P., JANDRELL, I.R., AND REYNDERS, S.M., Review of Ageing and Recovery of Silicone Rubber Insulation for Outdoor Use. **IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation**, p. 620-631, v.6,1999. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/798119/?arnumber=798119> Acessado em: 19.11.2016

S.M. GUBANSKI; A. DERNFALK; J. ANDERSSON; H. HILLBORG. Diagnostic Methods for outdoor polymeric insulators. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v 14, n. 5; 2007. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.ieee-art-000004339466> Acessado em: 01.12.2016

SANTOS, J. F. L.; SANTOS, M. J. L.; THESING, A.; TAVARES, F.; GRIEP, J.; RODRIGUES, M .R. F. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química. Nova**, Vol. 39, No. 9, 1098-1111, 2016 Disponível em http://quimicanova.sbg.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6482, acessado em 10/11/2016

SCHNEIDER, H. M.; GUIDI, W. W.; BURNHAM, J. T.; GORUR, R. S.; HALL, J. F.; Accelerated aging and “flashover” tests on 138 kV nonceramic line post insulators; **IEEE Transactionson Power Delivery**, v 8, n 1,, p 325-336, 1993. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/180353/?arnumber=180353> Acessado em: 19.11.2016

SEO, J.; LEE, L.P. Effects on wettability by surfactant accumulation / depletion in bulk polydimethylsiloxane (PDMS). **Sensors and Actuators B**, v. 119, p. 192 – 198, 2006. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0925400505009597> Acessado em: 18.12.2016

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 5º ed., 1994.

SIMMONS, S., SHAH, M., MACKEVICH, J., AND CHANG, R.J., Polymer Outdoor Insulating Materials. Part III-Silicone Elastomer Conciderations. IEE Electrical Insulation Magazine, v 13, p. 25-32, 1997. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.ieee-art-000000620515> Acessado em: 18.12.2016

SONG, X.L.; LI, B.; XU, K.; LIU, J.; JU, W.; WANG, J.L., DONG, X.; LI, J.; QI, Y.F. Cytotoxicity of water-soluble mPEG-SH-coated silver nanoparticles in HL- 7702 cells. **Cell Biology Toxicology**, v. 28, p. 225-237, 2012. Disponível em: <http://link-springer-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s10565-012-9218-x> Acessado em: 05.12.2016

SUNDARARAJAN, P.R. Crystalline morphology of poly (dimethylsiloxane). **Polymer**, v. 43, p. 1691 – 1693, 2002. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386101007431> Acessado em: 22.12.2016

VÁZQUEZ, I. R.; NAVA, R.; Application of Nano Particles for the Modification of High Voltage Insulators. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v 20, n 6; 2013. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/6678878/?arnumber=6678878> Acessado em: 17.12.2016

VIRLOGEUX, F., BIANCHINI, D., DELOR-JESTIN, F., BABA, M., AND LACOSTE, J., Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber. **Polymer International**, v53, p. 163-168, 2004. Disponível em: <http://onlinelibrary-wiley-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/pi.1329/full> Acessado em: 11.11.2016

WALLSTROM, S.; DOWLING, K.; KARLSSON, S.; Development and comparison of test methods for evaluating formation of biofilms on silicones. **Polymer Degradation and Stability**, p. 275-262, 2002. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141391002001404> Acessado em: 15.12.2016

WANG, J., WHITE, W. B., ADAIR, J. H.; Optical properties of core–shell structured Ag/SiO₂nanocomposites. *Materials science & engineering: B*. p. 235–238, 2010. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092151070900508X>, acessado em 10/01/2017.

WANG, X., KUMAGAI, S., AND YOSHIMURA, N., Contamination performances of silicone rubber insulator subjected to acid rain. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v 5, p. 909-916, 1998. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/740775/?arnumber=740775> Acessado em: 17.12.2016

WIMPENNY, J., MANZ, W., AND SZEWZYK, U., Heterogeneity in biofilms. **FEMS Microbiology Reviews**, v 24, p. 661-671, 2000. Disponível em: <http://femsre.oxfordjournals.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/content/24/5/661.abstract> , Acessado em: 03.12.2016

XIU, Z.M.; MA, J.; ALVAREZ, P.J.J. Differential effect of common ligands and molecular oxygen on antimicrobial activity of silver nanoparticles versus silver ions. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 9003-9008, 2011. Disponível em: <http://pubs-acsc.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/es201918f>, Acessado em: 26.11.2016

XIU, Z.M.; ZHANG, Q.B.; PUPPALA, H.L.; COLVIN, V.L.; ALVAREZ, P.J.J. Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles. **Nano Letters**, v. 12, p. 4271-4275, 2012. Disponível em: <http://pubs-acsc.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/nl301934w>, Acessado em: 01.12.2016

YOSHIMURA, N., KUMAGAI, S., AND NISHIMURA, S., Electrical and environmental agingof silicone rubber used in outdoor insulation. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v6, p. 632-650, 1999. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org.ez38.periodicos.capes.gov.br/document/798120/?arnumber=798120>, Acessado em: 08.12.2016

ZHANG, X., LIN, G.; KUMAR, S. R.; MARK, J. E. Hydrogels prepared from polysiloxane chains by end linking them with trifunctional silanes containing hydrophilic groups. **Polymer**. v. 50, n. 23, p. 5414-5421, 2009. Disponível em http://ac-els-cdn-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/S0032386109000457/1-s2.0-0032386109000457-main.pdf?_tid=7b1f5c40-cdf9-11e6-94ec-00000aacb35f&acdnat=1483038387_2c6cc5f1a948fac0cba7baa85c008d0d, acessado em 01/11/2016

ZHAO, Y.; ZHANG, X. Mechanical properties evolution of polydimethylsiloxane during crosslinking process. **Materials Research Society Symposium. Proceedings**, v. 975, 2007. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-online-proceedings-library-archive/article/div-classtitlemechanical-properties-evolution-ofpolydimethylsiloxane-during-crosslinking-process/div/587B5A44F907F3B31F58A6268EED90F6>, Acessado em: 03.12.2016

ZHENG F.; HEA C.Q.; FANGA P.F.; WANG B J.G; XIONG B.Y; WANG B K.; LIUA F.W;. PENG X.Y;. XUC X.G; XUC Z.H.; WANG S.J.; The surface structure of UV exposed poly-dimethylsiloxane (PDMS) insulator studied by slow positron beam. **Applied Surface Science**, v 283, p. 327–331, 2013. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0169433213012233>, Acessado em: 21.12.2016