

SÍNTESE DE BIOFILMES DE QUITOSANA RETICULADOS COM TRIPOLIFOSFATO ATUANDO COMO AGENTE QUELANTE NA FIXAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

SYNTHESIS OF CHITOSAN BIOFILMS CROSSLINKED WITH TRIPOLYPHOSPHATE ACTING AS CHELATING AGENT IN THE FIXATION OF SILVER NANOPARTICLES

Guilherme Dilarri¹, Carolina Rosai Mendes², Amarildo Otavio Martins³

¹Graduado em Ciência Biológicas, Mestrando em Microbiologia Aplicada na Universidade Estadual Paulista – Unesp, Rio Claro, SP. E-mail: gui_dila@hotmail.com

²Graduada em Ciência Biológicas pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Araras, SP. E-mail: carolina_rosai@hotmail.com

³Doutor em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Câmpus Blumenau, SC. E-mail: amarildo.martins@pq.cnpq.br

RESUMO

As nanopartículas de prata já foram incorporadas a diversos materiais, utilizando diferentes agentes complexadores. Desta forma, este trabalho visa a incorporação de nanopartículas de prata em biofilmes de quitosana utilizando como agente reticulante e complexante o tripolifosfato de sódio. Utilizou-se o método de redução de sais de prata em meio aquoso para a síntese das nanopartículas, determinando-as por meio das análises de suas bandas plasmônicas por espectrofotometria UV-Vis. Com a finalidade de comparar a eficiência do tripolifosfato foram utilizados biofilmes não reticulados e papel filtro como material controle. As análises em UV-Vis mostraram a presença de uma única banda plasmônica, centrada próximo a 400 nm, característica de nanopartículas com formato esférico. Os estudos de incorporação das nanopartículas de prata mostraram a eficiência do tripolifosfato em sua fixação, complexando toda a prata da solução coloidal testada em comparação aos outros materiais e comprovando, assim, a eficiência do tripolifosfato como um agente quelante na fixação das nanopartículas de prata.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata, quitosana, tripolifosfato, polímero, adsorção.

ABSTRACT

Silver nanoparticles have been incorporated in the various materials, using different complexation agents. The work aims at the incorporation of silver nanoparticles in biofilms of chitosan using as agent crosslinker and complexing sodium tripolyphosphate. We used the method of reduction of silver salts in aqueous medium for synthesis of nanoparticles, determining the through the analysis of their plasmonic band by UV-Vis spectrophotometry. In order to compare the efficiency of tripolyphosphate was used biofilms non-crosslinked and filter paper as material control. The analyses in UV-Vis showed the presence of a single plasmon band centered around 400 nm, which is indicative of nanoparticles with spherical shape. Studies of incorporation of the silver nanoparticles showed the efficiency of tripolyphosphate in fixing, complexing all the silver colloidal solution tested in comparison to others materials, thus proving the efficiency of tripolyphosphate as a chelating agent in the fixation of silver nanoparticles.

Keywords: Silver nanoparticles, chitosan, tripolyphosphate, polymer, adsorption.

1 – INTRODUÇÃO

Com advento da Nanotecnologia e a Nanociência novos materiais tem sido desenvolvidos e modificados em suas estruturas, gerando novas tecnologias para serem incorporados à sociedade atual. As Nanopartículas de Prata (NP Ag) é um dos principais materiais de interesse industrial, devido às suas propriedades como boa condutividade, elevado efeito catalítico, alta área superficial e excelente atividade antimicrobiana (ANTUNES *et al.*, 2013).

Apesar das complexidades estruturais, físicas e químicas das NP Ag, existem vários métodos já pré-concebidos devidamente fundamentados para a realização da sua síntese como é descrito por Jana; Gearheart; Murphy (2001), Jian; Youngchang; Yimin (2004), Yin *et al.* (2004), Gorup (2010). No entanto, compósitos de NP

Ag incorporados a materiais poliméricos vêm apresentando novas propriedades na nanociência (REGAN, CHAPMAN, SULLIVAN, 2012).

Os polímeros são um dos materiais mais usados na indústria, possuindo um potencial de aplicação multidimensional, e cada vez mais são produzidas e desenvolvidas tecnologias utilizando polímeros de fontes renováveis. O uso de polímeros naturais para aplicações diversificadas têm sido de vital importância para os avanços das ciências, e apresentam várias vantagens como ser de fácil obtenção, ser biocompatível e biodegradável (AZEVEDO *et al.*, 2007).

A quitosana é o segundo polissacarídeo mais abundante da natureza, é encontrado nos crustáceos, em exoesqueletos de alguns insetos e na parede celular de muitos fungos e algas (HUERTA *et al.*, 2012). O biopolímero quitosana possui diversas aplicações podendo

ser sintetizado desde biofilmes até microesferas e nanoesferas de quitosana para diversos usos e aplicações. As proporções de participação no mercado mundial da quitosana são: 50% nutracêuticos, 17% aplicações como agentes flocculantes, 10% usos em alimentos, 5% uso em cosméticos, 5% agricultura, 6,5% nas indústrias têxteis e de papel e 6,5% na indústria farmacêutica e médica (KRISTBERGSON, 2003).

Modificações, como reticulação utilizando glutaraldeído, tripolifosfato e incorporações de substâncias, como o ácido ascórbico, iodo, ferro, nanopartículas de prata, urucum, nisina, natamicina descritas por Pozza *et al.* (2000), Fagundes *et al.* (2008), Mello e Cunha (2010), Huerta *et al.* (2012), Silva (2013), Santana *et al.* (2013) possibilitam potencializar a quitosana na forma de biofilmes em diversas áreas, como engenharia de alimentos (CÉ, 2009), biotecnologia (ANDRADE *et al.*, 2012), nanotecnologia (SEGALA *et al.*, 2012) e engenharia química (KIMURA *et al.*, 2000).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo sintetizar e modificar biofilmes de quitosana por meio da reticulação com tripolifosfato, atuando como agente quelante na fixação de NP Ag pelo método de redução de sais em meio aquoso. Produzir-se-á, assim, um novo material com potencial de aplicação em diversos setores industriais, como exemplo na embalagem e conservação de alimentos, biofilmes antimicrobianos, aplicação na engenharia e confecção de materiais, fármacos e implantes, como relatado por Kurita (1997), Koide (1998), Majeti e Kumar (2000), Khor e Lim (2003), Mai-Ngam e Sagnella (2005), Andrade *et al.* (2012), e Segala *et al.* (2012).

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Quitosana

A quitosana utilizada neste trabalho é derivada de casca de camarão e foi adquirida da empresa Purifarma, São Paulo, Brasil, possuindo as seguintes características físico-químicas: 90% de grau de desacetilação, isto corresponde a $5,6 \times 10^{-3}$ mols de grupos amino por grama de biopolímero, granulometria de 80 mesh, pH de 7,50 e densidade de 0,38 g/mL, como é descrito por Martins (2005).

Preparação dos biofilmes de quitosana

Para a preparação dos biofilmes de quitosana dissolveu-se 4 g do pó de quitosana em 200 mL de ácido acético (CH₃COOH) a 5% em meio aquoso. A solução formada ficou sobre agitação constante durante 24 horas. Em seguida, com uma bureta (20 mL) titulou-se o gel formado em moldes de Teflon® na forma de placa de Petri, adicionando-se 20 mL do gel em cada molde de Teflon®, com uma altura de 3,5 mm dos moldes. Depois desse processo os moldes contendo o gel de quitosana foram colocados para secar em temperatura ambiente na ausência de luz. Depois de secos os biofilmes foram separados dos moldes de Teflon®.

Reticulação dos biofilmes de quitosana com tripolifosfato

Os biofilmes de quitosana ficaram submersos em uma solução de tripolifosfato de sódio (Na₃P₃O₁₀) 10% (m/v), utilizando a relação de 3,0 mL de solução de tripolifosfato para 1 g de biofilme. Os biofilmes ficaram submersos por um período de 24 horas à temperatura ambiente na ausência de luz (LAUS *et al.*, 2006). Em seguida os biofilmes foram lavados com água destilada e colocados para secar a temperatura ambiente.

Síntese das nanopartículas de prata (NP Ag)

Os reagentes utilizados na síntese das NP Ag foram de grau analítico, todos da marca Merck. As NP Ag foram sintetizadas por meio do método de redução química de sais de prata em meio aquoso, de acordo com o procedimento descrito por Gorup (2010). Conhecido também como Método do Citrato (TURKEVICH, STEVENSON, HILLIER, 1953). Inicialmente dissolveu-se 0,025 g de nitrato de prata (AgNO₃) em 50 mL de água deionizada (18,2 MΩ/cm), obtida a partir de um sistema Milli-Q (Millipore), em um balão de fundo redondo (100 mL). Separadamente em um béquer preparou-se uma solução de citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇) adicionando 2,20 g em 25 mL de água deionizada.

A solução de nitrato de prata foi mantida no balão de fundo redondo sobre aquecimento constante até atingir a temperatura de 90 °C. Em seguida adicionou-se lentamente, sobre gotejamento, 0,5 mL da solução de citrato de sódio preparado anteriormente, esse procedimento foi realizado com agitação manual constante, a temperatura de 90 °C. Ao atingir uma coloração amarelo-ouro imediatamente adicionou-se uma alíquota de 0,1 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) e colocou-se o balão em um recipiente com água à temperatura de 20 °C para resfriar a solução.

Em seguida a solução com NP Ag foi colocada em frascos âmbar e armazenados em ambiente refrigerado a 4 °C na ausência de luz.

Caracterização das NP Ag

A caracterização das NP Ag foi realizada pelas propriedades ópticas da solução aquosa, analisando o comprimento de onda máxima de absorção (λ_{max}). Os espectros de absorção moleculares na região do UV-Vis da solução contendo NP Ag foram feitos utilizando um espectrofotômetro marca Thermo – modelo Biomate 3, na faixa de comprimento de onda de 250 a 700 nm, utilizando-se cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm.

Incorporação das NP Ag nos biofilmes de quitosana

Os biofilmes de quitosana reticulados com tripolifosfato foram colocados na solução aquosa de NP Ag, em temperatura ambiente e na ausência de luz, por um período de 24 horas. Quando o tempo de equilíbrio de um material em relação a uma substância é desconhecido, usam-se

grandes períodos de contato para evitar erros nas análises (PETKOVSKA, 2008). Em seguida os biofilmes foram colocados para secar em temperatura ambiente na ausência de luz.

Com o objetivo de comparar a intensidade e eficiência da incorporação de NP Ag pelos biofilmes de quitosana reticulados com o tripolifosfato, atuando como agente quelante, foram utilizado outros materiais testes: os biofilmes de quitosana não reticulados; e o papel filtro esterilizado (marca J Prolab, n. 9,0 com permeabilidade ao ar de 14 l/s m², poros de 14 µm, 205 µm de espessura e 80 g/m² de gramatura). Cada material foi submerso na solução de NP Ag por um período de 24 horas, exatamente igual aos biofilmes reticulados. Em seguida, alíquotas das soluções de NP Ag foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, com a intenção de verificar a quantidade de NP Ag presente nas amostras depois de 24 horas, podendo desta forma comparar a capacidades desses materiais em reter as NP Ag.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os biofilmes formados apresentaram características similares, não apresentando nenhuma irregularidade ou deformação que os desqualificasse como material para uso no respectivo experimento. Para ser utilizado como sistema polimérico formador de filmes, além de ser transparente o filme deve ser visualmente homogêneo e se formar em um intervalo de tempo adequado (OSHIRO JUNIOR, SHIOTA, CHIAVACCI, 2014).

Os biofilmes reticulados se destacaram por apresentar uma maior rigidez e resistência. Essas diferenças acontecem devido à reticulação da quitosana com o tripolifosfato, ocorrendo à protonação dos grupos amino e a interação com os agrupamentos fosfatos, alterando assim a conformação da estrutura química da quitosana, como é mostrado nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 – Estrutura química da quitosana evidenciando o grupo amino

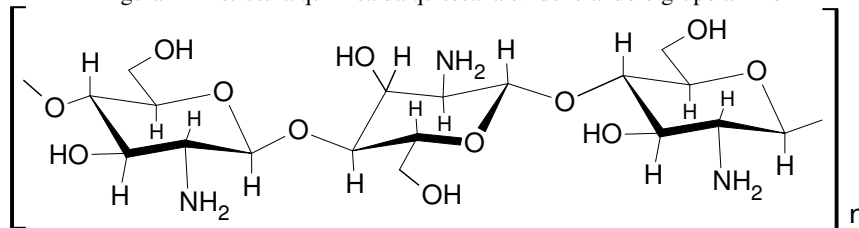
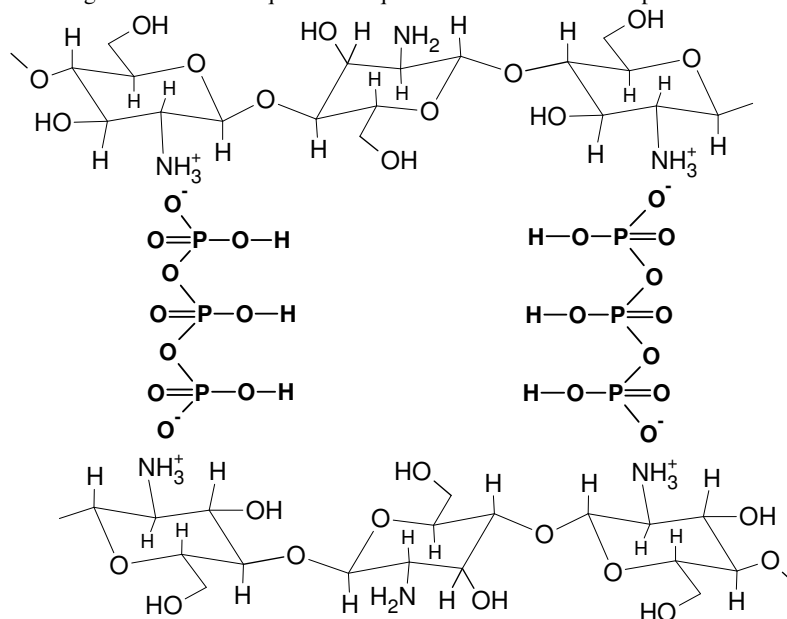
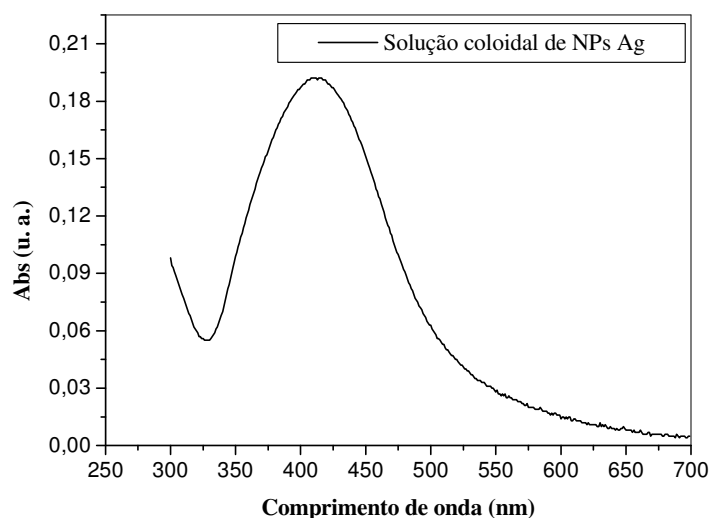


Figura 2 – Estrutura química da quitosana reticulada com tripolifosfato



A solução coloidal de NP Ag sintetizada neste trabalho apresentou uma coloração amarelo-ouro como é descrito por: Turkevich, Stevenson, Hillier (1953); Jana, Gearheart, Murphy (2001); Gorup (2010); e Regan, Chapman, Sullivan (2012). A análise realizada no espectrofotômetro UV-Vis registrou uma faixa máxima de absorção próxima á 400 nm, conforme Figura 3.

Figura 3 – Espectro UV-Vis da solução coloidal de NP Ag. Banda plasmônica com comprimento de onda máximo próximo a 400 nm

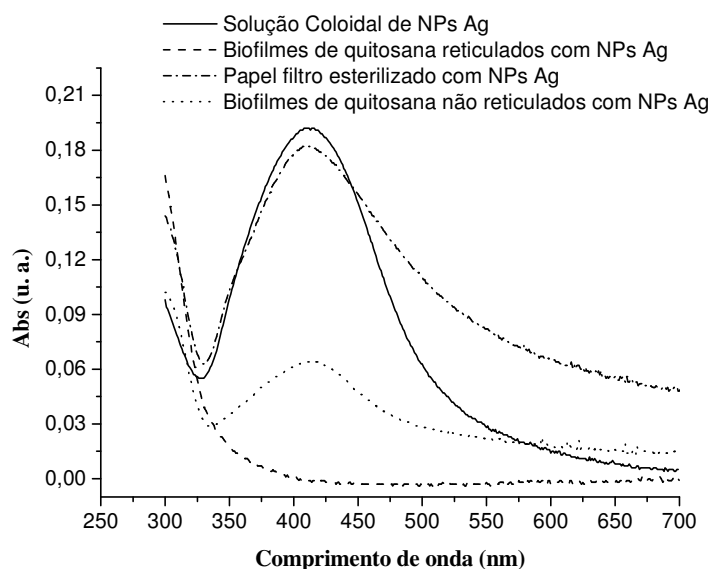


Essa faixa de absorção é típica de soluções coloidais de NP Ag, como é descrito por Noguez (2007), Pinto *et al.* (2010), Antunes (2013). A solução apresentou também apenas uma banda plasmônica, indicando que a solução contém NP Ag com o formato esférico. Apenas uma banda plasmônica é esperada no espectro de absorção de NP Ag

esféricas, enquanto NP Ag anisotrópicas podem dar origem a duas ou mais bandas, dependendo do formato das mesmas (KLABUNDE, 2001).

Na figura 4 são mostrados os espectros UV-Vis das soluções coloidais de NP Ag depois de 24 horas de contato com os materiais testados.

Figura 4 – Espectro UV-Vis das soluções coloidais de NP Ag depois de 24 horas de imersão dos respectivos materiais testados



É possível observar que o espectro sofreu apenas uma redução e não teve alterada, assim, sua banda plasmônica original, comprovando que os materiais retêm as NP Ag. Se a absorção apenas reduz e não tem alterada a estrutura do seu espectro inicial, isso comprova que a substância foi retirada inteira da amostra, diminuindo, assim, sua quantidade na solução (GLENN; GOLD, 1983).

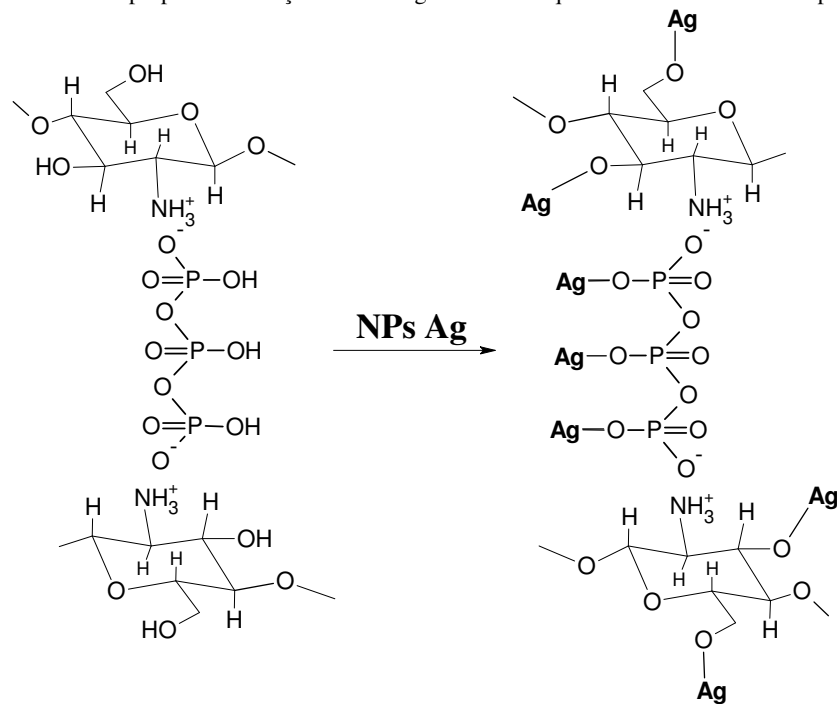
O papel filtro foi o material testado que menos conseguiu reter as NP Ag, demonstrando não possuir a capacidade de incorporar as NP Ag em sua estrutura. Esse resultado comprovou que o papel filtro não produz nenhum tipo de ligação com as NP Ag, não ocorrendo nenhum tipo de interação química papel-NP Ag.

O biofilme de quitosana conseguiu reter certa quantidade de NP Ag, porém, quando comparado com os biofilmes de quitosana reticulados com tripolifosfato percebe-se uma grande diferença. As interações da quitosana sem o tripolifosfato com as NP Ag ocorrem devido a ligações químicas com os grupos amino do biopolímero. Outro possível grupo de ligação na estrutura da quitosana seria em seu radical hidroxila. Os grupos aminos e os radicais hidroxilas são os principais pontos de

interações químicas da quitosana (LEE, SHEN, SHYU, 2001).

Apesar de não haver mais a disponibilidade dos grupos aminos nos biofilmes reticulados, sua nova estrutura possui mais radicais hidroxilas, aumentando os grupos químicos que irão atuar na interação e conseqüentemente na incorporação das NP Ag. Na Figura 5 é mostrado o mecanismo proposto á complexação das NP Ag com os biofilmes reticulados.

Figura 5 – Estrutura proposta na fixação das NP Ag no biofilme quitosana reticulada com tripolifosfato



Desta forma, é idealizado que as NP Ag irão se ligar com os átomos de oxigênio, devido á sua forte interação eletrônica, expulsando os H⁺ dos radicais hidroxilas.

Os biofilmes de quitosana reticulados e incorporados com NP Ag apresentaram as mesmas características físicas de antes, diferindo-se apenas na coloração, que apresentou um leve escurecimento amarelo. Apesar de não se ter estudado o tempo de viabilidade do material formado, sabe-se que a quitosana apresenta uma durabilidade maior quando é reticulada, como é descrito por Martins (2005). Desta forma, supõe-se que os biofilmes reticulados com NP Ag terão um maior tempo de vida que um biofilme de quitosana normal.

CONCLUSÕES

Os biofilmes de quitosana reticulados com tripolifosfato mostraram-se eficientes na incorporação das NP Ag. A reticulação com tripolifosfato permitiu uma maior ligação das partículas nanométricas de prata, quando comparado com o material não reticulado. Apesar de não se ter estudado sua aplicabilidade neste trabalho é sabido que o material possui diversas funcionalidades, podendo ser utilizado em diversas áreas.

Além do desenvolvimento de um novo material, o trabalho também contribuiu para o estudo da fixação e complexação de nanopartículas de prata em superfícies, podendo o tripolifosfato ser usado para essa complexação em outros tipos de materiais, facilitando assim a incorporação de NP Ag em outras estruturas, cooperando desta forma para o estudo da nanotecnologia e desenvolvimento de materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao grupo de pesquisa NEA/UFSCar (Núcleo de Estudos Ambientais da Universidade Federal de São Carlos, SP) pelo apoio financeiro e estrutura para a realização e desenvolvimento do experimento.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, F. A. C. S.; RIGO, E. C. S.; VERCÍK, L. C. O.; MELO, M. P.; CUNHA, L. T.; MIRANDA, E. T.; FONTANA, C. R. Inserção de nanopartículas de prata em hidroxipatita: Efeito antibacteriano sobre *Staphylococcus aureus*. **Anais do Congresso Latino-americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**, CD-ROM, Natal, RN, Brasil, 2012. p. 12-24. PMID:22362681.

- ANTUNES, F. S.; DAL'ACQUA, N.; BERGMANN, C. P.; GIOVANELA, M. Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata como agentes antimicrobianos. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, n. 1, p. 20-26, 2013. <http://dx.doi.org/10.4013/ete.2013.91.03>.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: Aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007.
- CÉ, N. **Utilização de filmes de quitosana contendo nisina e natamicina para cobertura de kiwis e morangos minimamente processados**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Ciências e Tecnologia dos Alimentos, Porto Alegre, 2009. PMCid:PMC2706530.
- FAGUNDES, T.; BACHMANN, A. W. L.; TOMAZ, H. S. O.; RODRIGUES, C. A. Adsorção de arsênio(V) pela quitosana ferro-III reticulada. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1305-1309, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000600006>.
- GLENN, J. K.; GOLD, M. H. Decolorization of several polymeric dyes by the ligning-degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 45, n. 6, p. 1741-1747, 1983. PMID:16346307 PMCid:PMC242532.
- GORUP, L. F. **Nanopartículas coloidais de ouro e prata e sua funcionalização com Dibutil-Dicalcogenetos**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, São Carlos, SP, Brasil, 2010.
- HUERTA, A. C.; RICÓN, M. C.; INCIARTE, A. C. V.; LÓPEZ, A. Obtención y caracterización de película de quitosano elaborado a partir de los desechos de la industria cangrejera. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 13, n. 3, p. 77-88, 2012.
- JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. **Chemical Communications**, v. 7, p. 617-618, 2001. <http://dx.doi.org/10.1039/b100521i>.
- JIAN, Z.; YONGCHANG, W.; YIMIN, L. Fluorescence spectra character of silver-coated gold colloidal nanoshells. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 232, p. 155-161, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.10.017>.
- KHOR, E.; LIM, L. Y. Implantable applications of chitin and chitosan. **Biomaterials**, v. 24, p. 2339-2349, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00026-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00026-7).
- KIMURA, I. Y.; POZZA, F.; FELIX, E. G.; STOLBERG, J.; FÁVERE, V. T. Adsorção do corante Remazol Brilliant Orange 3R (Reativo Laranja 16) por microesferas de quitosana reticuladas. **Anais do 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, Florianópolis, SC, Brasil, 2000. p. 423-432.
- KLABUNDE, K. J. Semiconductor Nanocrystals. **Nanoscale Materials in Chemistry**, New York, John Wiley & Sons, p. 287, 2001. <http://dx.doi.org/10.1002/0471220620>.
- KOIDE, S. S. Chitin-chitosan: Properties, benefits and risks. **Nutrition Research**, v. 18, n. 6, p. 1091-1101, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0271-5317\(98\)00091-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0271-5317(98)00091-8).
- KRISTBERGSON, K.; EINARSSON, J. M.; HAUKSSON, S. P.; GILLASION, J. Recent Developments in deacetylation of chitin, and possible applications in food formulations. **New York: Print Current Journal**, 2003.
- KURITA, K. Chemistry and applications of chitin and chitosan. **Polymer Degradation and Sfabilify**, v. 59, p. 17-20, 1997.
- LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FAVERE, V. T.; PEDROSO, R.; BENASSI, J.; GEREMIAS, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para a remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 34-39, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000100008>.
- LEE, S. T.; SHEN, Y. J.; SHYU, S. S. Equilibrium and kinetic studies of cooper (II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**, v. 42, p. 1879-1892, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00402-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00402-X).
- MAI-NGAM, K.; SAGNELLA, S. Chitosan based surfactant polymers designed to improve blood compatibility on biomaterials. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 42, p. 147-155, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.07.001>.
- MAJETI, N. V.; KUMAR, R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, p. 1-27, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00038-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00038-9).
- MARTINS, A. O. **Síntese, caracterização e aplicação analítica do biopolímero quitosana funcionalizado com quelantes hidroxibenzopiridínicos**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, SC, Brasil, 2005.
- MELLO, K. H. L.; CUNHA, M. G. C. Incorporação de ácido ascórbico em filmes de quitosana. **Anais do Congresso de Iniciação Científica da UFPE, CD-ROM**, Recife, PE, Brasil, 2010. p. 32-36. PMID:20576124 PMCid:PMC2912243.
- NOGUEZ, C. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 111, p. 3806-3819, 2007. <http://dx.doi.org/10.1021/jp066539m>.
- OSHIRO JUNIOR, J. A.; SHIOTA, L. M.; CHIAVACCI, L. A. Desenvolvimento de formadores de filmes poliméricos orgânico-inorgânico para liberação controlada

de fármacos e tratamento de feridas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 19, n. 1, p. 24-32, 2014.

PETKOVSKA, M. Nonlinear FR-ZLC method for investigation of adsorption equilibrium and kinetics.

Adsorption, v. 14, n. 2, p. 223-239, June 2008.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10450-007-9079-4>.

PINTO, V. V.; FERREIRA, M. J.; SILVA, R.; SANTOS, H. A.; SILVA, F.; PERREIRA, F. Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 364, p. 19-25, 2010.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.015>.

POZZA, F.; KIMURA, I. Y.; PEDROSA, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Cibacron Blue F3G-A imobilizado em microesferas de quitosana como adsorvente de proteínas. **Anais do 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, Florianópolis, SC, Brasil, 2000. p. 449-455.

REGAN, F.; CHAPMAN, J.; SULLIVAN, T. **Nanoparticles in anti-microbial materials: Use and characterisation**. East of England: Cambridge, United Kingdom, 2012.

SANTANA, M. C. C. B.; MACHADO, B. A. S.; SILVA, T. N.; NUNES, I. L.; DRUZIAN, J. I. Incorporação de Urucum como aditivo em embalagens biodegradáveis a base de quitosana. **Ciência Rural**, v. 43, n. 3, p. 544-550, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782013005000012>.

SEGALA, K.; BIZARRIA, M. T.; MARTINEZ, E. F.; INNOCENTINE MEI, L. H. Estudo comparativo do efeito antimicrobiano de nanopartículas de prata incorporadas em nanofibras eletrofiadas de quitosana/poli-óxido de etileno. **Anais do Congresso Latino-americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**, CD-ROM, Natal, RN, Brasil, 2012. p. 25-35.

SILVA, D. C. **Desenvolvimento de partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e ferro (III) e seu emprego na remoção do arsênio(V) de águas**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 2013.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. The formation of colloidal gold. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 670-673, 1953.
<http://dx.doi.org/10.1021/j150508a015>.

YIN, H.; YAMAMOTO, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, p. 66-70, 2004.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.006>.