



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA NA MATRIZ  
POLIMÉRICA DE TERMOPLÁSTICO ELASTOMÉRICO POLIESTER (TPE-E) POR  
DIFERENTES TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO VISANDO AÇÃO BACTERICIDA**

**Leonardo Guedes Marchini**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra**

**São Paulo  
2018**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA NA MATRIZ  
POLIMÉRICA DE TERMOPLÁSTICO ELASTOMÉRICO POLIESTER (TPE-E) POR  
DIFERENTES TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO VISANDO AÇÃO BACTERICIDA**

**Leonardo Guedes Marchini**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra**

**Versão Corrigida**

**São Paulo  
2018**

Aos meus pais, Sidney Marchini e Terezinha Guedes Marchini, a minha esposa, Aline Z.B. Marchini, por sempre me apoiarem, por acreditarem em mim, por me segurarem em momentos de pensar em desistir, por me fazer acreditar que tudo seria possível. Sem vocês eu não chegaria até aqui. Meu eterno amor e gratidão por vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

A Dra. Duclerc Fernandes Parra por tudo, pela orientação, pelo vasto conhecimento que me foi passado, pela paciência, por confiar e acreditar no projeto. Fica aqui minha eterna gratidão desde o primeiro dia em 2005.

Aos alunos de mestrado Camila Bassetti e Vinicius Juvino dos Santos pela enorme ajuda durante esses quatro anos de doutorado. Sem vocês tudo teria sido mais difícil e eu não teria chegado até aqui. Por vocês minha eterna gratidão e respeito.

Ao Eleosmar Gasparin, IPEN-CQMA, Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente, pelos ensaios de análise térmica e paciência.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente, Dr. Henrique P. Ferreira, Dra. Maria José A. Oliveira e Dra. Luiza Mello pela ajuda, paciência e companhia nestes 4 anos.

Ao time de microscopia do CCTM, ao time de fluorescência de raios X do CLA e ao pessoal do irradiador multipropósito do CTR CNEN e IPEN pela ajuda, oportunidade e confiança no meu doutorado.

Ao professor Nilton Lincopan e sua equipe do Departamento de Microbiologia, no Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo pelos testes de realizados e pelo conhecimento trocado.

A Celanese por permitir que este sonho fosse realizado e pelo apoio desde o primeiro dia de doutorado.

“ Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela. ”

**Albert Einstein**

## RESUMO

MARCHINI, Leonardo G. **Estudo da incorporação de nanopartículas de prata na matriz polimérica de termoplástico elastomérico poliéster (TPE-E) por diferentes técnicas de processamento visando ação bactericida.** 2018. 142p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo

A primeira parte do estudo consistiu em caracterizar as amostras de termoplástico elastomérico poliéster (TPE-E) modificadas via irradiação gama ( $\gamma$ ) em presença de atmosfera de oxigênio e irradiadas com fonte de  $^{60}\text{Co}$  nas doses de 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy. Na segunda parte foram realizadas as caracterizações das dispersões coloidais de prata metálica adsorvida em sílica pirogênica (AgNPs<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) e do óxido de zinco aditivado com prata metálica adsorvida em sílica pirogênica (AgNPs<sub>ZnO</sub>). Na terceira e última parte, as concentrações de 250, 500, 1000 e 5000 ppm, em massa, de AgNPs<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, idem para AgNPs<sub>ZnO</sub>, foram misturados mecanicamente por 30 minutos com 1 % em massa de óleo ALKEST TW 80, 0.3 % em massa de anti-oxidante Irganox 1010 e grânulos de TPE-E, posteriormente processados, independentemente, via injeção plástica, extrusão monorosca e irradiação com prensagem a quente. As técnicas de caracterização utilizadas no trabalho foram: espectroscopia no infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV-EDS), microscopia eletrônica de transmissão com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MET-EDS), índice de fluidez (MFR) e ensaios de tração. As amostras de TPE-E irradiadas apresentaram diminuição da temperatura de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) e do índice de fluidez (IF) com o aumento da dose de irradiação. Foi possível observar nos resultados obtidos por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda a presença de prata nos compostos de sílica pirogênica e de óxido de zinco com sílica pirogênica. Todas as amostras de TPE-E contendo aditivos AgNPs<sub>SiO<sub>2</sub></sub> e AgNPs<sub>ZnO</sub> obtidas pelas diferentes técnicas apresentaram atividade bactericida para bactéria Gram-

negativa *Escherichia coli* (*E.Coli*) e a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (*S.Aureus*), sendo os melhores resultados obtidos nos filmes de TPE-E irradiados e prensados com 0.5 % de AgNPs\_ZnO com doses de 20 e 50 kGy e 0.5 % AgNPs\_SiO<sub>2</sub> com doses de 0 e 20 kGy.

## ABSTRACT

MARCHINI, Leonardo G. **Study of the different processing techniques of silver nanoparticles incorporation in the polymer matrix of polyester elastomeric thermoplastic TPE-E aiming bactericidal action.** 2018. 142p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo

The first part of the study consisted of characterizing samples of thermoplastic polyester elastomeric polyester (TPE-E) modified by gamma irradiation ( $\gamma$ ) in the presence of oxygen atmosphere and irradiated with a  $^{60}\text{Co}$  source at doses of 5, 10, 20, 30, 50 and 100 kGy. In the second part, the characterization of the colloidal dispersion of silver silicon adsorbed pyrogenic silica ( $\text{AgNPs\_SiO}_2$ ) and the zinc oxide added with colloidal dispersion of metallic silver adsorbed on silica pyrogen ( $\text{AgNPs\_ZnO}$ ). In the third and final part, concentrations of 250, 500, 1000 and 5000 ppm, mass%, of  $\text{AgNPs\_SiO}_2$ , identical to  $\text{AgNPs\_ZnO}$ , were mixed mechanically for 30 minutes with 1% by mass of ALKEST TW 80 oil, 0.3% by mass of Irganox 1010 anti-oxidant and TPE-E granules, further processed independently, via plastic injection, monosulfur extrusion and irradiation with hot pressing. The characterization techniques used in the work were: infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectrometry by wavelength dispersion (WD-XRF), scanning electron microscopy with X-ray energy dispersion spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy with X-ray energy dispersion spectroscopy (TEM-EDS), melt flow index (MFR) and traction tests. The irradiated TPE-E samples showed a decrease in degradation temperature ( $T_{\text{onset}}$ ) and melt flow index (IF) with increasing irradiation dose. It was possible to observe in the results obtained by X-ray fluorescence spectrometry by wavelength dispersion the presence of silver in the silica pyrogenic compounds and of zinc oxide with pyrogenic silica. All the TPE-E samples containing additives  $\text{AgNPs\_SiO}_2$  and  $\text{AgNPs\_ZnO}$  obtained by the different techniques presented bactericidal activity for Gram-negative bacteria *Escherichia coli* (*E.Coli*) and Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* (*S.Aureus*), being the best results obtained in the TPE-E films irradiated and pressed with 0.5%



AgNPs\_ZnO at doses of 0, 20 and 50 kGy and 0.5% AgNPs \_SiO<sub>2</sub> at doses of 0 and 20 kGy.

## LISTA DE FIGURA

<b>Figura 1</b> - Algumas aplicações de AgNPs na área da saúde humana. ....	20
<b>Figura 2</b> - Mecanismo de ação bactericida da prata.....	21
<b>Figura 3</b> - Estrutura química do termoplástico poliéster elastômero (TPE-E).....	38
<b>Figura 4</b> - Pellets de termoplástico poliéster elastômero (TPE-E) irradiados com diferentes doses.....	38
<b>Figura 5</b> - Estrutura química do Irganox 1010 da Basf.....	40
<b>Figura 6</b> - Estrutura química de Alkest TW 80 da empresa Oxiteno.....	40
<b>Figura 7</b> - Método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs_SiO <sub>2</sub> e AgNPs_ZnO via extrusão monorosca.e as técnicas de caracterização utilizadas.....	41
<b>Figura 8</b> - Método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs_SiO <sub>2</sub> e AgNPs_ZnO via extrusão monorosca com radiação ionizante e as técnicas de caracterização utilizadas.....	42
<b>Figura 9</b> - Método de obtenção corpos de prova de TPE-E com AgNPs_ZnO via injeção. e as técnicas de caracterização utilizadas. ....	43
<b>Figura 10</b> - Método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs_SiO <sub>2</sub> e AgNPs_ZnO via mistura mecânica e prensagem a quente e as técnicas de caracterização utilizadas.....	44
<b>Figura 11</b> - Método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs_SiO <sub>2</sub> e AgNPs_ZnO via mistura mecânica com radiação ionizante, prensagem a quente e as técnicas de caracterização utilizadas. ....	45
<b>Figura 12</b> - Procedimento norma JIS Z 2801.....	49
<b>Figura 13</b> - Espectros de FTIR do TPE-E_puro no intervalo de número de onda de 4000 – 2000 cm <sup>-1</sup> .....	50
<b>Figura 14</b> - Espectros de FTIR do TPE-E_puro intervalo de número de onda de 2000 – 500 cm <sup>-1</sup> .....	51
<b>Figura 15</b> - Curvas de DSC do TPE-E_puro em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	52
<b>Figura 16</b> – Curva de TGA do TPE-E_puro em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	53
<b>Figura 17</b> – Difrátograma do TPE-E_puro.....	54
<b>Figura 18</b> - Espectros de FTIR do TPE-E_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 e 20 kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm <sup>-1</sup> .....	55
<b>Figura 19</b> - Espectros de FTIR do TPE-E_puro e do TPE-E irradiado com 30, 50 e 100 kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 20</b> – Curvas de DSC do TPE-E_puro e TPE-E irradiado com 5, 10 e 20 kGy em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	57
<b>Figura 21</b> – Curvas de DSC do TPE-E_puro e TPE-E irradiado com 30, 50 e 100 kGy em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	57
<b>Figura 22</b> – Curvas de TGA do TPE-E_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 e 20 kGy em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	59
<b>Figura 23</b> – Curvas de TGA do TPE-E_puro e do TPE-E irradiado com 30, 50 e 100 kGy em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	59
<b>Figura 24</b> - Resultados do ensaio de tração de tensão no ponto máximo (MPa) do TPE-E_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy sem tratamento térmico. ....	61
<b>Figura 25</b> - Resultados do ensaio de tração de tensão no ponto máximo (MPa) dos TPE-E irradiados com 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico ( _T) a 110°C por 4 horas.....	61

<b>Figura 26</b> - Resultados do ensaio mecânico de alongamento no ponto máximo (%) do TPE-E_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy sem tratamento térmico. ....	62
<b>Figura 27</b> - Resultados do ensaio de alongamento no ponto máximo (%) do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico ( _T) de 110 °C por 4 horas.....	63
<b>Figura 28</b> - Resultados do ensaio mecânico de módulo de elasticidade (MPa) do TPE-E_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy sem tratamento térmico.....	64
<b>Figura 29</b> - Resultados do ensaio mecânico de módulo de elasticidade (MPa) do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico ( _T) de 110 °C por 4 horas.....	64
<b>Figura 30</b> - Resultados do ensaio de índice de fluidez (g/10min) dos pellets TPE-E_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico ( _T) de 110°C por 4 horas. ....	66
<b>Figura 31</b> - Espectro de FTIR do AgNPs_SiO <sub>2</sub> no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm <sup>-1</sup> . ....	67
<b>Figura 32</b> – Difratoograma do AgNPs_SiO <sub>2</sub> .....	67
<b>Figura 33</b> - Imagem de MEV do AgNPs_SiO <sub>2</sub> . ....	69
<b>Figura 34</b> – Espectro de EDS do AgNPs_SiO <sub>2</sub> no ponto 1 (Pt 1). ....	69
<b>Figura 35</b> – Espectro de EDS do AgNPs_SiO <sub>2</sub> no ponto 2 (Pt 2). ....	70
<b>Figura 36</b> - Imagem de MET da AgNPs_SiO <sub>2</sub> .....	71
<b>Figura 37</b> - Espectro de EDS do AgNPs_SiO <sub>2</sub> .....	72
<b>Figura 38</b> - Espectro de FTIR do AgNPs_ZnO no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm <sup>-1</sup> . ....	73
<b>Figura 39</b> – Difratoograma do AgNPs_ZnO. ....	74
<b>Figura 40</b> - Imagem de MEV do AgNPs_ZnO.....	76
<b>Figura 41</b> – Espectro de EDS do AgNPs_ZnO no ponto 2 (Pt 2). ....	76
<b>Figura 42</b> – Espectro de EDS do AgNPs_ZnO no ponto 3 (Pt 3). ....	77
<b>Figura 43</b> - Imagens de MET da AgNPs_ZnO.....	78
<b>Figura 44</b> - Espectros de EDS do AgNPs_ZnO da imagem A e B da figura 43. ....	79
<b>Figura 45</b> - Espectros de FTIR do TPE-E_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> irradiados com 20kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm <sup>-1</sup> . ....	80
<b>Figura 46</b> - Espectros de FTIR do TPE-E_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> irradiado com 20kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 2000 cm <sup>-1</sup> . ....	81
<b>Figura 47</b> -Curva de DSC em atmosfera de N <sub>2</sub> do TPE-E_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> irradiado com 20kGy. ....	82
<b>Figura 48</b> -Curva de DSC em atmosfera de N <sub>2</sub> do TPE-E_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> irradiado com 20kGy. ....	82
<b>Figura 48</b> - Curvas de TGA em atmosfera de N <sub>2</sub> de TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5% de AgNPs_SiO <sub>2</sub> e TPE-E com 0,05 e 0,5% de AgNPs_SiO <sub>2</sub> irradiado com 20kGy. ....	84
<b>Figura 50</b> - Difratoograma de TPE-E_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> irradiado com 20kGy. ....	86
<b>Figura 51</b> - Difratoograma de TPE-E_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> irradiado com 20kGy. ....	86

<b>Figura 52</b> - Imagem de MEV do filme de TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> analisado na fratura. ...	87
<b>Figura 53</b> - Espectro de EDS do filme de TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> analisado na fratura na parte 1 (Pt 1). .....	88
<b>Figura 54</b> - Espectro de EDS do filme de TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> analisado na fratura na parte 2 (Pt 2). .....	88
<b>Figura 55</b> - Imagem de MEV do filme de TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> analisado na superfície. ....	89
<b>Figura 56</b> - Espectros de FTIR do TPE-E_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_ZnO e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_ZnO irradiado com 20kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm <sup>-1</sup> . .....	90
<b>Figura 57</b> - Espectros de FTIR do TPE-E_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_ZnO e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_ZnO irradiado com 20kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm <sup>-1</sup> . .....	91
<b>Figura 58</b> - Curva de DSC do TPE-E_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_ZnO e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_ZnO irradiado com 20kGy em atmosfera de N <sub>2</sub> . .....	92
<b>Figura 59</b> - Curva de DSC do TPE-E_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_ZnO e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_ZnO irradiado com 20kGy em atmosfera de N <sub>2</sub> . .....	92
<b>Figura 60</b> - Curva de TGA em atmosfera de N <sub>2</sub> do TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5% de AgNPs_ZnO e TPE-E com 0,05 e 0,5% de AgNPs_ZnO irradiado com 20kGy. ....	94
<b>Figura 61</b> - Difratoograma do TPE-E_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_ZnO e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs_ZnO irradiado com 20kGy. ....	95
<b>Figura 62</b> - Difratoograma do TPE-E_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_ZnO e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs_ZnO irradiado com 20kGy. ....	96
<b>Figura 63</b> - Imagem de MEV do filme de TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO analisado na fratura. ..	97
<b>Figura 64</b> - Espectro de EDS do filme de TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO analisado na fratura na parte indicado pela seta vermelha. ....	98
<b>Figura 65</b> - Imagem de MEV do filme de TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO analisado na superfície. ....	98
<b>Figura 66</b> - Imagem de transmissão dos filmes de TPE-E_AgNPs_ZnO. ....	99
<b>Figura 67</b> - Espectro de FTIR do TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_ZnO_inj na superfície e TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_ZnO_inj_corte na fratura no intervalo de número de onda de 4000 - 500 cm <sup>-1</sup> . ....	101
<b>Figura 68</b> - Curva de DSC do TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_ZnO_inj em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	102
<b>Figura 69</b> - Curva de TGA do TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_ZnO_inj em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	103
<b>Figura 70</b> - Difratoograma do TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_ZnO_inj. .	104
<b>Figura 71</b> - Imagem de MEV do TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_inj analisado na superfície. ....	105
<b>Figura 72</b> - Espectro de FTIR do TPE-E_puro, TPE-E com 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPSI e TPE-E com 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy no intervalo de número de onda de 4000 - 500 cm <sup>-1</sup> . ....	106
<b>Figura 73</b> - Curva de DSC em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPSI e TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy. ....	107
<b>Figura 74</b> - Curva de TGA em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPSI e TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy. ....	109

<b>Figura 75</b> - Difratoograma do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPSI e TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy.....	110
<b>Figura 76</b> - Imagem de MEV do TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy analisado na superfície. ....	111
<b>Figura 77</b> - Espectro de FTIR do TPE-E_puro,TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPSI, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_20kGy e TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_50kGy no intervalo de número de onda de 4000 - 500 cm <sup>-1</sup> .....	112
<b>Figura 78</b> - Curva de DSC em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPSI, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_20kGy e TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_50kGy.....	113
<b>Figura 79</b> - Curva de TGA em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> do do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPSI, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_20kGy e TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_50kGy.....	114
<b>Figura 80</b> - Difratoograma do do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPSI, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_20kGy e TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_50kGy.....	115
<b>Figura 81</b> - Imagem de MEV do TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_20kGy analisado na superfície. ....	116

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E puro.....	52
<b>Tabela 2</b> - Resultado do ensaio tração do TPE-E_puro. ....	54
<b>Tabela 3</b> – Resultados de temperatura de fusão após o segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E puro e TPE-E irradiado nas doses de 5, 10, 20, 30,50 e 100 kGy. ....	58
<b>Tabela 4</b> - Resultado de temperatura de degradação (T onset) em atmosfera de N <sub>2</sub> do TPE-E_puro e do TPE-E irradiado em atmosfera de O <sub>2</sub> com diversas doses. ....	60
<b>Tabela 5</b> – Resultados dos ensaios de tração do TPE-E puro e irradiado em diferentes doses.....	65
<b>Tabela 6</b> – Resultados qualitativos e quantitativos do AgNPs_SiO <sub>2</sub> . ....	68
<b>Tabela 7</b> – Resultados qualitativos e quantitativos do AgNPs_SiO <sub>2</sub> . ....	75
<b>Tabela 8</b> - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> irradiado com 20kGy.....	83
<b>Tabela 9</b> - Resultados de temperatura de decomposição de TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> e TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_SiO <sub>2</sub> irradiado com 20kGy. ....	85
<b>Tabela 10</b> - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs_ZnO e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs_ZnO irradiado com 20kGy. ....	93
<b>Tabela 11</b> - Resultados de temperatura de degradação do TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_ZnO e TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_ZnO irradiado com 20kGy. ....	94
<b>Tabela 12</b> - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_ZnO_inj. ....	102
<b>Tabela 13</b> - Resultados de temperatura de degradação do TPE-E_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs_ZnO_inj. ....	103
<b>Tabela 14</b> - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPSI e TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy.....	108
<b>Tabela 15</b> - Resultados de temperatura de degradação do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPSI e TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy. ....	109
<b>Tabela 16</b> - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPSI, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_20kGy e TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_50kGy.....	113
<b>Tabela 17</b> - Resultados de temperatura de degradação do TPE-E_puro, TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPSI, TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy e TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_50kGy.....	114

<b>Tabela 18</b> – Resultados bactericidas dos compostos de TPE-E com AgNPs_SiO <sub>2</sub> e AgNPs_ZnO de acordo com a norma JIS Z 2801.....	117
--	-----

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	2
RESUMO .....	4
ABSTRACT .....	6
LISTA DE FIGURA.....	8
LISTA DE TABELAS .....	12
SUMÁRIO .....	14
1. INTRODUÇÃO .....	18
2. OBJETIVO .....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	24
3.1 Mecanismo de ação da prata em bactérias .....	24
3.2 Nanopartículas de prata (AgNPs).....	27
3.3 Métodos de incorporação.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	37
4.1 TPE-E .....	37
4.1.1 TPE-E Puro.....	37
4.1.2 TPE-E irradiado.....	38
4.2 Nanopartículas de prata (AgNPs).....	39
4.2.1 AgNPs_SiO <sub>2</sub> .....	39
4.2.2 AgNPs_ZnO.....	39
4.2.3 Anti-oxidante .....	39
4.2.4 Óleo para processamento .....	40
4.3 Métodos de incorporação.....	41
4.3.1 Obtenção de filme de TPE-E_AgNPs via extrusão monorosca .....	41
4.3.2 Obtenção de filme de TPE-E_AgNPs via extrusão monorosca com radiação ionizante .....	42
4.3.3 Obtenção de filme de TPE-E_AgNPs via injeção de corpo de prova.....	43
4.3.4 Obtenção de filme de TPE-E_AgNPs via mistura mecânica e prensagem a quente .....	44
4.3.5 Obtenção de filme de TPE-E_AgNPs via mistura mecânica e prensagem a quente e radiação ionizante.....	45
4.4 Espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	46
4.5 Calorimetria exploratória diferencial - DSC .....	46
4.6 Análise termogravimétrica - TGA.....	46
4.7 Difração de raios X - DRX.....	46



4.8	Espectrometria de fluorescência de raios X.....	47
4.9	Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada – MEV-EDS .....	47
4.10	Microscopia eletrônica de transmissão - MET .....	47
4.11	Ensaio de tração.....	47
4.12	Índice de fluidez.....	48
4.13	Ensaio bactericida – JIS Z 2801:2010 .....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1	Caracterização do filme de TPE-E.....	50
5.1.1	Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	50
5.1.2	Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	51
5.1.3	Análise de estabilidade térmica por termogravimetria .....	53
5.1.4	Análise de difração de raios X.....	53
5.1.5	Ensaio de tração do TPE-E puro .....	54
5.1.6	Índice de fluidez .....	55
5.2	Caracterização do filme de TPE-E irradiado com diferentes doses.....	55
5.2.1	Análise de espectrometria no infravermelho - FTIR.....	55
5.2.2	Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	56
5.2.3	Análise de estabilidade térmica por termogravimetria - TGA.....	58
5.2.4	Ensaio de tração comparando-se corpos de prova irradiados antes e após tratamento térmico.....	60
5.2.5	Índice de fluidez dos pellets de TPE-E irradiados.....	65
5.3	Caracterização do composto de AgNPs_SiO <sub>2</sub> .....	66
5.3.1	Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	66
5.3.2	Análise de difração de raios X - DRX .....	67
5.3.3	Análise de espectrometria de fluorescência de raios X .....	68
5.3.4	Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS .....	68
5.3.5	Análise de microscopia eletrônica de transmissão com energia dispersiva acoplada – MET-EDS .....	70
5.4	Caracterização do composto de AgNPs_ZnO .....	72
5.4.1	Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	72
5.4.2	Análise de difração de raios X - DRX .....	73
5.4.3	Análise de espectroscopia de fluorescência de raios -X.....	75
5.4.4	Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS .....	75

5.4.5	Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada – MET-EDS.....	77
5.5	Caracterização dos filmes de TPE-E_AgNPs obtidos via extrusão monorosca .....	80
5.5.1	Filmes de TPE-E contendo AgNPs_SiO <sub>2</sub> .....	80
5.5.1.1	Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	80
5.5.1.2	Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC .....	81
5.5.1.3	Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA .....	84
5.5.1.4	Análise de difração de raios X - DRX.....	85
5.5.1.5	Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS.....	87
5.5.2	Filmes de TPE-E contendo AgNPs_ZnO.....	90
5.5.2.1	Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	90
5.5.2.2	Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC .....	91
5.5.2.3	Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA .....	94
5.5.2.4	Análise de difração de raios X - DRX.....	95
5.5.2.5	Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS.....	97
5.5.2.6	<i>Microscopia eletrônica de transmissão com energia dispersiva acoplada – MET-EDS.....</i>	<i>99</i>
5.6	Caracterização dos filmes de TPE-E_AgNPs obtidos via injeção.....	100
5.6.1	Filme de TPE-E contendo AgNPs_ZnO .....	100
5.6.1.1	Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	100
5.6.1.2	Análise de Calorimetria exploratória diferencial - DSC .....	101
5.6.1.3	Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA .....	103
5.6.1.4	Análise de difração de raios X - DRX.....	104
5.6.1.5	Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS.....	105
5.7	Caracterização dos filmes de TPE-E_AgNPs via termoprensagem .....	106
5.7.1	Filmes de TPE-E contendo AgNPs_SiO <sub>2</sub> .....	106
5.7.1.1	Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	106
5.7.1.2	Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC .....	107
5.7.1.3	Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA .....	108
5.7.1.4	Análise de difração de raios X - DRX.....	110
5.7.1.5	Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS.....	111
5.7.2	Filmes de TPE-E contendo AgNPs_ZnO.....	112

5.7.2.1	Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR .....	112
5.7.2.2	Análise de calorimetria exploratória diferencial – DSC .....	112
5.7.2.3	Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA.....	114
5.7.2.4	Análise de difração de raios X - DRX.....	115
5.7.2.5	Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS.....	116
5.8	TESTE BACTERICIDA – JIS Z 2801 .....	117
6	CONCLUSÃO .....	121
7	REFERÊNCIAS .....	124

## 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros tem uma ampla utilização em todos os segmentos do mercado, inclusive em aplicações médicas como simples dispositivos, equipamentos de teste e implantes, por apresentarem baixo custo e alto desempenho. Exemplos de dispositivos médicos incluem instrumentos cirúrgicos, cateteres, artéria coronária, marca passo, membros protéticos, joelhos artificiais, luvas cirúrgicas e bandagens (McKeen, 2013).

Entre os polímeros mais aplicados na área da saúde estão: polietileno (PE) que pode ser utilizado como filmes, embalagens, bolsas. O polipropileno (PP) é geralmente utilizado em bandejas médicas, suturas, cortinas, seringas. O poliestireno (PS) utilizado na fabricação de frascos, pipetas, instrumentos de diagnóstico. Há ainda o termoplástico elastomérico poliéster (TPE-E) que pode ser utilizado na fabricação de cateters, válvulas, seringas, instrumentos cirúrgicos, curativos de feridas, bolsas e tubos, porém, nenhum destes polímeros possui propriedade bactericida capaz de eliminar bactérias e conseqüentemente evitar as infecções.

Estima-se que entre 5 a 10% dos pacientes internados podem ser diagnosticados com algum tipo de infecção durante o período de internação, pois ocorrem no ambiente hospitalar diversos tipos de infecção, sendo as mais frequentes: Infecções respiratórias (19% dos casos), infecção por cateter (13% dos casos), infecção urinária (34% dos casos) e infecção de sutura (17% dos casos) (Cabral, 2013).

Infecção por microorganismos patogênicos é uma das maiores preocupações em diversos campos, particularmente na área da saúde onde medicamentos, superfícies hospitalares, restauração de dentes, equipamentos cirúrgicos, produtos de saúde, têxteis, embalagens alimentícias, onde podem ser contaminados.

Geralmente as infecções são combatidas com agentes antimicrobianos, porém, os microrganismos apresentam um problema particular que é a rápida e fácil mutação em seus genes, dificultando sua eliminação. Por exemplo, a *bactéria Pseudomonas aeruginosa* é uma das maiores causas de infecção, o que vem aumentando sua resistência a diversos antibióticos. A *Staphylococcus aureus* é

também uma bactéria que comumente coloniza em pele humana sem causar sérios problemas, porém se ela não for tratada rapidamente os danos podem produzir infecção de pele, infecção na válvula do coração ou endocardite, pneumonia ou infecção no sangue. Algumas *S. Aureus* possuem resistência a antibiótico meticilina e às vezes requer outros tipos de antibióticos para o tratamento (Muñoz-Bonilla *et al.*, 2012).

Espera-se dos polímeros antimicrobianos a proteção contra microrganismos patogênicos, os quais afetam seriamente a saúde humana. Estes polímeros são intencionalmente modificados (quimicamente ou fisicamente) para prevenir a colonização de bactérias. Existem polímeros antimicrobianos na ausência de agente antimicrobiano, onde a propriedade da superfície do filme é modificada podendo resultar na diminuição de adesão de bactéria no processo da formação de biofilme. Estas modificações podem ser realizadas através de Ç

1) reação química com diversos reagentes ou aplicando alta energia de radiação eletromagnética, por exemplo, laser, radiação ultravioleta e raios gama.

2) A radiação eletromagnética interage com o polímero ativando a superfície e conseqüentemente permitindo a modificação química (Alvarez-lorenzo *et al.*, 2010).

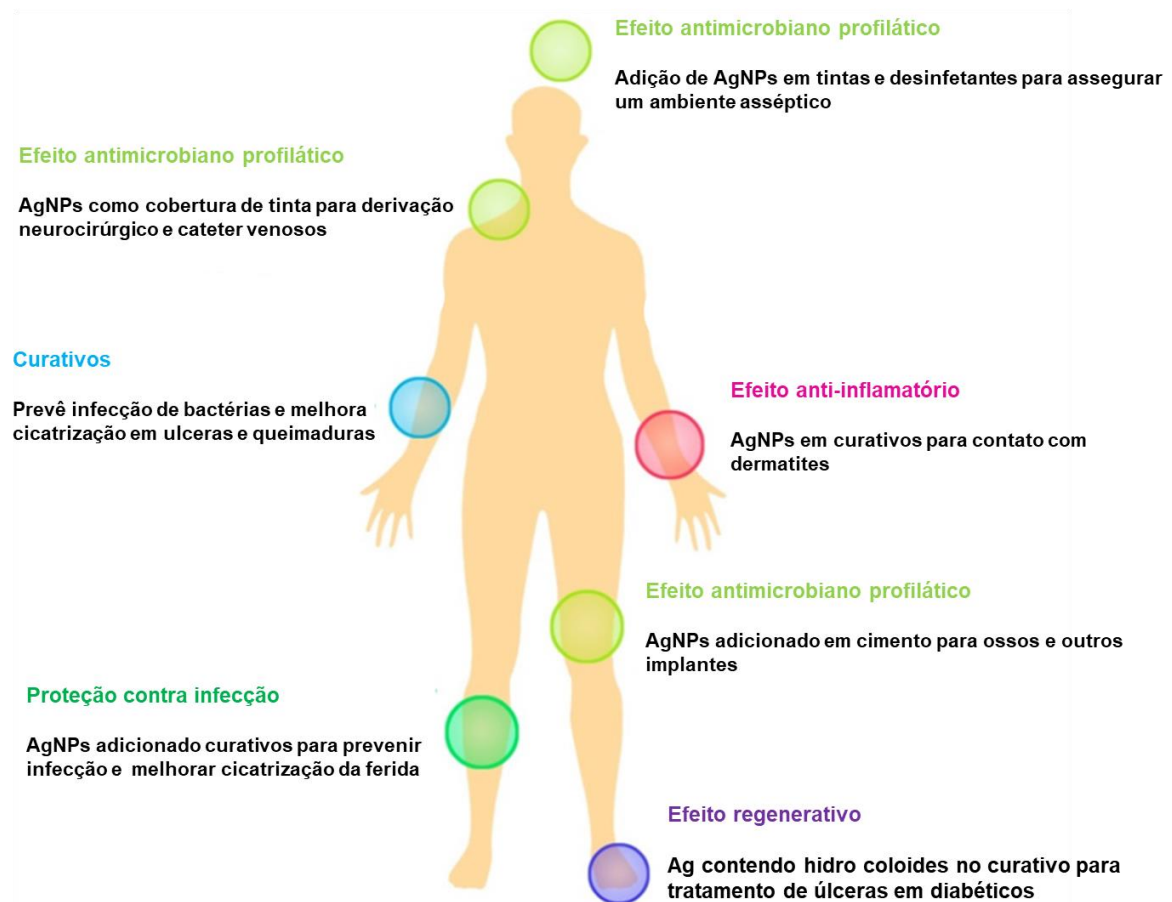
3) Deposição direta do agente antimicrobiano na superfície do polímero. Este método é amplamente utilizado em práticas médicas. (LaPorte, 1997). O método de modificação da superfície e deposição química do agente antimicrobiano trata-se da deposição química na superfície do polímero. O agente é depositado na superfície do polímero modificado por substâncias químicas que formam novos grupos responsáveis pela imobilização e liberação gradativa do agente antimicrobiano (Asadinezhad *et al.*, 2010).

4) Modificação direta baseada na incorporação do agente antimicrobiano na matriz polimérica. O agente antimicrobiano é misturado na massa fundida do polímero e processado por técnicas convencionais como extrusão, injeção, sopro. A vantagem deste método é que não requer modificações significativas nos parâmetros de processo e no qual as baixas concentrações do agente não alteram as propriedades mecânicas do composto final.

Atualmente aditivos antimicrobianos são comercialmente disponíveis e são frequentemente baseados em compostos orgânicos e alguns metais como prata (Ag), zinco (Zn), cobre (Cu) (Sedlarik, 2013).

Nanopartículas de prata (AgNPs) são provavelmente os metais mais utilizados como agente antimicrobiano em polímeros para combater a resistência que algumas bactérias apresentam contra alguns antibióticos e substâncias (Nowack *et al.*, 2011). As nanopartículas de prata apresentam várias vantagens que as tornam indicadas para o uso como agente bactericida, sendo uma delas a alta atividade que ela apresenta contra microorganismos e parasitas, até mesmo quando em pequenas doses (mg/ml) são aplicadas. Doses reduzidas apresentam toxicidade baixa em humanos e o preço atrativo dissemina a utilização do material (Le Ouay *et al.*, 2015). Na figura 1 é possível observar diversas aplicações das nanopartículas de prata em saúde humana.

**Figura 1** - Algumas aplicações de AgNPs na área da saúde humana.

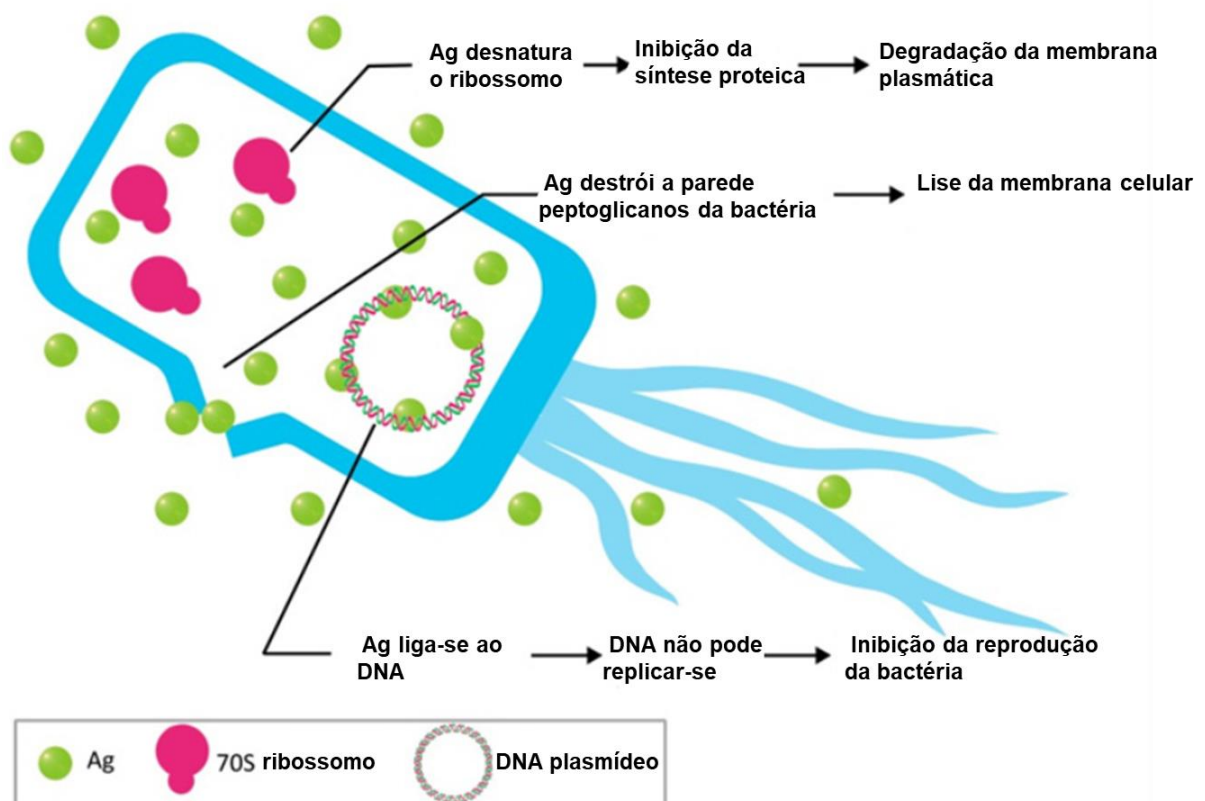


Fonte: (Domènech *et al.*, 2013)

As nanopartículas de prata são agentes antimicrobianos potentes bem conhecidos. Embora progressos significativos tenham sido alcançados na elucidação do mecanismo antimicrobiano das nanopartículas de prata, o mecanismo exato de ação ainda não é completamente conhecido. Esta visão geral incorpora uma retrospectiva de revisões anteriores publicadas e contribuições originais recentes sobre o progresso da pesquisa sobre mecanismos antimicrobianos de nanopartículas de prata.

Os principais tópicos discutidos incluem liberação de nanopartículas de prata e íons de prata, danos à membrana celular, interação do DNA, geração de radicais livres, resistência bacteriana e a relação de resistência a íons de prata versus resistência a nanopartículas de prata (Duran *et al.*, 2016). Na figura 2 é possível observar diferentes mecanismos de ação das nanopartículas de prata na bactéria.

**Figura 2** - Mecanismo de ação bactericida da prata.



Fonte: (Domènech *et al.*, 2013).

Diversos compostos poliméricos antimicrobianos têm sido preparados pela mistura dos nanocompósitos de prata. Como exemplo, adição AgNPs com poliamida

(PA) (Kumar *et al.*, 2005), nanocompósitos de AgNPs com PP (Kumar *et al.*, 2006) e nanocompósitos de AgNPs com PE (JO *et al.*, 2018). A irradiação gama também é aplicada na produção de polímeros com AgNPs (Berenguer *et al.*, 2016) e (Rao *et al.*, 2010). Nanopartículas de prata aplicada em termoplásticos elastoméricos (TPE), como por exemplo, termoplástico poliuretano (TPU) com AgNPs (Triebel *et al.*, 2011) e TPE a base de copolímero em bloco de estireno - etileno/ butileno – estireno (SEBS) contendo diversos tipos de AgNPs (Tomacheski *et al.*, 2016) foram estudados. Porém não é encontrado na literatura estudos da ação bactericida da AgNPs em termoplástico elastomérico poliéster (TPE-E) mediante aplicação de diferentes técnicas de incorporação do agente bactericida.

Deve-se destacar a originalidade deste trabalho ao fato de se estudar o desempenho da atividade bactericida de acordo com a norma JIS Z 2801:2010 em função das diferentes técnicas de incorporação da dispersão coloidal de prata metálica adsorvida em sílica pirogênica (AgNPs\_SiO<sub>2</sub>) e do óxido de zinco aditivado com dispersão coloidal de prata metálica adsorvida em sílica pirogênica (AgNPs\_ZnO) na matriz polimérica de TPE-E.



## **2. OBJETIVO**

Estudar a ação bactericida sob a influência das diferentes técnicas de incorporação do óxido de zinco com dispersão coloidal de prata metálica adsorvida em sílica pirogênica e sílica pirogênica com dispersão coloidal de prata metálica em matriz polimérica de termoplástico elastomérico poliéster.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Mecanismo de ação da prata em bactérias

Jung *et al.*, (2008) investigaram o efeito antibacteriano e o mecanismo de ação de uma solução de íons de prata gerada eletricamente para *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* analisando o crescimento, a morfologia e a ultraestrutura das células bacterianas após o tratamento com a solução de íons de prata. As bactérias foram expostas a solução de íons de prata durante vários períodos de tempo, e o efeito antibacteriano da solução foi testado utilizando o método convencional de contagem de placas e a análise de citometria de fluxo (FC). Reduções de mais de  $5 \log^{10}$  UFC/ml de ambas as bactérias *S. aureus* e *E. coli* foram confirmadas após 90 min de tratamento com a solução de íon prata. Redução significativa de células de *S. aureus* e *E. coli* também foi observada pela análise de FC, no entanto, a taxa de redução determinada pela análise de CF foi menor que a determinada pelo método convencional de contagem de placas. Essas diferenças podem ser atribuídas à presença de bactérias em um estado ativo, mas não cultivável após o tratamento com a solução de íons de prata. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou mudanças consideráveis nas membranas das células bacterianas após o tratamento com íons de prata, o que pode ser a causa ou consequência da morte celular. Os autores concluíram que os resultados sugeriram que os íons de prata podem fazer com que as bactérias *S. aureus* e *E. coli* sofram morte celular.

Uygur *et al.*, (2009) estudaram a toxicidade das nanopartículas de prata revestidas com amido utilizando células de fibroblastos de pulmão humano normal (IMR-90) e células de glioblastoma humano (U251). A toxicidade foi avaliada usando alterações na morfologia celular, viabilidade celular, atividade metabólica e estresse oxidativo. Os autores concluíram que Ag-np reduziu o conteúdo de ATP da célula, causando danos às mitocôndrias e aumentando a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) de maneira dose-dependente. O dano ao DNA, medido por eletroforese em gel de célula única (SCGE) e o teste de micronúcleo bloqueado por citocinese (CBMN), também foi dependente da dose e mais proeminente nas células cancerígenas. O tratamento com nanopartículas causou parada do ciclo celular no G2.

Li *et al.*, (2010) investigaram a atividade antibacteriana e o mecanismo de ação das nanopartículas de prata (SNPs) em *Escherichia coli* ATCC 8739 através da análise do crescimento, permeabilidade e morfologia das células bacterianas após tratamento com SNPs. Os resultados experimentais indicaram que 10 µg / ml de SNPs poderiam inibir completamente o crescimento de 10<sup>7</sup> UFC/ml de *E. coli* em meio líquido Mueller – Hinton. Enquanto isso, os SNPs resultaram no vazamento de açúcares redutores e proteínas. Induziram as desidrogenases da cadeia respiratória em estado inativo, sugerindo que os SNPs foram capazes de destruir a permeabilidade das membranas bacterianas. Quando as células de *E. coli* foram expostas a 50 µg/ml de SNPs, muitas lacunas foram observadas em células bacterianas por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura, e a membrana celular foi fragmentária, indicando que as células bacterianas foram severamente danificadas. Após serem expostas a 10 µg/ml de SNPs, as vesículas da membrana foram dissolvidas e dispersas, e seus componentes de membrana tornaram-se desorganizados e dispersos de seu arranjo ordenado e fechado original com base na observação do TEM. Os autores concluíram que os resultados combinados sugeriram que SNPs podem danificar a estrutura bacteriana membrana celular e deprimir a atividade de algumas enzimas membranosas, que causam a morte da bactéria *E. coli* eventualmente.

Salomoni *et al.*, (2015) avaliaram a atividade antimicrobiana de AgNPs em cepas de *S. aureus* resistentes a um grande número de antibióticos. Os autores concluíram que em relação aos testes de susceptibilidade antimicrobiana, a cepa de referência apresentou sensibilidade para quase 75% dos antibióticos avaliados e também para a suspensão de AgNPs. As cepas clínicas mostraram resistência a 80% dos antibióticos testados, mas uma das cepas clínicas foi mais sensível à suspensão de AgNPs. Nanopartículas de prata não apresentaram citotoxicidade na concentração de 0,156µg / mL em fibroblastos normais de camundongos 929 e células tumorais HeLa e HepG2.

Wen-Ru Li *et al.*, (2017) realizaram uma análise comparativa da atividade, dinâmica e efeitos de íons de prata e dois tipos de AgNPs contra quatro cepas bacterianas. As concentrações inibitórias mínimas (CIMs) de íons prata, AgNPs (I) e AgNPs (II) foram de 0,5, 1 e 2 µg/ml contra *E. coli*, 1, 2 e 8 µg/ml contra *P.*

*aeruginosa*, 1, 2 e 4 µg/ml contra *S. aureus* e 1, 2 e 2 µg/ml contra *S. epidermidis*, respectivamente. Os resultados experimentais mostraram que Ag<sup>+</sup> tem atividade antibacteriana mais forte que AgNPs (I) e AgNPs (II). Curvas dinâmicas antibacterianas revelaram que todos os íons de prata, AgNPs (I) e AgNPs (II) prolongaram a fase de retardamento de crescimento de todas as quatro bactérias de maneira dependente da concentração. Além disso, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostrou que a maior parte das células bacterianas tratadas com 2 µg/ml de íon prata e AgNPs foram destruídas em 5 horas. A observação por microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicou que todos os íons de prata, AgNPs (I) e AgNPs (II) podem induzir danos severos nas células bacterianas. Os flagelos das bactérias foram danificados ou até mesmo eliminados, o que causaria distúrbios do movimento. Muitos buracos ou lacunas foram observados nas superfícies das células, o que causaria o vazamento do citoplasma e macromoléculas, e levando à morte celular, finalmente. Os autores concluíram que íons de prata têm um modo de ação similar e uma atividade antibacteriana ligeiramente melhor que a dos AgNPs contra células bacterianas.

El-Zahry *et al.*, (2015) realizaram um estudo comparativo do efeito antimicrobiano de nanopartículas de prata sintetizadas (AgNPs) de diferentes formas usando diferentes métodos. AgNPs esféricas, triangulares e hexagonais com tamanho médio de 40 nm foram quimicamente preparadas e caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia UV-visível. O efeito antimicrobiano dessas diferentes AgNPs frente à bactéria gram-negativa *Escherichia coli* (*E. coli*) foi estudado por espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS), pela avaliação de curvas de crescimento e por zonas de inibição. SERS provou ser sensível para monitorar as mudanças que ocorreram nas células bacterianas na interação com AgNPs, que qualitativamente se comparou bem com os dados fornecidos pelos métodos de referência. No entanto, como a SERS já é sensível às mudanças iniciais na química das bactérias devido ao efeito antibacteriano das AgNPs, informações rápidas e detalhadas foram fornecidas pela SERS em oposição aos métodos de referência clássicos baseados na avaliação de curvas de crescimento e zonas de inibição. Os autores concluíram que AgNPs hexagonais exibem o maior efeito antibacteriano quando comparados a outras

formas de NPs, com AgNPs triangulares exibindo nenhum efeito antibacteriano sob as condições adotadas.

### 3.2 Nanopartículas de prata (AgNPs)

Feng *et al.*, (2000) investigaram o mecanismo de inibição de íons de prata em microorganismos do tipo Gram-negativa *Escherichia coli* (*E. coli*) e Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) tratados com AgNO<sub>3</sub> e foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica combinada com microanálise de raios-X. Foram observadas alterações morfológicas semelhantes em ambas às células de *E. coli* e *S. aureus* após tratamento com Ag<sup>+</sup>. A membrana do citoplasma foi destacada da parede celular. Uma notável região de elétrons-luz apareceu no centro das células que continham moléculas de ácido desoxirribonucleico (ADN). Os autores observaram ainda pequenos grânulos densos de elétrons cercado a parede celular ou depositada dentro das células. A existência de elementos de prata e enxofre no citoplasma foi detectada por microanálises de raios X e sugeriu o mecanismo antibacteriano da prata como a incapacidade do ADN replicar e a inativação da proteína após o tratamento com Ag<sup>+</sup>. Os autores concluíram os íons de prata interagem com as moléculas de ADN condensando-as, fazendo com que percam sua habilidade de replicar e que os íons de prata ligam-se com os grupos tióis da proteína induzindo a inativação das proteínas da bactéria.

Jeon *et al.*, (2003) prepararam filmes finos de sílica dopada com prata pelo método sol-gel para aplicação em materiais antibacterianos. A solução de partida foi preparada a partir de razões molares de 1: 0,24: 3,75: 2,2 de Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: AgNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH e depois o valor de pH controlado a 3 com 0,5 n de solução de HNO<sub>3</sub>. A formação de filmes finos de sílica vítrea dopada com prata em várias as temperaturas foram investigadas através de espectroscopia de infravermelho, ultravioleta-visível, microscopia eletrônica de varredura e difração raios-X. A partir desses dados, verificaram que os íons de prata estavam completamente presos na matriz de sílica e sua redução poderia ser alcançada na temperatura de recozimento de 600°C. Os efeitos antibacterianos de filmes finos de sílica contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* foram examinados pelo método de fixação do filme.

Concluiu-se que os filmes de revestimento apresentavam um excelente desempenho antibacteriano.

Morones *et al.*, (2005) estudaram o efeito de nanopartículas de prata na faixa de 1 a 100 nm nas bactérias Gram-negativas usando campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM). Os resultados indicaram que nanopartículas principalmente na faixa de 1 a 10 nm anexam a superfície da membrana celular e perturbam drasticamente a sua função adequada, como permeabilidade e respiração. São capazes de penetrar no interior das bactérias e causar mais danos possivelmente interagindo possivelmente com enxofre e fósforo compostos tais como ADN. Nanopartículas liberam íons de prata que contribuem para o efeito bactericida das nanopartículas de prata, como relatado por Feng.

Kumar *et al.*, (2005) evidenciaram que a liberação das espécies antimicrobianas do composto provém da interação das moléculas de água difusas com a prata dispersa na matriz de poliamida. A liberação da  $Ag^+$  foi observada com o aumento do tempo e concentração da prata. Observaram que a liberação de  $Ag^+$  aumenta inicialmente, o que é seguido por um aumento marginal entre os dias 4 e 6. Compósitos contendo maiores quantidades de prata (4 e 8% em peso) apresentam um aumento adicional na liberação de  $Ag^+$  a partir do sexto dia de armazenamento em água. O composto contendo partículas de prata com a menor área superficial específica ( $0,78 \text{ m}^2/\text{g}$ ) apresentou maior liberação de  $Ag^+$ . Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostrou uma dispersão melhor de prata (4% em peso) com menor área superficial específica (SSA). No entanto, partículas com área superficial específica (SSA) superior ( $1,16$  e  $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) possuem morfologia aglomerada levando a menor liberação de  $Ag^+$ . Os compostos são encontrados para liberar  $Ag^+$  em um nível de concentração capaz de tornar uma eficácia antimicrobiana.

Kumar *et al.*, (2005) investigaram vários tipos de aditivos antimicrobianos à base de prata (materiais substituídos de prata e prata elementares) em poliamida (PA) para suas características de liberação de íons de prata ( $Ag^+$ ) em meio aquoso. Voltametria de decapagem de ânodos (ASV) foi utilizada para a estimativa quantitativa da liberação de  $Ag^+$  a partir destes compósitos. Verificou-se que a liberação biocida ( $Ag^+$ ) dos compósitos dependia do tempo de imersão em água e

da natureza do material de enchimento. O potencial de liberação de íons de prata de compósitos de poliamida foi realizado usando dióxido de carbono supercrítico (scCO<sub>2</sub>) também foi discutido. Os compósitos liberam Ag<sup>+</sup> em um nível de concentração capaz de conferir eficácia antimicrobiana e provaram ser ativos contra os micróbios. Mostrou-se uma boa concordância entre os experimentos de liberação de Ag e os resultados dos testes antimicrobianos. Os autores concluíram que a eficiência de liberação de íons de prata depende do tipo utilizado no composto final. Os dados experimentais sugerem que uma combinação de prata elementar e comercial em polímeros pode constituir biomateriais antimicrobianos eficazes para uma variedade de aplicações promissoras.

Kumar *et al.*, (2005) discutiram os efeitos da cristalinidade nas características de liberação de íons Ag<sup>+</sup> da matriz polimérica da poliamida. Verificaram que a cristalinidade da matriz é decisiva para as propriedades de liberação de íons de prata e, conseqüentemente, para a eficácia antimicrobiana das poliamidas antimicrobianas à base de prata. As cristalinidades dos compósitos foram avaliadas usando calorimetria diferencial de varredura (DSC). As características de liberação de íons de prata desses compósitos foram medidas por voltametria de decaagem de ânodos (ASV). Os autores concluíram que a liberação de íons de prata foi maior em sistemas que possuem graus mais baixos de cristalinidade. As características de difusão de água dos compósitos controlam a liberação de íons de prata. O efeito da cristalinidade na taxa de liberação de íons de prata depende do tempo de imersão dos espécimes na água.

Shahverdi *et al.*, (2007) foram avaliados a síntese de nanopartículas metálicas de prata usando uma redução de íon Ag<sup>+</sup> com os sobrenadantes de cultura de *Klebsiella pneumoniae*, assim como o seu papel no aumento das atividades antimicrobianas de vários antibióticos contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. As actividades antibacterianas de penicilina G, amoxicilina, eritromicina, clindamicina e vancomicina foram aumentadas na presença de AgNPs contra ambas cepas de teste. Os autores concluíram que os maiores efeitos de aumento foram observados para vancomicina, amoxicilina e penicilina G contra *S. aureus*.

Pal *et al.*, (2007) investigaram as propriedades antibacterianas de nanopartículas de prata de formas diferentes contra a bactéria gram-negativa

*Escherichia coli*, tanto em sistemas líquidos quanto em placas de ágar. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de filtragem de energia revelaram mudanças consideráveis nas membranas celulares após o tratamento, resultando em morte celular. As nanoplacas de prata triangulares truncadas com um plano de rede {111} como plano basal exibiam a ação biocida mais forte, em comparação com nanopartículas esféricas e em forma de bastonete e com nanopartículas em forma de  $\text{Ag}^+$  (na forma de  $\text{AgNO}_3$ ). Propuseram que o tamanho da nanoescala e a presença de um plano {111} combinam-se para promover essa propriedade biocida. Os autores concluíram que os resultados demonstram que as nanopartículas de prata sofrem uma interação dependente da forma com o organismo Gram-negativo *E. coli*.

Kim *et al.*, (2007) foram preparados nanopartículas estáveis de Ag sua distribuição de forma e tamanho caracterizada por caracterização de partículas e estudo por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A atividade antimicrobiana de nanopartículas de Ag foi investigada contra levedura, *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Nestes testes, placas de ágar Muller Hinton foram usadas e nanopartículas de Ag de várias concentrações foram suplementadas em sistemas líquidos. Como resultados, leveduras e *E. coli* foram inibidas na baixa concentração de nanopartículas de Ag, enquanto os efeitos inibidores de crescimento em *S. aureus* não foram significativas. O efeito da geração de radicais livres de nanopartículas de Ag na inibição do crescimento microbiano foi investigado por espectroscopia de ressonância de spin de elétrons. Os autores concluíram que as nanopartículas de Ag podem ser usadas como inibidores eficazes do crescimento em vários microorganismos, tornando-os aplicáveis a diversos dispositivos médicos e sistemas de controle antimicrobianos.

Lin *et al.*, (2012) realizaram o estudo de três tipos de AgNPs preparados por processos químicos. Cada um foi estabilizado por um surfactante polimérico, que se esperava reduzir a exposição das células às AgNPs e, portanto, sua citotoxicidade. Os estabilizantes poliméricos incluíam imida segmentada com poli (oxietileno) (POEM), poli (estireno-co-ácido maleico-maleico) - enxerto de poli (oxialquileno) (SMA) e poli (álcool vinílico) (PVA). A citotoxicidade destas AgNPs produzidas



quimicamente para fibroblastos de pele de ratinho (L929), células de hepatocarcinoma humano (HepG2) e macrófagos de monócitos de ratinho (J774A1) foi comparado com o de AgNPs e nanopartículas de ouro (AuNPs) produzidas fisicamente, bem como o material de referência padrão RM8011 AuNPs. Os resultados mostraram que SMA-AgNPs foram os menos citotóxicos entre todos os materiais, mas a citotoxicidade ainda foi observada em concentrações mais elevadas de prata (> 30 ppm). Os macrófagos demonstraram a resposta inflamatória com o aumento do tamanho das células e a diminuição da viabilidade após a exposição a 10 ppm das AgNPs produzidas quimicamente. SMA-AgNPs não induziu hemólise a uma concentração de prata abaixo de 1,5 ppm. Em relação à atividade antibacteriana, POEM-AgNPs e SMA-AgNPs a 1 ppm de prata apresentaram 99,9% e 99,3% de inibição de crescimento contra *E. coli*, enquanto PVA-AgNPs na mesma concentração de prata apresentaram 79,1% de inibição. No geral, SMA-AgNPs demonstraram melhor segurança *in vitro* e maiores efeitos antibacterianos do que POEM-AgNPs e PVA-AgNPs. Este estudo sugeriu que os estabilizadores de polímeros podem desempenhar um papel importante na determinação da toxicidade de AgNPs.

Chen *et al.*, (2014) desenvolveram uma nova estratégia de síntese direta, de baixo custo e direta, para a preparação de esferas compostas de polímero e de nanopartículas de prata (AgNPs) decoradas sobre os colóides poliméricos de forma parecida a framboesa. Os colóides poliméricos foram empregados tanto como redutor quanto como substrato. O sistema de reação ambientalmente benigno consiste em  $\text{AgNO}_3$ , esferas poliméricas e um solvente etanol, sem quaisquer agentes redutores ou estabilizadores adicionais. As esferas compostas obtidas são surpreendentemente estáveis. A faixa de tamanho das AgNPs formadas varia de vários a dezenas de nanômetros, dependendo do tempo de reação, da concentração de  $\text{AgNO}_3$  e da quantidade de esferas poliméricas. Um mecanismo de quatro etapas foi proposto para a formação de esferas de polímero revestidas com AgNPs, enfatizando o papel do etanol para saturar a superfície externa das esferas poliméricas em primeiro lugar. Concluíram que compostos exibem excelente atividade antibacteriana, que depende tanto da concentração das esferas compostas quanto do tamanho das AgNPs revestidas.

Sile-Yuksel *et al.*, (2014) demonstraram o efeito dos tipos de polímeros na localização AgNP em membrana. Foram utilizados polímeros de polissulfona (PS), polietersulfona (PES) e acetato de celulose (CA) para a fabricação membrana nanocomposta. Foram utilizadas técnicas de AFM, SEM-EDS e análise de ângulo de contato. Descobriu-se que as AgNPs acumulam nas camadas das membranas de nanocompósitos PES e PS, ao mesmo tempo em que se estabeleceu a subcamada de nanocompósito-membrana de CA. A localização da matriz da membrana de AgNP mudou para os efeitos bacteriostáticos das membranas de nanocompósitos porque a interação entre AgNP e bactérias depende da liberação de prata iônica a partir de AgNP embutido na membrana. As nanocompósitos que armazenaram AgNP na superfície apresentaram as melhores propriedades antibacterianas.

### **3.3 Métodos de incorporação**

Radheshkumar *et al.*, (2005) produziram polímeros antimicrobianos com prata a partir de compósitos contendo poliamida e prata elementar em forma de pó com distintas áreas de superfície específica (SSA) por mistura de fusão. Diferentes concentrações (2%, 4% e 8%) do pó de prata foram incorporadas na poliamida para investigar o efeito da carga de prata nas propriedades mecânicas. Como a absorção de água confere propriedades antimicrobianas, a influência da água difusa nas propriedades mecânicas dos compósitos foi discutida. A microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi empregada para investigar a morfologia dos compósitos. A morfologia composta dependente da SSA da prata em pó utilizado na matriz de poliamida. Medidas de DMTA foram realizadas para seguir o comportamento visco-elástico do compósitos. As cristalinidades dos compósitos foram avaliadas usando Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os autores concluíram que filmes de poliamida com compósitos de prata contendo área de superfície específica de 0,78 m<sup>2</sup>/g apresentaram uma melhor morfologia e que a aglomeração aumenta com o aumento da área de superfície específica da prata.

Jeong *et al.*, (2005) produziram polipropileno com prata em micro ou nano escala. Estes compostos de polipropileno / prata foram preparados por mistura direta do fundido utilizando extrusora dupla rosca convencional. Caracterizaram os

compostos utilizando espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WAXS), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DSC e WAXS indicaram que a cristalinidade do componente de polipropileno diminuiu ligeiramente quando comparada com a do polímero puro. As micrografias de MEV indicaram que as partículas de prata tinham boa dispersibilidade na matriz. A partir dessas avaliações da atividade antibacteriana, os autores concluíram que os compostos que incorporam as nanopartículas de prata exibiram atividade antibactericida superior em relação às amostras contendo partículas de tamanho micrométrico.

Bogle *et al.*, (2006) sintetizaram nanopartículas de prata foram sintetizadas por soluções de irradiação, preparadas misturando  $\text{AgNO}_3$  e álcool polivinílico (PVA), com elétrons de 6 MeV. As soluções irradiadas com elétrons e os revestimentos finos fundidos a partir deles foram caracterizadas usando as técnicas de difração de raios X (UV-vis), ultravioleta-visível (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Durante a irradiação de elétrons, o processo de formação de as nanopartículas de prata pareciam ser iniciadas em uma fluência de elétrons de aproximadamente  $2 \times 10^{13} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Isso foi evidenciado a partir da solução, a qual se tornou amarela e exibiu o pico característico de absorção plasmônica ao redor 455 nm. Os autores concluíram que nanopartículas de prata de diferentes tamanhos na faixa de 60 a 10 nm, com distribuição de tamanho estreito, pode ser sintetizado pela variação da fluência de elétrons de  $2 \times 10^{13}$  a  $3 \times 10^{15} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Nanopartículas de prata de tamanhos na faixa 100–200 nm também foram sintetizados pela irradiação de uma solução aquosa  $\text{AgNO}_3$  com 6 MeV elétrons.

Wang *et al.*, (2013) demonstraram duas estratégias para fabricar híbridos de nanofibra AgNPs / PVA e AgNPs / (PVA / PEI). Na primeira abordagem, sintetizaram AgNPs em solução de poli (vinilálcool) (PVA) e, em seguida, eletrofição a solução de AgNPs / PVA nas nanofibras de AgNPs / PVA. No outro, a polietilenimina (PEI) foi introduzida para melhorar a estabilidade da água do PVA e, em seguida, os AgNPs foram imobilizados em nanofibras de PVA / PEI para fabricar as nanofibras AgNPs / (PVA / PEI). Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo,

microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia ultravioleta-visível e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram utilizadas para investigar a morfologia e o mecanismo de crescimento dos híbridos. As investigações demonstram que ambos os híbridos AgNPs / PVA obtidos e AgNPs / (PVA / PEI) exibem boa estabilidade à água e boa atividade antibacteriana contra *E. coli* e *S. aureus*.

Bera *et al.*, (2015) prepararam uma solução coloidal altamente estável de nanopartículas de prata em um sistema de álcool isopropílico-polivinílico através de radiação  $^{60}\text{Co}$ -gama na dose total de 35 kGy na taxa de dose de 5,67 kGy/h sob atmosfera de nitrogênio. Ultravioleta-visível (UV-vis), difração de raios X (XRD), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da solução coloidal indicaram a formação de nanopartículas de prata de formato esférico mono-disperso com diâmetro médio 30 nm tendo uma distribuição de tamanho muito estreito. O colóide de AgNPs obtido radioliticamente foi revestido em tecidos de algodão por um método simples de serigrafia industrial e sua adesão ao tecido foi evidenciada por estudos de lixiviação utilizando Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS). Boa aderência foi alcançada pelo método adotado em que 89,5% do nanosilver revestido foram retidos no tecido mesmo depois de manter os tecidos embebidos em água por mais de 60 h. Testes de eficácia antimicrobiana do tecido de algodão revestido com AgNPs mostraram que o revestimento com nanosilver é eficaz em matar as cepas bacterianas e fúngicas, mesmo com carga muito baixa de nanopratas ( $21,81 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Os autores concluíram que revestimento de AgNPs no tecido de algodão não permitiu micróbios (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Candida albicans*) aderirem e proliferarem na superfície do tecido. *Estafilococos* (*Staphylococcus aureus*) e leveduras (*Candida albicans*) apresentaram zonas de inibição na presença destes tecidos revestidos com nanopartículas, enquanto nenhuma zona de inibição foi observada com o tecido de controle não revestido.

Chandran *et al.*, (2016) realizaram a síntese de nanopartículas de prata utilizando o extrato de folhas de *Ocimum sanctum* à temperatura ambiente. Estas partículas foram então encapsuladas com matriz polimérica de álcool polivinílico

(PVA). A presença de prata foi confirmada por diferentes técnicas de caracterização, como espectroscopia UV-vis, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (XRD). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó sintetizado mostram nanopartículas de prata de formato esférico embebidas em matriz de polímero tipo esponja. A análise de dispersão de raios-X por energia confirma a presença de prata elementar juntamente com sinal de ferro. O sinal dispersivo de energia correspondente ao ferro elementar foi atribuído à planta de *O. sanctum*. Os autores concluíram que as nanopartículas de prata na matriz de PVA assim obtida mostram uma elevada actividade antibacteriana contra bactérias gram-positivas de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e bactérias de *Escherichia coli* (*E. coli*) de base negativa. A zona de inibição contra *S. aureus* e *E. coli* também foi calculada.

Tomacheski *et al.*, (2016) avaliaram a ação antibacteriana do elastômeros termoplásticos à base de estireno-butileno / etileno-estireno (TPE) carregado com íons de prata e nanopartículas de prata. Foram adicionados aditivos de nanopartículas de prata em sílica pirogênica (NpAg\_silica), vidro de fosfato de prata (Ag<sup>+</sup>\_phosphate) e bentonite organo com prata (Ag<sup>+</sup>\_bentonite) foram adicionados ao TPE. Os compostos foram avaliados quanto à resistência à tração e propriedades térmicas e atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* (*E. coli*) e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Todos os aditivos eliminaram mais de 90% da *E. coli*, mas apenas a NpAg\_silica matou mais de 80% da população de *S. aureus*. Os autores concluíram que o melhor efeito da NpAg\_silica foi atribuído à alta área superficial específica do aditivo, que promoveu maior contato com as células das bactérias.

Pittol *et al.*, (2017) avaliaram o potencial antimicrobiano de elastômeros termoplásticos baseados em estireno-etileno / butileno-estireno (TPE) incorporados com piritona de zinco (ZnPT) e nanopartículas de prata (AgNano). A norma Industrial do Japão foi aplicado para avaliar o potencial antimicrobiano de compostos de TPE incorporados contra *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *Escherichia coli* (*E. coli*). A ação antifúngica foi avaliada contra *Aspergillus niger*, *Candida albicans* e *Cladosporium cladosporioides*. As amostras preparadas com ZnPT eliminaram 99,9% da *E. coli* e 99,7% da população de *S. aureus*, e apresentaram uma zona de

inibição no ensaio fúngico. As amostras preparadas com AgNano eliminaram 99,7% da *E. coli* e 95,5% da população de *S. aureus*. Não houve zona de inibição em amostras contendo AgNano; entretanto, essas amostras não apresentaram crescimento fúngico em suas superfícies. Os autores concluíram que amostras de TPE contendo ZnPT mostraram atividade biocida contra os microrganismos testados e podem ser usadas para desenvolver produtos antimicrobianos.

Tomacheski *et al.*, (2017) avaliaram as propriedades mecânicas e atividade antimicrobiana de prata contendo amostras de elastômero termoplástico (TPE) expostos ao intemperismo e à influência do aditivo incorporação na biodegradação do material no solo. Íons de prata ( $Ag^+$ \_bentonita,  $Ag^+$ \_fosfato) e nanopartículas de prata (AgNp\_silica) com base em aditivos foram misturados em uma formulação de copolímero em bloco de estireno - etileno/ butileno - estireno (SEBS), polipropileno e óleo mineral. As amostras de teste foram expostas a envelhecimento ao longo de nove meses, e foram avaliados de acordo às suas propriedades mecânicas, atividade antimicrobiana, e grau de cristalinidade e características de superfície. O processo de biodegradação antes e depois do envelhecimento natural foi avaliado através da geração de dióxido de carbono. Os autores concluíram que os resultados mostram que a ação do envelhecimento natural reduziu as propriedades mecânicas do TPE carregado e descarregado, e modificou o grau de cristalinidade e do produto químico característica da superfície TPE. A presença ou tipo de aditivo não influenciou a resistência do material após ser expostos ao intemperismo. Diminuição da atividade antimicrobiana em amostras após o envelhecimento natural foi observado. Em um nível variável e de acordo com o conteúdo químico, a geração de o dióxido de carbono das amostras de TPE foi maior nas amostras envelhecidas do que em não expostos.

JO *et al.*, (2018) filmes nanocompósitos foram desenvolvidos usando masterbatches de dois polímeros, nomeadamente polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP) contendo nanopartículas de prata (Ag), por fusão e extrusão por fusão. Os filmes tornaram-se cada vez mais amarelos à medida que o teor de Ag aumentou. A avaliação morfológica mostrou a efetiva incorporação do Ag nos polímeros. O filme de nanocompósito Ag/LDPE mostrou uma resistência

comparável à do PEBD comercial, embora a rigidez tenha aumentado na concentração de Ag (240 ppm). O nanocompósito Ag/PP filme mostrou propriedades mecânicas melhoradas em comparação com PP comercial, embora alto teor de Ag (290 ppm) também resultou em enfraquecimento. Ambos os filmes nanocompósitos foram eficazes contra *E. coli* e *S. aureus* em concentrações de 36 e 30 ppm Ag nanopartículas para filmes Ag/LDPE e Ag/PP, respectivamente, resultando em uma diminuição > 99,9% no número de bactérias viáveis. O efeito antibacteriano foi mais acentuado em *S. aureus*. Os resultados obtidos indicam que os filmes nanocompósitos produzidos apresentam grande potencial para o desenvolvimento de embalagens para alimentos antibacterianos.

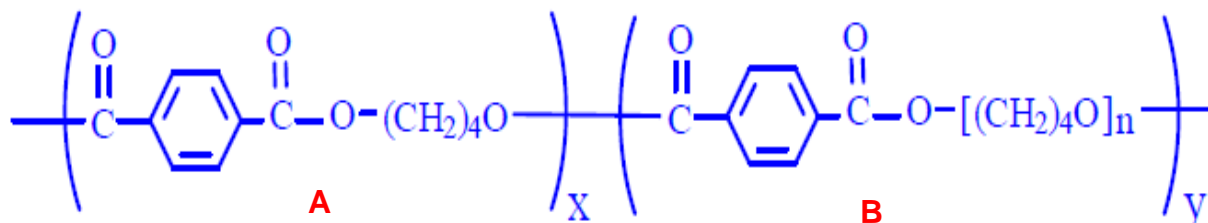
## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 TPE-E**

#### **4.1.1 TPE-E Puro**

No presente estudo foi utilizado o polímero TPE-E utilizado no estudo foi o TPEE 1155-201ML da empresa chinesa CHANG CHUN PLASTICS CO LTD. O material apresenta dureza de 65 shore D, densidade de 1,19 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez de 10 g/10min, absorção de água após 24 horas de 0,4 %, ponto de fusão de 200°C, tensão no ponto máximo de 15 MPa, alongamento no ponto máximo de 28 %, módulo de elasticidade de 30 MPa. Na figura 3 é mostrada a estrutura química do TPE-E, onde o A em vermelho representa a parte rígida e cristalina é composta por polibutileno tereftalado (PBT) e o B em vermelho a parte amorfa e elástica composta por óxido politetrametileno (PTMO).

**Figura 3-** Estrutura química do termoplástico poliéster elastômero (TPE-E).

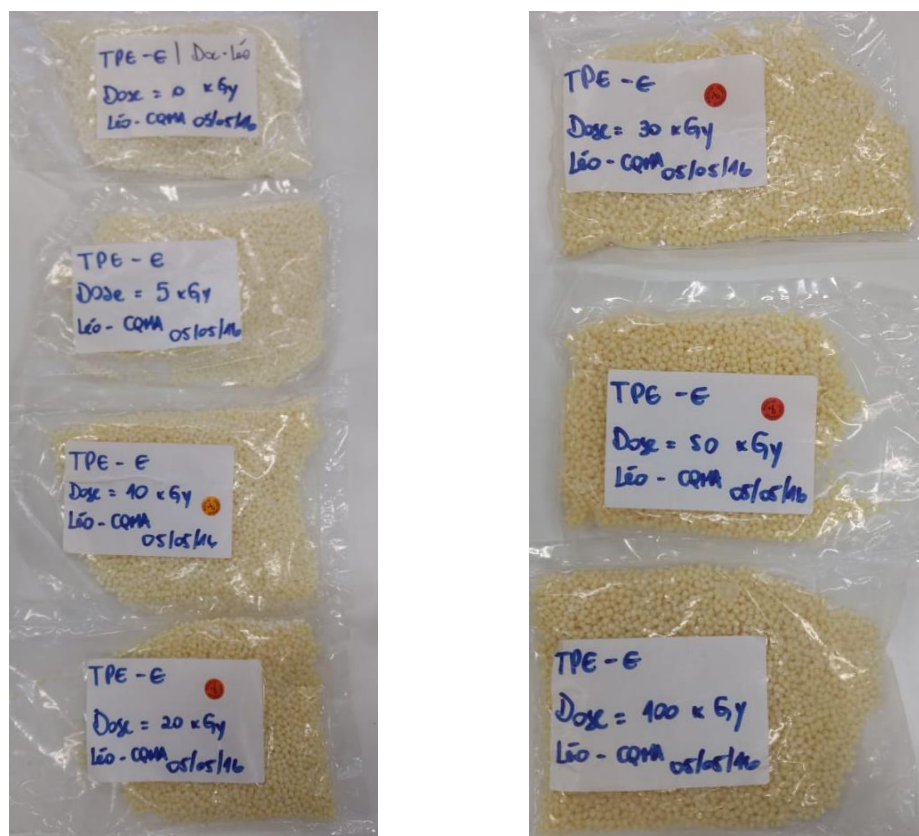


Fonte: CCP

#### 4.1.2 TPE-E irradiado

A irradiação dos grânulos foi realizada no CTR-IPEN no equipamento irradiador multipropósito utilizando fonte de  $^{60}\text{Co}$  a uma taxa de  $5 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ . As doses de irradiação foram 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy. Após a irradiação, os grânulos (figura 4) foram desumidificados por 4 horas a  $110^\circ\text{C}$  para realização de injeção, ensaios mecânicos e índice de fluidez.

**Figura 4-** Pellets de termoplástico poliéster elastômero (TPE-E) irradiados com diferentes doses.





## **4.2 Nanopartículas de prata (AgNPs)**

### **4.2.1 AgNPs\_SiO<sub>2</sub>**

Foram utilizados dois tipos de nanopartículas de prata no estudo. A primeira foi a dispersão coloidal de prata metálica adsorvida sílica pirogênica (AgNPs\_SiO<sub>2</sub>) da empresa brasileira TNS Ltda. Pó levemente amarelado e odor levemente adocicado. Tamanho médio de partícula de 15 nm. Densidade entre 2,1 – 2,3 g/cm<sup>3</sup>. Insolúvel em água.

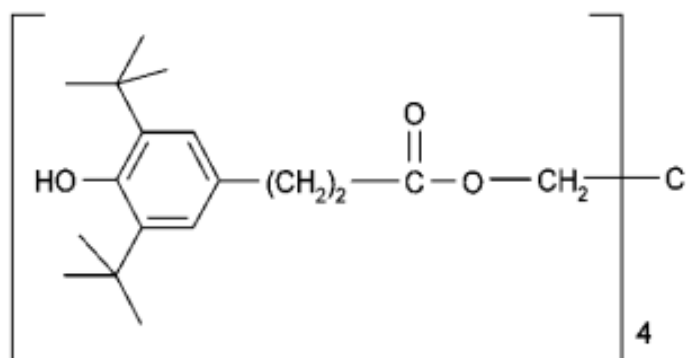
### **4.2.2 AgNPs\_ZnO**

A segunda nanopartícula utilizada foi óxido de zinco aditivado com dispersão coloidal de prata metálica adsorvida em sílica pirogênica (AgNPs\_ZnO), também da empresa brasileira TNS Ltda. Pó levemente acizentado e odor levemente adocicado. Tamanho médio de partícula de 15 nm. Densidade de 5 g/cm<sup>3</sup>. Insolúvel em água.

### **4.2.3 Anti-oxidante**

Irganox 1010 da empresa BASF utilizado no trabalho de nome químico Tetraquis (3- (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de pentaeritritol) (figura 5) é um antioxidante fenólico estereoquimicamente impedido de peso molecular de 1178 g/mol e densidade de 1,15 g/ml. Trata-se de um estabilizador altamente eficaz, não descolorante para substratos orgânicos, como plásticos, fibras sintéticas, elastômeros, adesivos, ceras, óleos e gorduras. Protege estes substratos contra a degradação termo-oxidativa. Tem boa compatibilidade, alta resistência à extração e baixa volatilidade. É inodoro e sem gosto. O produto pode ser usado em combinação com outros aditivos tais como os co-estabilizantes (p.ex. tioéteres, fosfitos, fosfonitos), estabilizadores de luz e outros estabilizadores funcionais.

**Figura 5** - Estrutura química do Irganox 1010 da Basf.

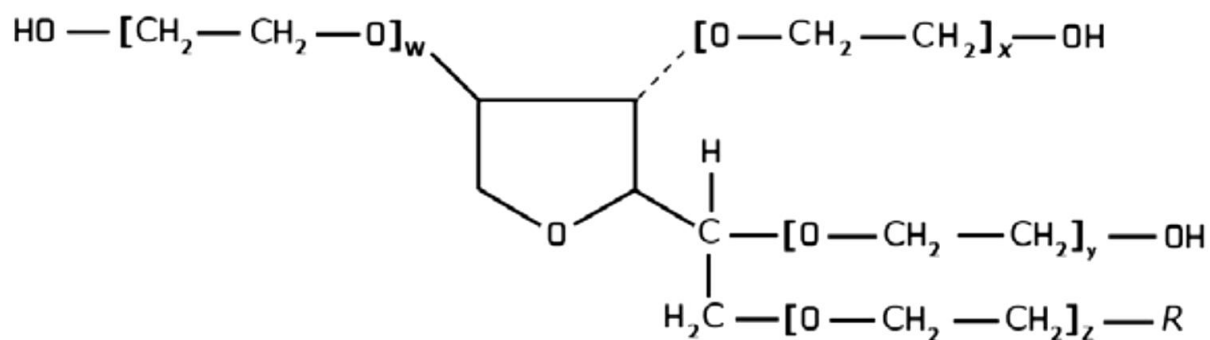


Fonte: BASF

#### 4.2.4 Óleo para processamento

Óleo utilizado para processamento foi o Alkest TW 80 da empresa Oxiteno. Trata-se de um óleo feito de esters sorbiatan etoxilado e é representado pela estrutura química da figura 6 abaixo:

**Figura 6** - Estrutura química de Alkest TW 80 da empresa Oxiteno.



Fonte: Oxiteno

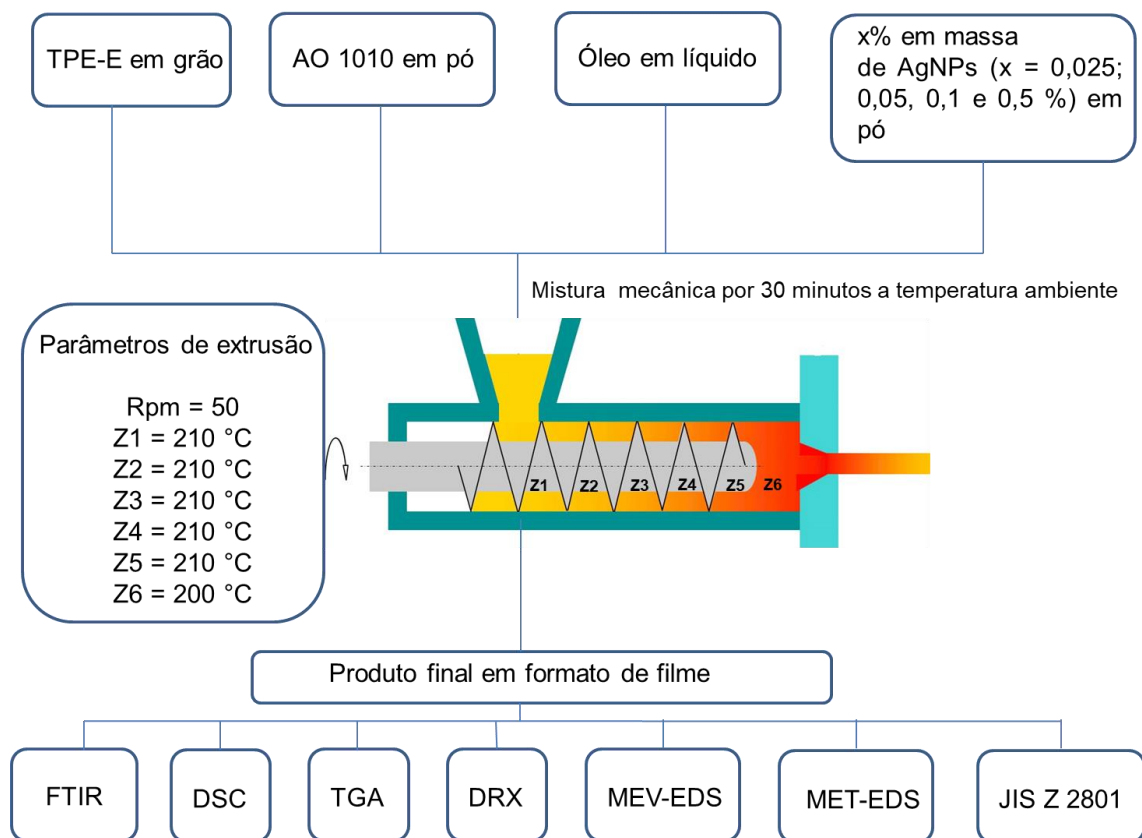
Onde R = grupos alquil e  $w+x+y+z$  = média de etoxilação. Possui aspecto líquido a 25°C. Valor máximo de água de 3%.

### 4.3 Métodos de incorporação

#### 4.3.1 Obtenção de filme de TPE-E\_AgNPs via extrusão monorosca

Na figura 7 é mostrado o método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO via extrusão monorosca e as técnicas de caracterização utilizadas.

**Figura 7** - Método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO via extrusão monorosca.e as técnicas de caracterização utilizadas.

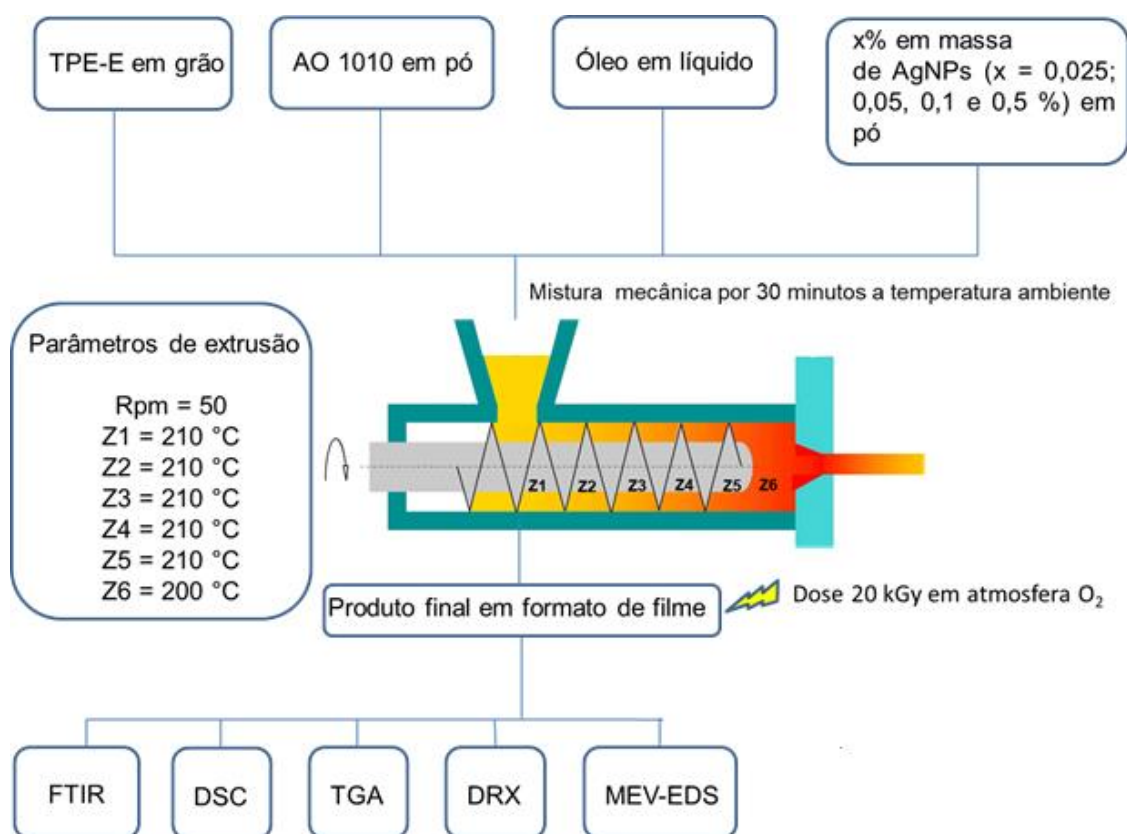


As amostras foram denominadas como: TPE-E\_0,025% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>, TPE-E\_0,05% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>, TPE-E\_0,1% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> para amostras contendo AgNPs\_SiO<sub>2</sub> processadas via extrusão monorosca. TPE-E\_0,025% AgNPs\_ZnO, TPE-E\_0,05% AgNPs\_ZnO, TPE-E\_0,1% AgNPs\_ZnO e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO para amostras contendo AgNPs\_ZnO processadas via extrusão monorosca

### 4.3.2 Obtenção de filme de TPE-E\_AgNPs via extrusão monorosca com radiação ionizante

Na figura 8 é mostrado o método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO via extrusão monorosca com radiação ionizante e as técnicas de caracterização utilizadas.

**Figura 8** - Método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO via extrusão monorosca com radiação ionizante e as técnicas de caracterização utilizadas.

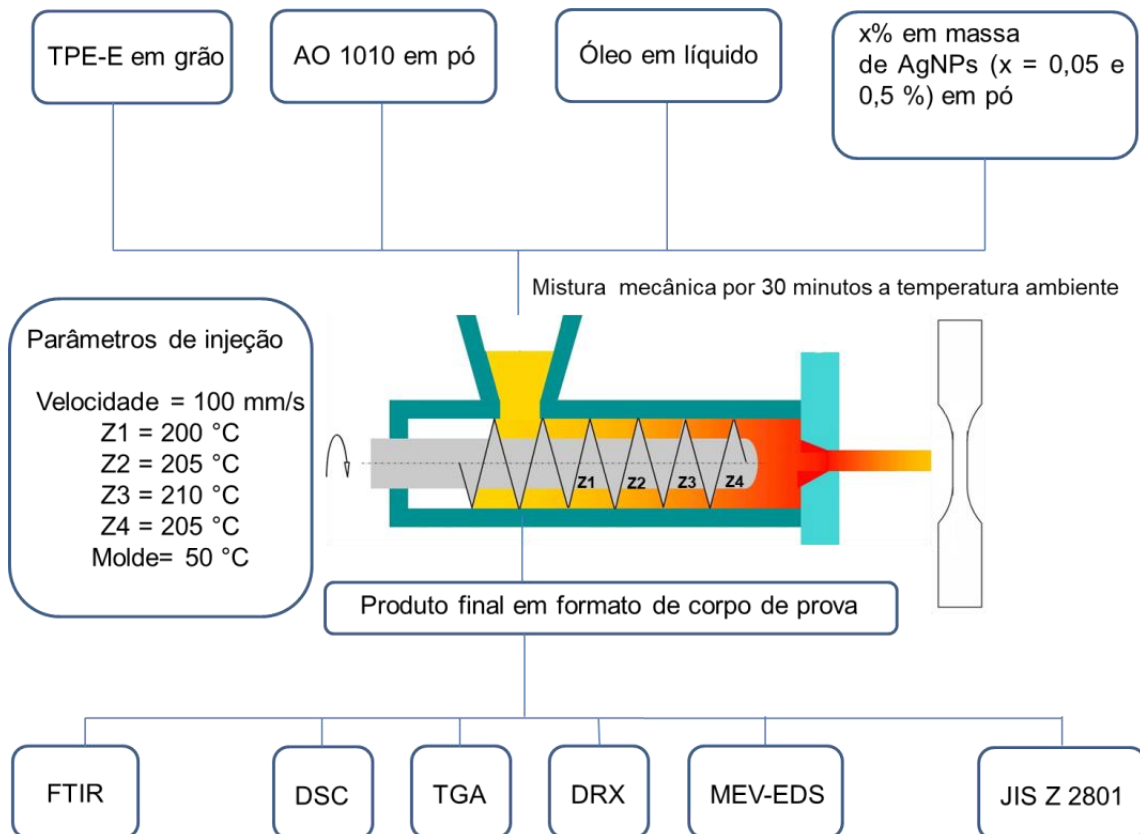


As amostras foram denominadas como : TPE-E\_0,025% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_20kGy, TPE-E\_0,05% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_20kGy, TPE-E\_0,1% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_20kGy para amostras contendo AgNPs\_SiO<sub>2</sub> processadas via extrusão monorosca e posteriormente irradiadas com 20 kGy em atmosfera de O<sub>2</sub>. TPE-E\_0,025% AgNPs\_ZnO\_20kGy, TPE-E\_0,05% AgNPs\_ZnO\_20kGy, TPE-E\_0,1% AgNPs\_ZnO\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_20kGy para amostras contendo AgNPs\_ZnO processadas via extrusão monorosca e posteriormente irradiadas com 20 kGy em atmosfera de O<sub>2</sub>.

### 4.3.3 Obtenção de filme de TPE-E\_AgNPs via injeção de corpo de prova

Na figura 9 é mostrado o método de obtenção corpos de prova de TPE-E com AgNPs\_ZnO via injeção e as técnicas de caracterização utilizadas.

**Figura 9** - Método de obtenção corpos de prova de TPE-E com AgNPs\_ZnO via injeção. e as técnicas de caracterização utilizadas.

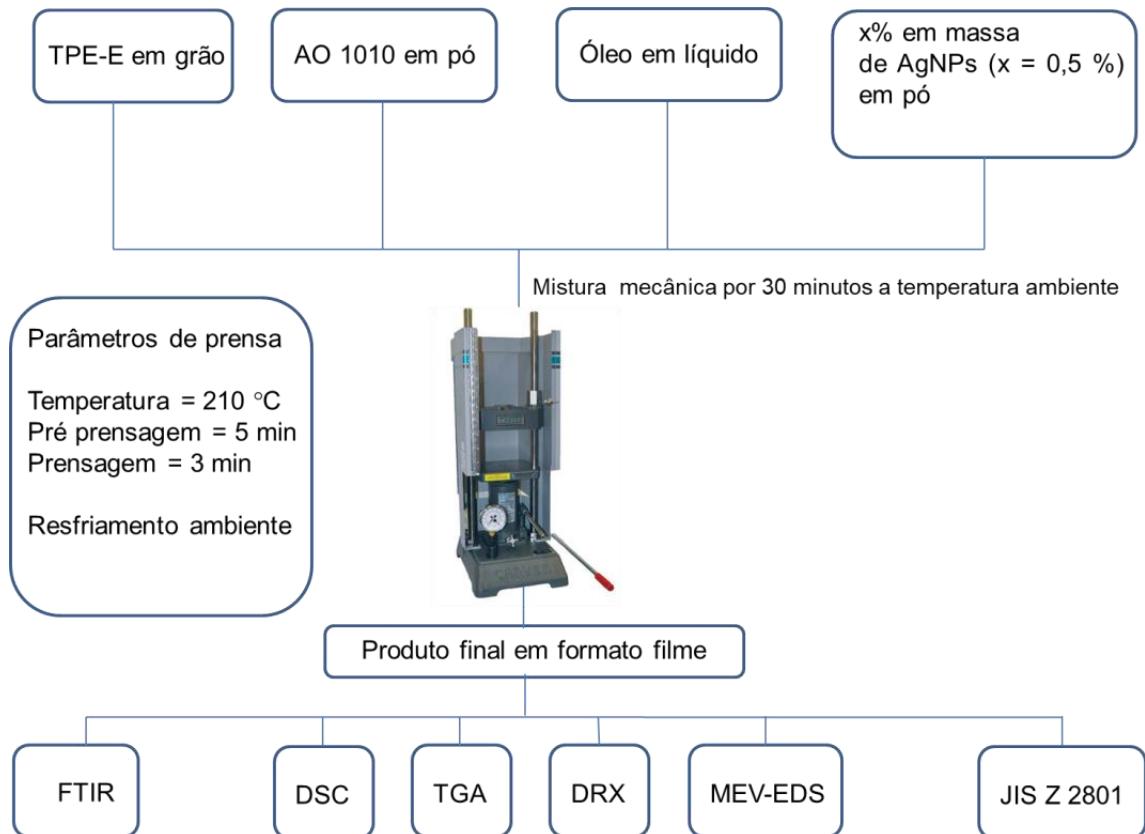


As amostras foram denominadas como: TPE-E\_0,05% AgNPs\_ZnO\_inj e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_inj para amostras contendo AgNPs\_ZnO processadas via injeção.

#### 4.3.4 Obtenção de filme de TPE-E\_AgNPs via mistura mecânica e prensagem a quente

Na figura 10 é mostrado o método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO via mistura mecânica e prensagem a quente e as técnicas de caracterização utilizadas.

**Figura 10** - Método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO via mistura mecânica e prensagem a quente e as técnicas de caracterização utilizadas.

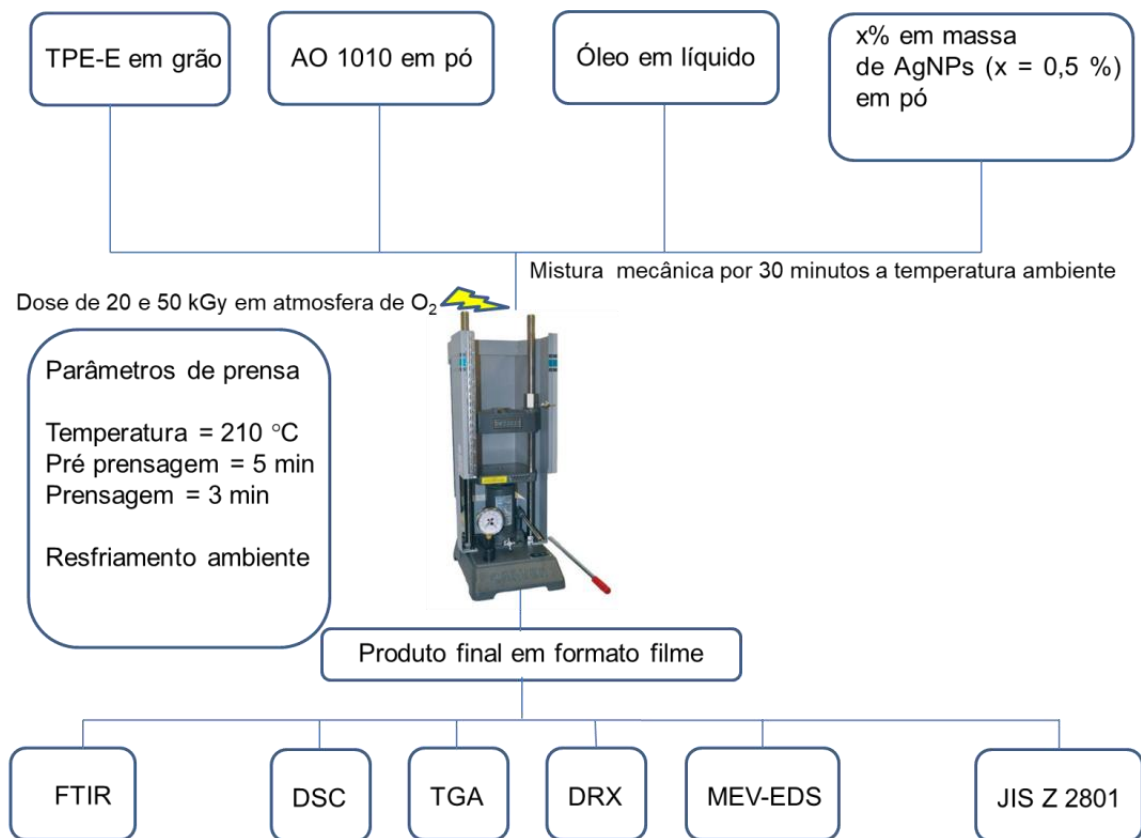


As amostras foram denominadas como: TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI para amostras contendo AgNPs\_SiO<sub>2</sub> processadas via prensagem a quente e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI para amostras contendo AgNPs\_ZnO processadas via prensagem a quente.

#### 4.3.5 Obtenção de filme de TPE-E\_AgNPs via mistura mecânica e prensagem a quente e radiação ionizante

Na figura 11 é mostrado o método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO via mistura mecânica com radiação ionizante, prensagem a quente, e as técnicas de caracterização utilizadas.

**Figura 11** - Método de obtenção dos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO via mistura mecânica com radiação ionizante, prensagem a quente e as técnicas de caracterização utilizadas.



As amostras foram denominadas como: TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy para amostras contendo AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiadas com 20 kGy e posteriormente processadas por termoformagem, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy para amostras contendo AgNPs\_ZnO irradiadas com 20 e 50 kGy e posteriormente processadas por termoformagem.

#### **4.4 Espectroscopia no infravermelho - FTIR**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados na faixa espectral  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , no espectrômetro PerkinElmer Frontier™ por refletância total atenuada (ATR) com análise direta da amostra. Foram realizados na empresa So.F.Ter.

#### **4.5 Calorimetria exploratória diferencial - DSC**

As análises foram realizadas no aparelho Mettler-Toledo DSC 822 sob atmosfera de nitrogênio. O programa utilizado foi: aquecimento de 25 a  $250^{\circ}\text{C}$  e isoterma de 5min, resfriamento de 250 a  $25^{\circ}\text{C}$  e isoterma de 5 min e aquecimento de 25 a  $250^{\circ}\text{C}$  e isoterma de 5min, todos à razão de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Amostras de 10 - 15 mg foram colocadas em cadinhos de alumínio selados. Foram realizados no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

#### **4.6 Análise termogravimétrica - TGA**

As análises foram realizadas no equipamento da marca Mettler-Toledo – TGA/SDTA 851. Os testes foram programados para atmosfera de nitrogênio utilizando faixa de temperatura entre 25 e  $750^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . As amostras com massa variando de 2 – 5 mg foram colocadas e pesadas em cadinhos de alumina  $40 \mu\text{L}$  e submetidas a programa de aquecimento. O gás nitrogênio utilizado na análise possui 99,999% de grau de pureza com nível de oxigênio de 1 ppm da empresa White Martins. Foram realizados no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

#### **4.7 Difração de raios X - DRX**

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X com fonte de radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) gerada a 30 kV e 20 mA. A variação de ângulo ( $2\theta$ ) foi de 3 a  $60^{\circ}$  com o passo de  $0,03^{\circ}$  e tempo de aquisição de 1 s no



aparelho Rigaku Mine Flex II. Foram realizados no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

#### **4.8 Espectrometria de fluorescência de raios X**

Os espectros foram obtidos pelo equipamento WDXRF – Modelo RIX 3000, empresa Rigaku Co. no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

#### **4.9 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada – MEV-EDS**

Foi utilizado para análise o microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (SEM-FEG), modelo JSM-6701F, marca Jeol, com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado do Centro de Ciência de Tecnologia e Materiais (CCTM) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

#### **4.10 Microscopia eletrônica de transmissão - MET**

Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão (MET), modelo JEM-2100, marca Jeol, com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado.. do Centro de Ciência de Tecnologia e Materiais (CCTM) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

#### **4.11 Ensaios de tração**

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ISO 527 – Determinação de propriedades de tração em plásticos - no equipamento modelo 3360 da marca americana Instron na empresa Celanese. A velocidade do teste foi de 50 mm/min. Os corpos de prova utilizados de acordo com a norma ISO 294. Os

valores obtidos foram de tensão no ponto máximo expressado em (MPa), deformação na ruptura em (%) e módulo de elasticidade em (MPa).

#### **4.12 Índice de fluidez**

O teste foi realizado de acordo com a norma ISO 1133 – Determinação de índice de fluidez de termoplásticos – no equipamento da empresa DSM na empresa Celanese. Foi utilizado peso de 2,16 kg, temperatura de 230°C tempo de pré carga de 300 segundos e corte de 10 segundos. Os valores foram expressos em g/10min.

#### **4.13 Ensaio bactericida – JIS Z 2801:2010**

As análises para determinar a atividade bactericida foram realizadas na empresa brasileira Controlbio conforme norma JIS Z 2801:2010, ilustrada na figura 12 a seguir:

Figura 12 - Procedimento norma JIS Z 2801.



Fonte: TNS Solutions

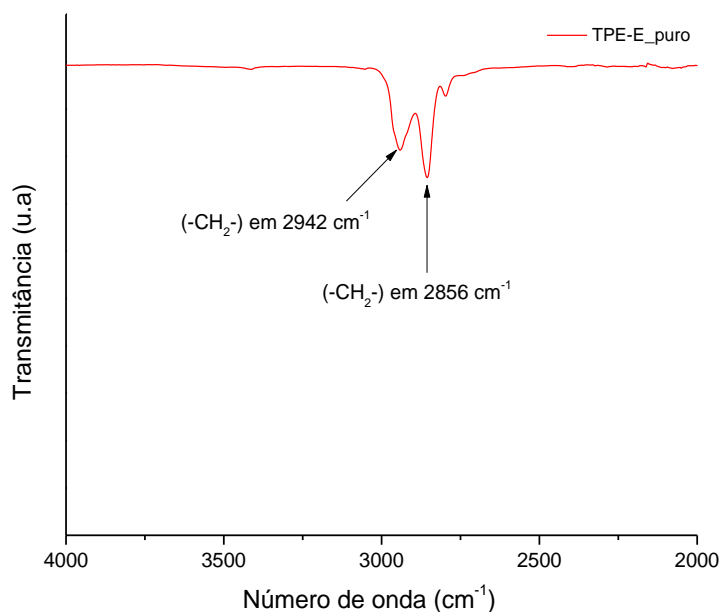
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do filme de TPE-E

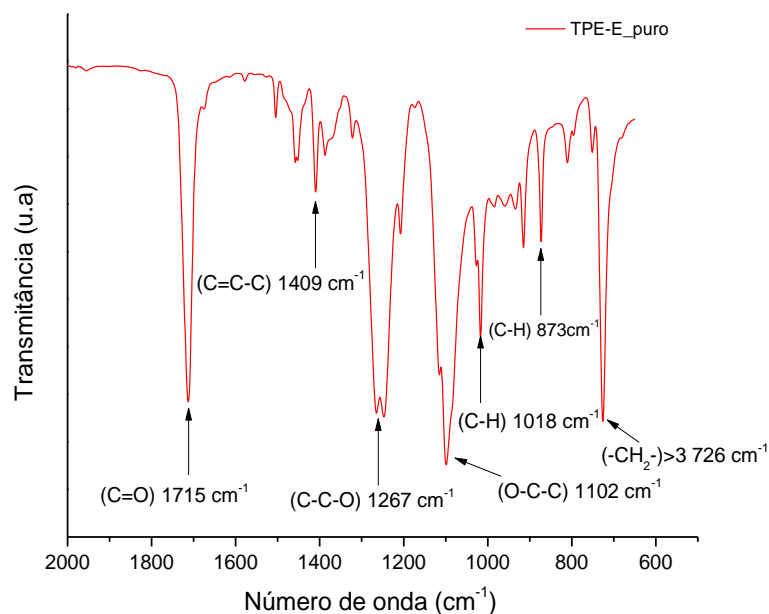
#### 5.1.1 Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR

Na figura 13 e 14 são mostrados dois intervalos distintos do espectro de FTIR do TPE-E\_puro, um no intervalo de número de onda de  $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 13) e outro entre  $2000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ , (fig. 14) respectivamente. As setas indicam a atribuição das bandas características do TPE-E.

**Figura 13** - Espectros de FTIR do TPE-E\_puro no intervalo de número de onda de  $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 14** - Espectros de FTIR do TPE-E\_puro intervalo de número de onda de 2000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .

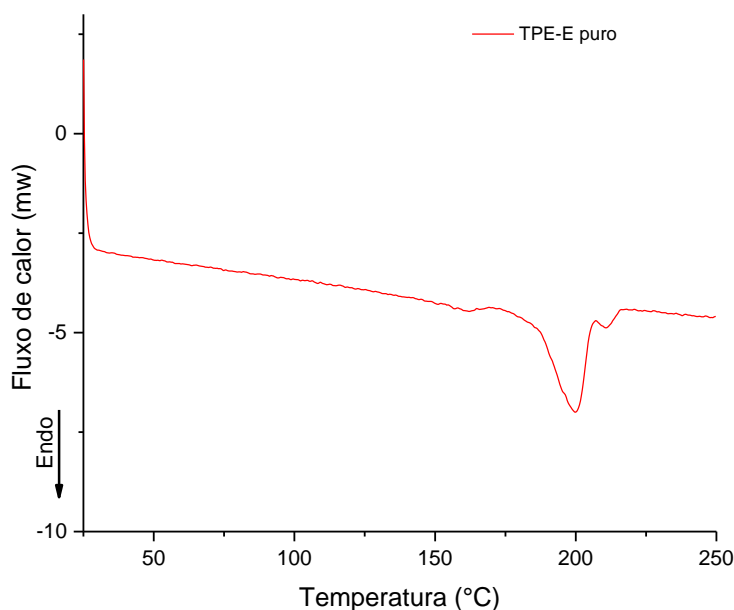


Na figura 13 e 14 é possível observar as bandas características do TPE-E que são: estiramento anti-simétrico do (-CH<sub>2</sub>-) em 2942  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento simétrico do (-CH<sub>2</sub>-) em 2856  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento do (C=O) em 1715  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento do anel aromático (C=C-C) em 1409  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento do (C-C-O) em 1267  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento do (O-C-C) em 1102  $\text{cm}^{-1}$ , dobramento no plano aromático (C-H) em 1018 e 873  $\text{cm}^{-1}$ , rotação do (-CH<sub>2</sub>-)<sub>3</sub> em 726  $\text{cm}^{-1}$  (Djonljagic *et al.*, 2011).

### 5.1.2 Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC

Na figura 15 é mostrada a curva de DSC do segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro em atmosfera de N<sub>2</sub>.

**Figura 15** - Curvas de DSC do TPE-E\_puro em atmosfera de N<sub>2</sub>.



Na tabela 1 é mostrado os resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E puro.

**Tabela 1** – Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E puro.

Amostra	Temperatura de fusão do 2º ciclo (°C)	1ª ΔH <sub>m</sub> (J/g)	1ª X <sub>c</sub> (%)	2ª ΔH <sub>m</sub> (J/g)	2ª X <sub>c</sub> (%)
TPE-E_puro	199,8	27,81	11,1	25,89	10,4

O TPE-E é um polímero parcialmente cristalino, pois a sua parte rígida é composta de polibutileno tereftalato (PBT) e a parte flexível de politetrametilenoglicol (PTMG). Segundo Aleksandrović *et al.*, 2001 o grau de cristalinidade (X<sub>c</sub>) do composto foi determinado utilizando o calor de fusão experimental (ΔH<sub>m</sub>) levando em conta a fração de PBT no copolímero (ΔH<sub>PBT</sub>) aplicando a seguinte equação (1):

$$X_c = (\Delta H_m) / (W_h \cdot \Delta H_{PBT}) \times 100\% \quad (1)$$

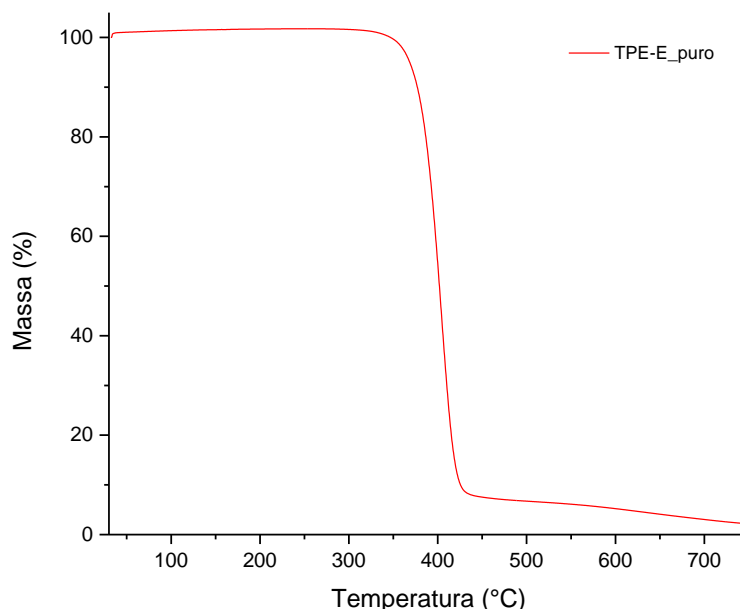
onde: ΔH<sub>PBT</sub> = 145 J/g, entalpia de fusão do PBT 100% cristalino e W<sub>h</sub> a fração de PBT utilizada na reação da mistura.

O grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E puro foi de 11,1 e 10,4 %, respectivamente. A temperatura de fusão do segundo ciclo é de 199,8°C e este relacionado aos cristais do PBT. No TPE-E utilizado a porcentagem de PBT na composição total é de 58%, de acordo com o fornecedor do produto.

### 5.1.3 Análise de estabilidade térmica por termogravimetria

Na figura 16 é mostrada a curva de TGA do TPE-E\_puro em atmosfera de N<sub>2</sub>.

**Figura 16** – Curva de TGA do TPE-E\_puro em atmosfera de N<sub>2</sub>.

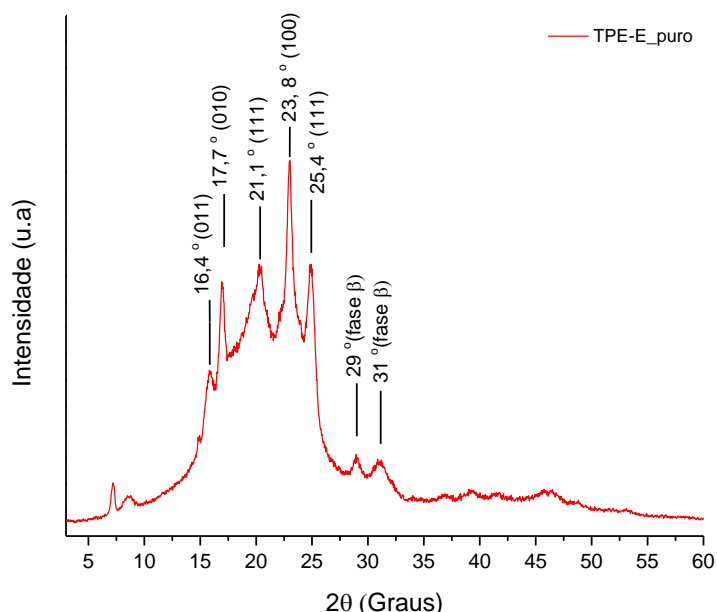


O resultado de temperatura de início de decomposição (T onset) do TPE-E\_puro, em atmosfera de N<sub>2</sub> foi de 362,4°C.

### 5.1.4 Análise de difração de raios X

Na figura 17 é mostrado o difratograma de Raio- X do TPE-E\_puro atribuindo-se os planos de difração registrados.

**Figura 17** – Difratoograma do TPE-E\_puro.



O TPE-E\_puro apresenta picos intensos em  $2\theta = 16,4; 17,7; 21,1; 23,8$  e  $25,4^\circ$  os quais são provenientes do PBT. Estes picos representam os planos de difração de (011), (010), (111), (100) e (111), respectivamente. O PBT apresenta duas fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo a última formada devido à deformação mecânica é registrada em  $2\theta = 29$  e  $31^\circ$  (Djonlagic *et al.*, 2011).

### 5.1.5 Ensaios de tração do TPE-E puro

Na tabela 2 é mostrado os resultados do ensaio mecânico do TPE-E\_puro.

**Tabela 2** - Resultado do ensaio tração do TPE-E\_puro.

Amostra	Tensão no ponto máximo (MPa)	Deformação na tensão máxima (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
TPE-E_puro	14,40	32,56	245,12
Desvio padrão	0,04	0,775	11,533



### 5.1.6 Índice de fluidez

No teste de índice de fluidez o resultado do ensaio do TPE-E\_puro foi de 12,0 g/10min corroborando com o resultado estipulado pelo fornecedor onde o resultado é em torno de 10,0 – 16 g/10min.

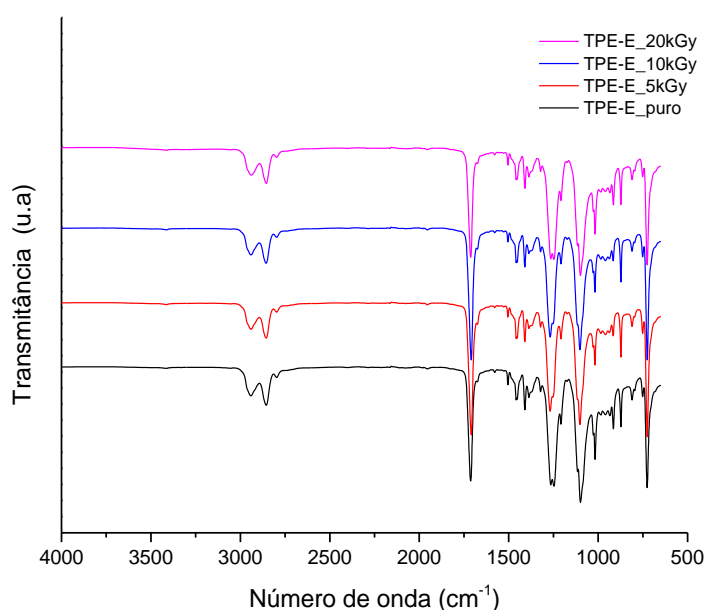
## 5.2 Caracterização do filme de TPE-E irradiado com diferentes doses

Após a caracterização do elastômero termoplástico poliéster procedeu-se a irradiação em diferentes doses por radiação gama por fonte de  $^{60}\text{Co}$  em atmosfera de  $\text{O}_2$  dos corpos de prova preparados por injeção plástica de acordo com a norma ISO 527.

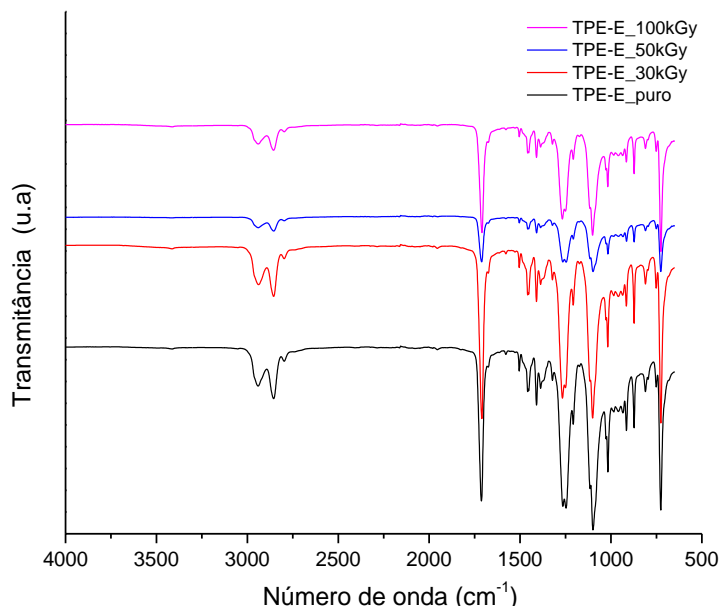
### 5.2.1 Análise de espectrometria no infravermelho - FTIR

Na figura 18 e 19 são mostrados os espectros de FTIR do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 18** - Espectros de FTIR do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 e 20 kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 19** - Espectros de FTIR do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 30, 50 e 100 kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .

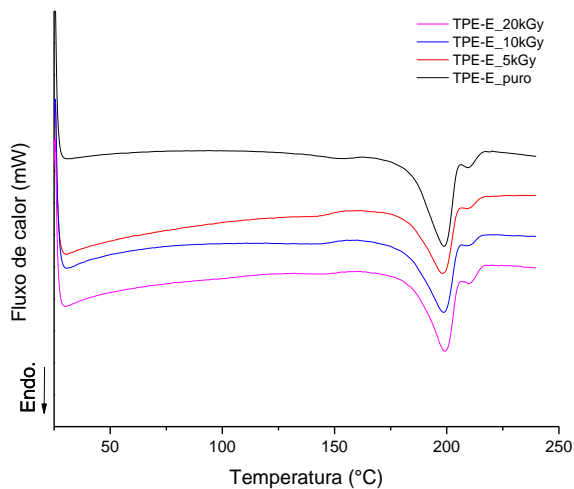


Nos espectros das figuras 18 e 19 não foram observados alterações ou deslocamentos de bandas das amostras irradiadas em diferentes doses quando comparadas com o TPE-E\_puro. Não ocorreu nenhuma formação de grupos funcionais diferentes dos que são encontrados na estrutura do TPE-E, o que indica que não houve degradação da cadeia principal do polímero. Bandas em 3500  $\text{cm}^{-1}$  esta associada a  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida no polímero, pois o mesmo apresenta propriedades hicroscopicas.

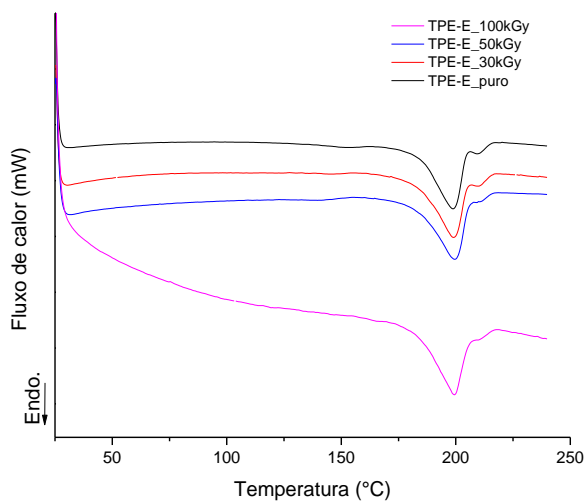
### 5.2.2 Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC

Na figura 20 e 21 são mostradas as curvas de DSC do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy em atmosfera de  $\text{N}_2$ , respectivamente.

**Figura 20** – Curvas de DSC do TPE-E\_puro e TPE-E irradiado com 5, 10 e 20 kGy em atmosfera de N<sub>2</sub>.



**Figura 21** – Curvas de DSC do TPE-E\_puro e TPE-E irradiado com 30, 50 e 100 kGy em atmosfera de N<sub>2</sub>.



Na tabela 3 são mostrados os resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro e TPE-E irradiado com dose de 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy.

**Tabela 3** – Resultados de temperatura de fusão após o segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E puro e TPE-E irradiado nas doses de 5, 10, 20, 30,50 e 100 kGy.

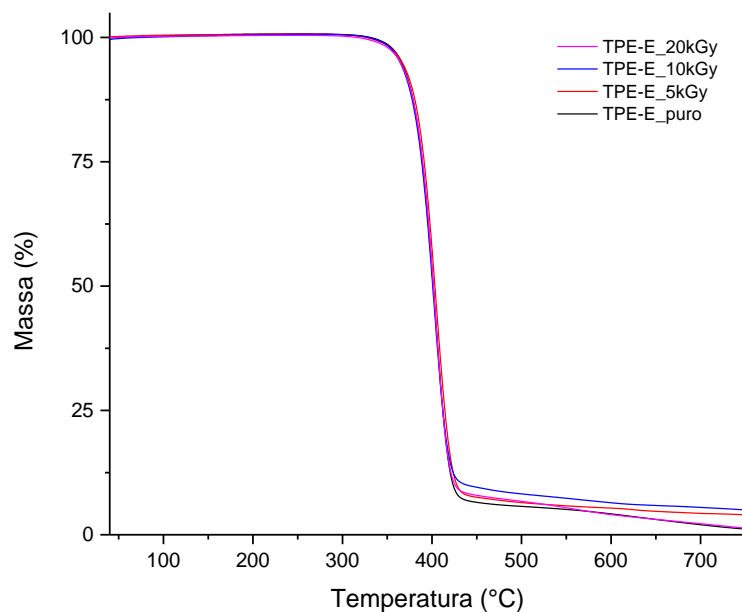
Amostras	Temperatura de fusão (°C)	1ª $\Delta H_m$ (J/g)	1ª Xc (%)	2ª $\Delta H_m$ (J/g)	2ª Xc (%)
TPE-E_puro	199,8	27,81	11,1	25,89	10,4
TPE-E_5kGy	198,4	30,36	12,2	26,94	10,8
TPE-E_10kGy	198,8	28,38	11,4	24,80	9,9
TPE-E_20kGy	199,2	28,08	11,3	28,25	10,4
TPE-E_30kGy	198,6	28,63	11,5	27,68	9,9
TPE-E_50kGy	199,8	27,73	11,1	27,47	11,0
TPE-E_100kGy	198,4	29,88	12,0	25,03	10,0

Na tabela 3 observa-se que não houve alteração na temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, assim como o grau de cristalinidade e da entalpia de fusão do primeiro e segundo ciclo de aquecimento das amostras irradiadas, com isso mostra que a parte cristalina do TPE-E representada pelo PBT não sofre alteração na estrutura cristalina nas doses até 100 kGy, indicando que o mesmo possui alta resistência a irradiação. A fase que é mais suscetível a sofrer alteração do TPE-E é a fase amorfa do polímero.

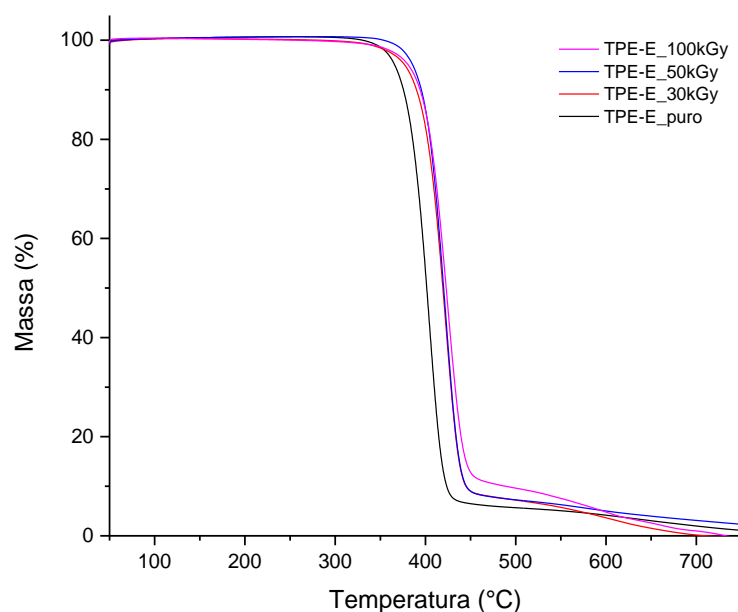
### 5.2.3 Análise de estabilidade térmica por termogravimetria - TGA

Na figura 22 e 23 são mostradas as curvas de TGA do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy em atmosfera de N<sub>2</sub>, respectivamente.

**Figura 22** – Curvas de TGA do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 e 20 kGy em atmosfera de N<sub>2</sub>.



**Figura 23** – Curvas de TGA do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 30, 50 e 100 kGy em atmosfera de N<sub>2</sub>.



Na tabela 4 é mostrado os resultados de temperatura de início de decomposição (T onset) em atmosfera de N<sub>2</sub>, do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado em diferentes doses em atmosfera de O<sub>2</sub>.

**Tabela 4** - Resultado de temperatura de degradação (T onset) em atmosfera de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado em atmosfera de O<sub>2</sub> com diversas doses.

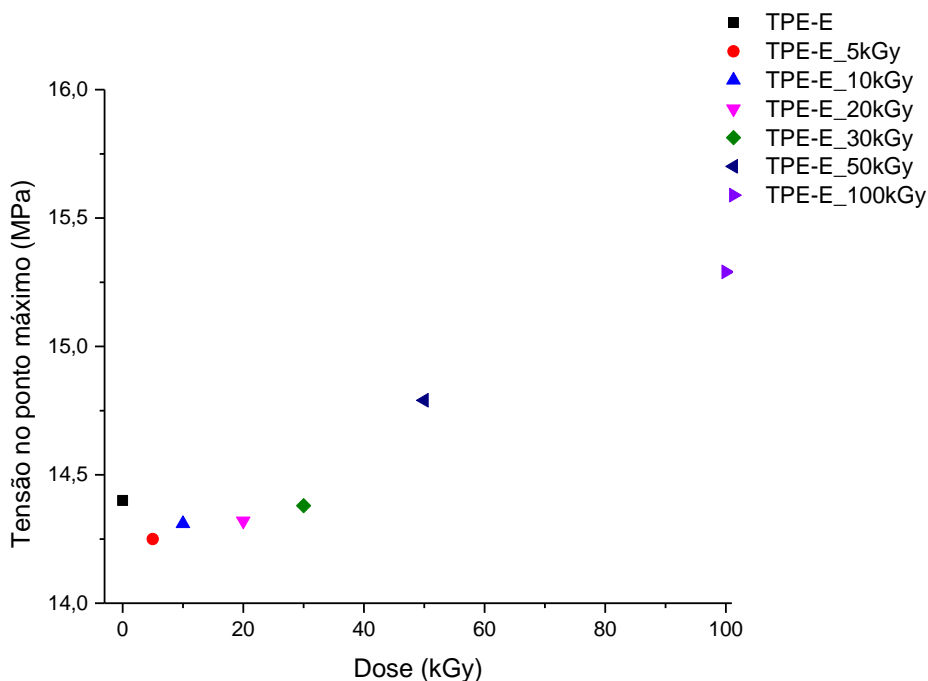
<b>Amostras</b>	<b>T<sub>Onset</sub> (°C)</b>
<b>TPE-E_puro</b>	362,4
<b>TPE-E_5kGy</b>	365,3
<b>TPE-E_10kGy</b>	366,7
<b>TPE-E_20kGy</b>	370,8
<b>TPE-E_30kGy</b>	368,4
<b>TPE-E_50kGy</b>	369,4
<b>TPE-E_100kGy</b>	373,1

A partir da dose de 10 kGy as amostras apresentaram aumento na temperatura de início de decomposição sendo o maior resultado encontrado para amostra de TPE-E\_100 kGy, com o valor de 373°C. Uma das possíveis causas do aumento do Tonset é a reticulação da fase amorfa do TPE-E causada pela radiação (Chapiro, 1964). Como não houve decréscimo na temperatura Tonset após irradiação é possível dizer que não ocorreu à quebra das macrocadeias principal do TPE-E.

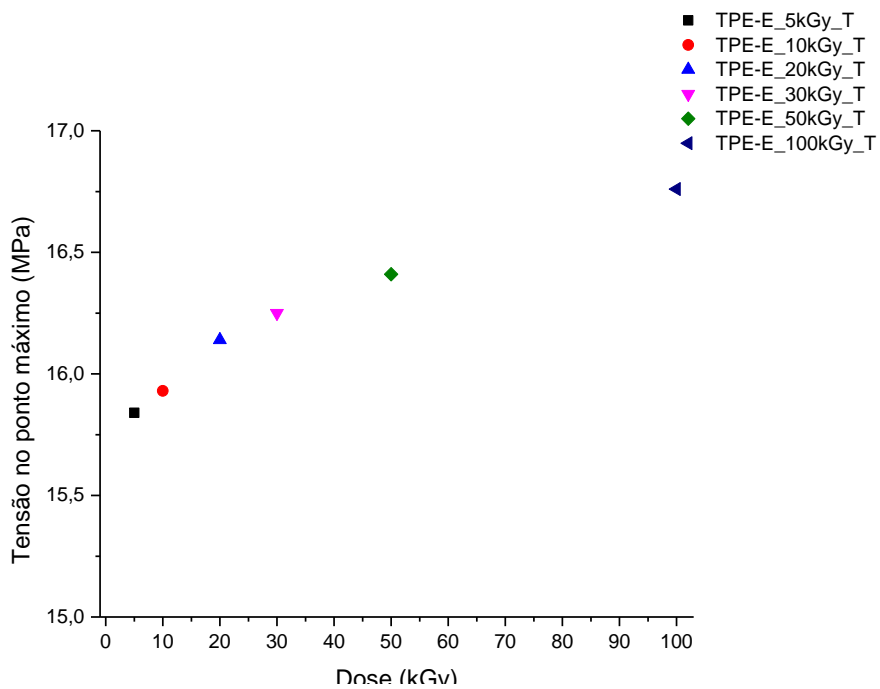
#### **5.2.4 Ensaio de tração comparando-se corpos de prova irradiados antes e após tratamento térmico**

Na figura 24 são mostrados os resultados do ensaio mecânico de tensão no ponto máximo (MPa) do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy sem tratamento térmico. Na figura 25 são mostrados os resultados do ensaio mecânico de tensão no ponto máximo (MPa) do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico ( \_T) de 110°C por 4 horas.

**Figura 24** - Resultados do ensaio de tração de tensão no ponto máximo (MPa) do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy sem tratamento térmico.



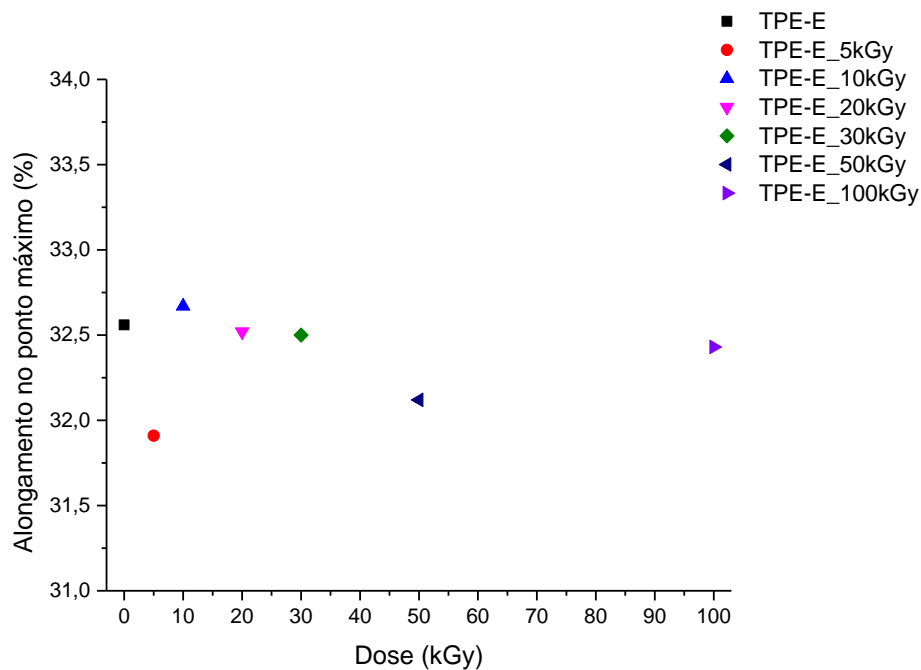
**Figura 25** - Resultados do ensaio de tração de tensão no ponto máximo (MPa) dos TPE-E irradiados com 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico ( \_T) a 110°C por 4 horas.



Observou-se que em doses superiores a 50 kGy houve aumento da tensão máxima na ruptura, porém, quando o material foi submetido a tratamento térmico de 110°C por 4 horas ocorreu o aumento com valores de 16 MPa na amostra com 5 kGy\_T até 17 MPa na amostra com 100 kGy, indicando um aumento de 15 e 21 %, respectivamente, em relação ao TPE-E puro sem tratamento térmico. Este aumento se deve possivelmente ao rearranjo e a reticulação de radicais remanescentes da irradiação (Chapiro, 1964).

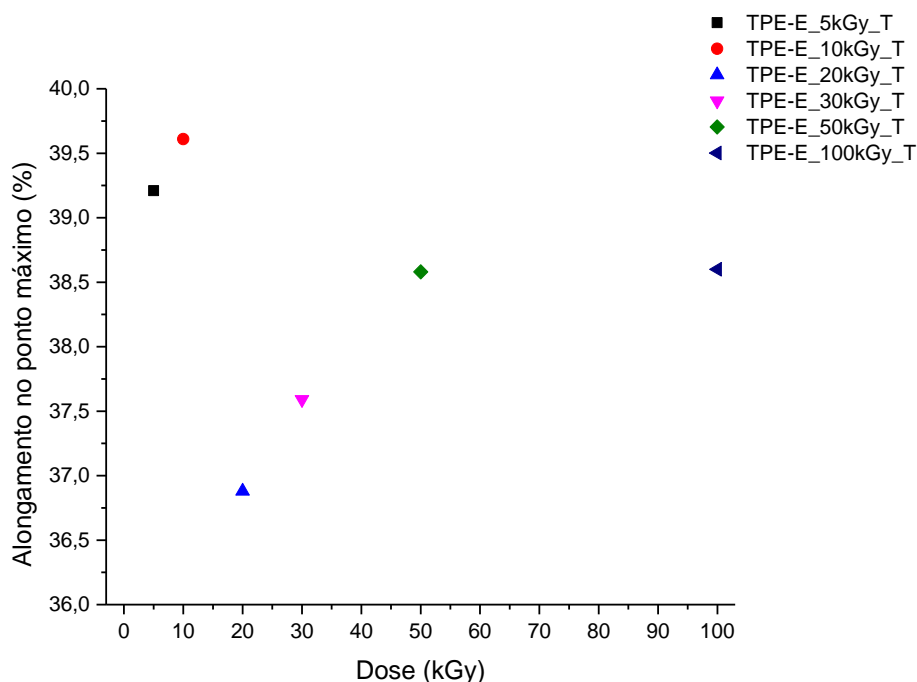
Na figura 26 são mostrados os resultados do ensaio alongamento no ponto máximo (%) do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy sem tratamento térmico. Na figura 27 são mostrados os resultados do ensaio alongamento no ponto máximo (%) do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico ( \_T) de 110 °C por 4 horas.

**Figura 26** - Resultados do ensaio mecânico de alongamento no ponto máximo (%) do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy sem tratamento térmico.





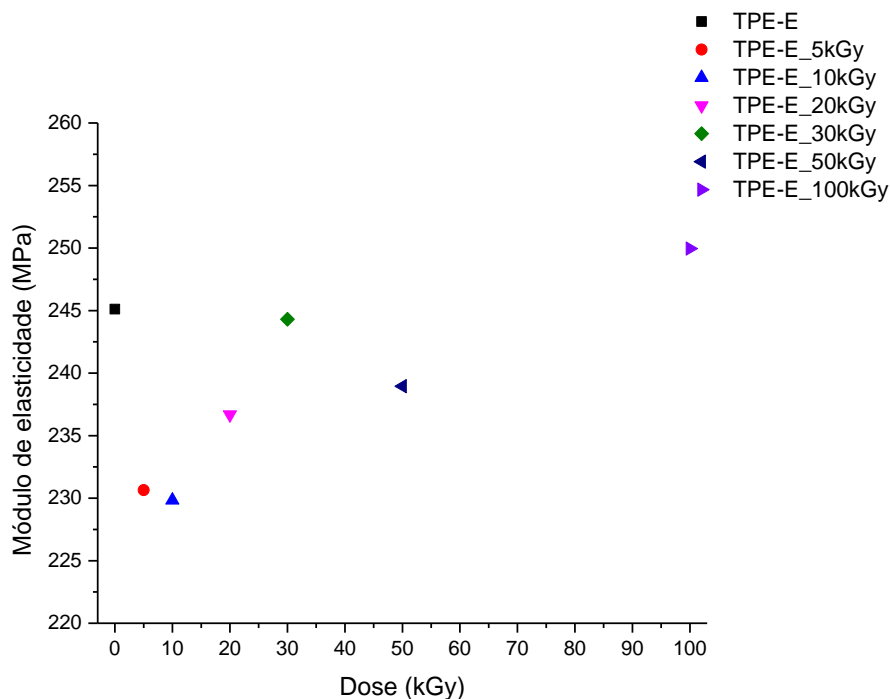
**Figura 27** - Resultados do ensaio de alongamento no ponto máximo (%) do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico ( \_T) de 110 °C por 4 horas.



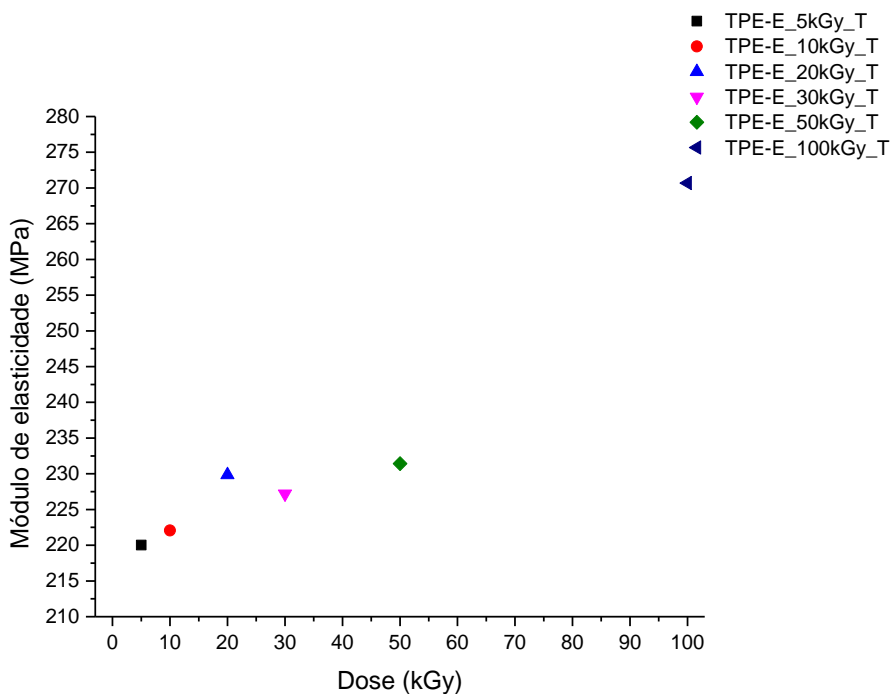
Acrescendo-se a dose até 100 kGy não foi possível observar alteração na propriedade de tração mantendo-se o alongamento na tensão máxima de ruptura (%) a 32,5 % como resultado para todos, porém, quando os mesmos foram submetidos ao tratamento térmico foi possível observar um aumento significativo onde o menor valor foi de 37 % para amostra 20 kGy\_T e o maior de 40 % para a amostra 10 kGy\_T.

Na figura 28 são mostrados os resultados do ensaio de módulo de elasticidade (MPa) do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiados a 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy sem tratamento térmico. Na figura 29 são mostrados os resultados do ensaio de módulo de elasticidade (MPa) do TPE-E irradiados a 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico ( \_T) de 110°C por 4 horas.

**Figura 28** - Resultados do ensaio mecânico de módulo de elasticidade (MPa) do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy sem tratamento térmico.



**Figura 29** - Resultados do ensaio mecânico de módulo de elasticidade (MPa) do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico (\_T) de 110 °C por 4 horas.



As amostras irradiadas e com tratamento térmico apresentaram resultados inferiores às amostras irradiadas sem tratamento térmico.

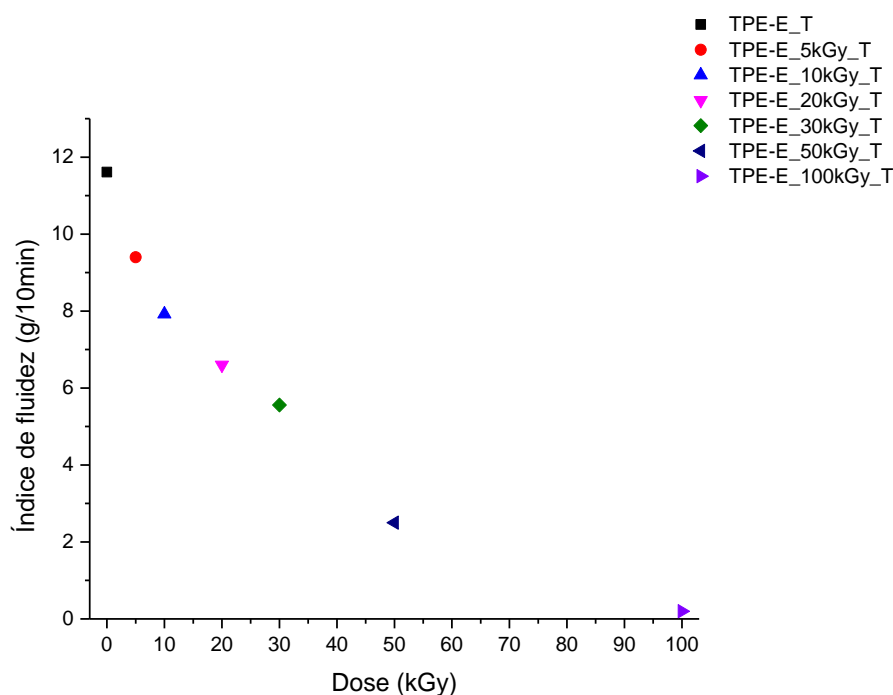
**Tabela 5** – Resultados dos ensaios de tração do TPE-E puro e irradiado em diferentes doses.

<b>Amostra</b>	<b>Tensão no ponto máximo (MPa)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Deformação na tensão máxima (%)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>TPE-E_puro</b>	14,40	0,04	32,56	0,77	245,12	11,53
<b>TPE-E_5kGy</b>	14,25	0,10	31,91	1,66	230,64	23,41
<b>TPE-E_5kGy_T</b>	15,84	0,06	39,21	0,82	220,02	26,24
<b>TPE-E_10kGy</b>	14,31	0,05	32,67	0,87	229,84	7,98
<b>TPE-E_10kGy_T</b>	15,93	0,04	39,61	1,90	222,07	13,55
<b>TPE-E_20kGy</b>	14,32	0,05	32,52	1,37	236,68	24,13
<b>TPE-E_20kGy_T</b>	16,14	0,01	36,88	2,71	229,85	7,52
<b>TPE-E_30kGy</b>	14,38	0,01	32,50	0,83	244,31	13,75
<b>TPE-E_30kGy_T</b>	16,25	0,13	37,59	3,86	227,19	14,52
<b>TPE-E_50kGy</b>	14,79	0,05	32,13	0,78	238,95	18,87
<b>TPE-E_50kGy_T</b>	16,41	0,05	38,58	2,00	231,43	13,69
<b>TPE-E_100kGy</b>	15,29	0,04	32,43	1,09	249,96	15,24
<b>TPE-E_100kGy_T</b>	16,76	0,03	38,58	2,08	270,69	11,14

### 5.2.5 Índice de fluidez dos pellets de TPE-E irradiados

Na figura 30 são mostrados os resultados do ensaio de índice de fluidez (g/10min) do TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy com e sem tratamento térmico ( \_T) a 110°C por 4 horas.

**Figura 30** - Resultados do ensaio de índice de fluidez (g/10min) dos pellets TPE-E\_puro e do TPE-E irradiado com 5, 10 ,20 ,30, 50 e 100 kGy com tratamento térmico (\_T) de 110°C por 4 horas.



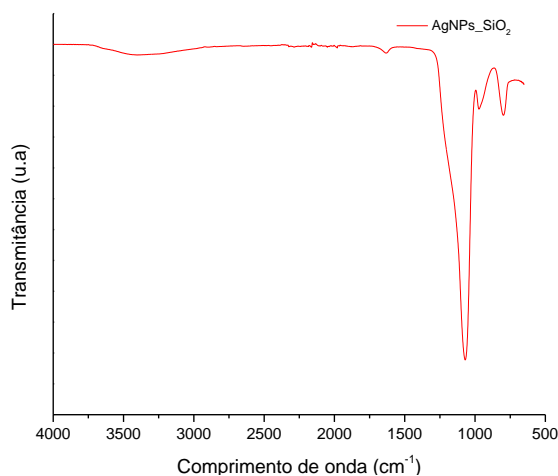
O índice de fluidez diminui com o aumento da dose sendo que para as amostras de 50 kGy\_T e 100 kGy\_T foi impossibilitada a realização do teste devido a alta viscosidade. Este aumento de viscosidade se deve possivelmente as reticulações causadas pela radiação ionizante (Chapiro, 1964). A radiação ionizante foi aplicada no TPE-E em diversas doses com o intuito de observar alterações nas propriedades físicas e químicas, uma vez que a radiação ionizante seria utilizada nos filmes contendo AgNPs. A irradiação tem também como função esterilizar o polímero impossibilitando a formação de bio filmes e proliferação de bactérias na superfície, criando uma proteção maior dos filmes poliméricos contra bactérias em contato com alimentos, assim aumentando o tempo de prateleira do produto.

### 5.3 Caracterização do composto de AgNPs\_SiO<sub>2</sub>

#### 5.3.1 Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR

O espectro de FTIR do AgNPs\_SiO<sub>2</sub> no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm<sup>-1</sup> é ilustrado na figura 31.

**Figura 31** - Espectro de FTIR do AgNPs\_SiO<sub>2</sub> no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm<sup>-1</sup>.

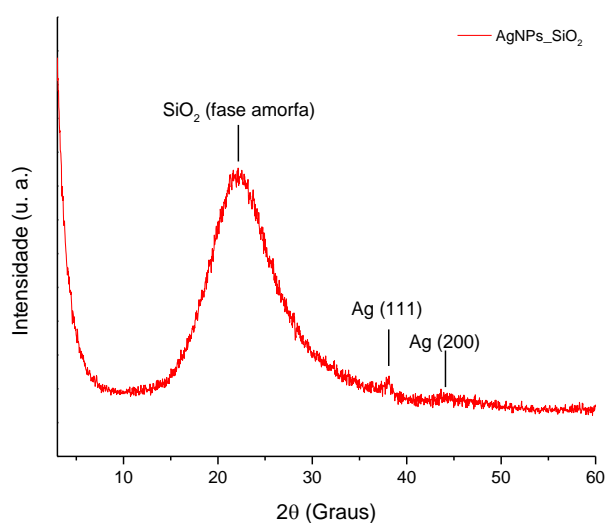


O espectro de infravermelho do composto AgNPs\_SiO<sub>2</sub> apresentou sinais em 950 e 798 cm<sup>-1</sup> atribuídos ao estiramento do Si-OH e estiramento simétrico do Si-O-Si, respectivamente. O pico em 1200 cm<sup>-1</sup> representa o estiramento simétrico do grupo Si-O-Si. O pico em 3400 cm<sup>-1</sup> é devido ao estiramento do Si-O. A banda em 1635 cm<sup>-1</sup> representa deformação do H-O-H, o qual interage por ligação de hidrogênio com grupos silanóis apresentando baixa intensidade (Jeo *et al.*, 2003).

### 5.3.2 Análise de difração de raios X - DRX

Na figura 32 é mostrado o difratograma do AgNPs\_SiO<sub>2</sub>.

**Figura 32** – Difratograma do AgNPs\_SiO<sub>2</sub>.



Os valores de  $2\theta$  em  $38,5$  e  $44,5^\circ$  correspondem aos planos (hkl) cristalinos da prata (111) e (200), respectivamente (Kim *et al.*, 2005). Nenhuma impureza foi encontrada na análise de difração de raios X. O pico largo em  $25^\circ$  representa a fase amorfa do  $\text{SiO}_2$  (Jeo *et al.*, 2003).

### 5.3.3 Análise de espectrometria de fluorescência de raios X

Na tabela 6 são mostrados os resultados qualitativos e quantitativos da composição de  $\text{AgNPs\_SiO}_2$ .

**Tabela 6** – Resultados qualitativos e quantitativos do  $\text{AgNPs\_SiO}_2$ .

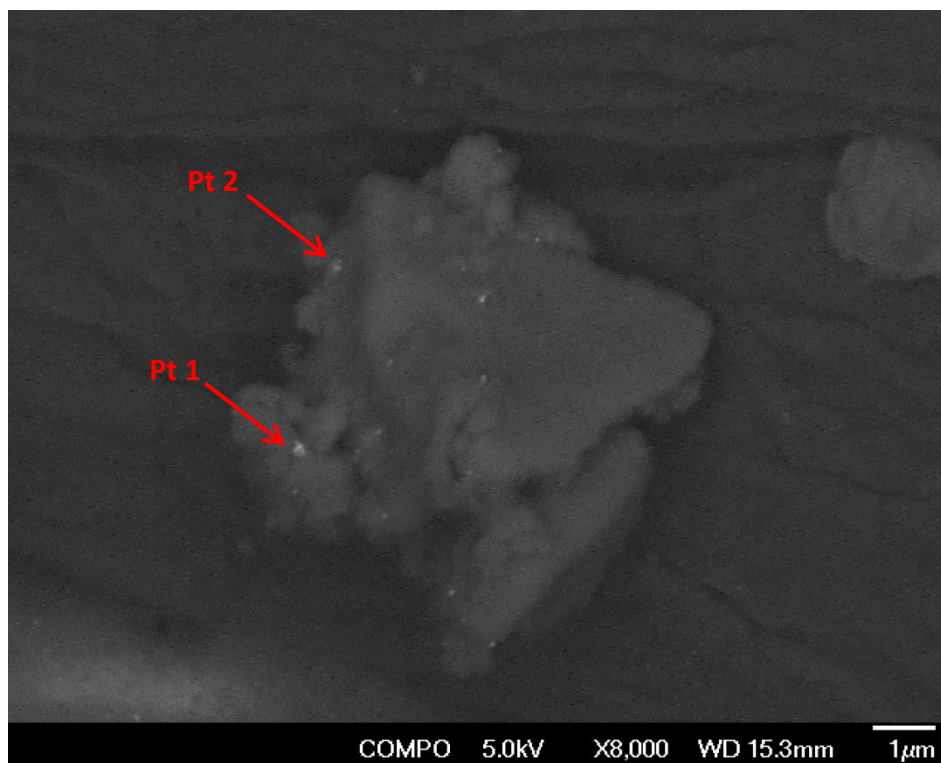
Composto	$\text{AgNPs\_SiO}_2$ (%)
$\text{SiO}_2$	98,50
$\text{SO}_3$	0,66
$\text{Na}_2\text{O}$	0,48
$\text{Ag}_2\text{O}$	0,17
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,07
$\text{CaO}$	0,05
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,03

A composição de prata no composto  $\text{AgNPs\_SiO}_2$  é de 0,17%.

### 5.3.4 Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS

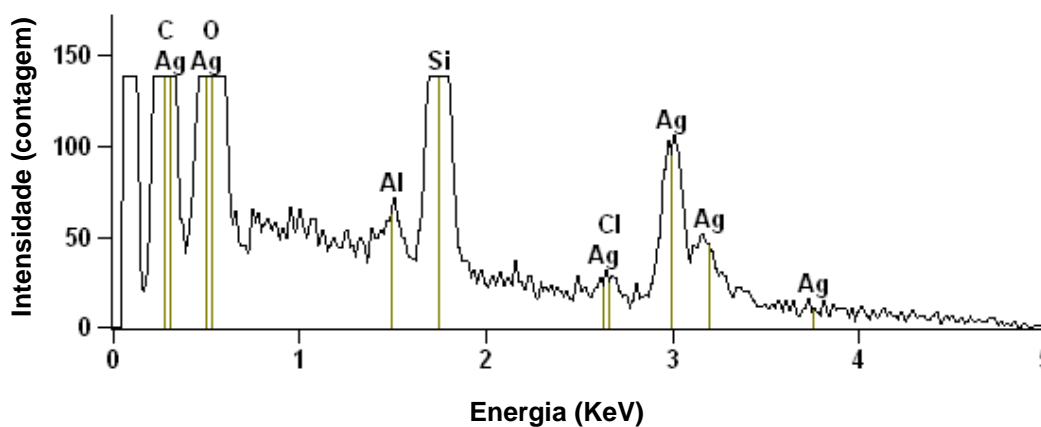
Na figura 33 é mostrado a imagem de MEV de  $\text{AgNPs\_SiO}_2$ .

**Figura 33** - Imagem de MEV do AgNPs\_SiO<sub>2</sub>.

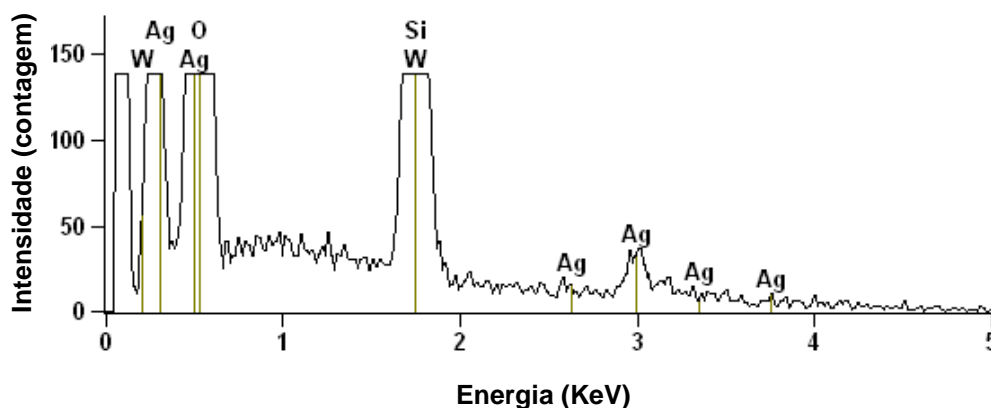


Na figura 34 e 35 são mostrados os espectros de EDS de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> em dois pontos distintos, no ponto 1 (Pt 1) e no ponto 2 (Pt 2), respectivamente.

**Figura 34** – Espectro de EDS do AgNPs\_SiO<sub>2</sub> no ponto 1 (Pt 1).



**Figura 35** – Espectro de EDS do AgNPs\_SiO<sub>2</sub> no ponto 2 (Pt 2).



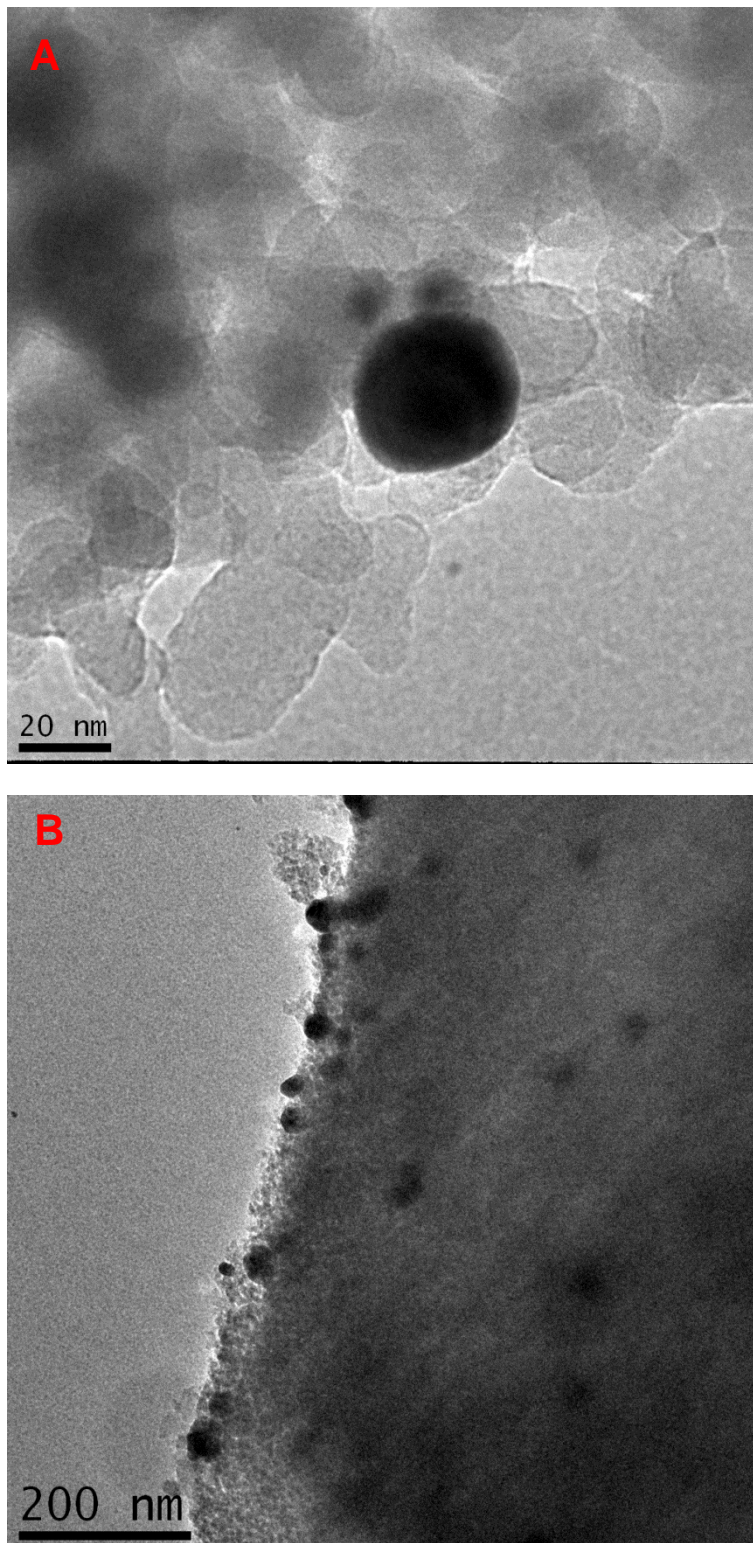
Na imagem de MEV e espectros de EDS é possível observar que as partículas adsorvidas na superfície de SiO<sub>2</sub> são de AgNPs. No espectro de EDS são observadas a confirmação da presença dos elementos de Si e Ag corroborando com as informações do fornecedor. O SiO<sub>2</sub> tem como propósito manter a prata adsorvida na superfície diminuindo sua tendência natural em aglomerar devido forças de Van Der Waals quando não dispostas em algum tipo de suporte.

### **5.3.5 Análise de microscopia eletrônica de transmissão com energia dispersiva acoplada – MET-EDS**

Na figura 36 A e B são mostradas as imagens de MET de AgNPs\_SiO<sub>2</sub>. Observa-se que as partículas são esféricas e em dimensão de 20 nm.

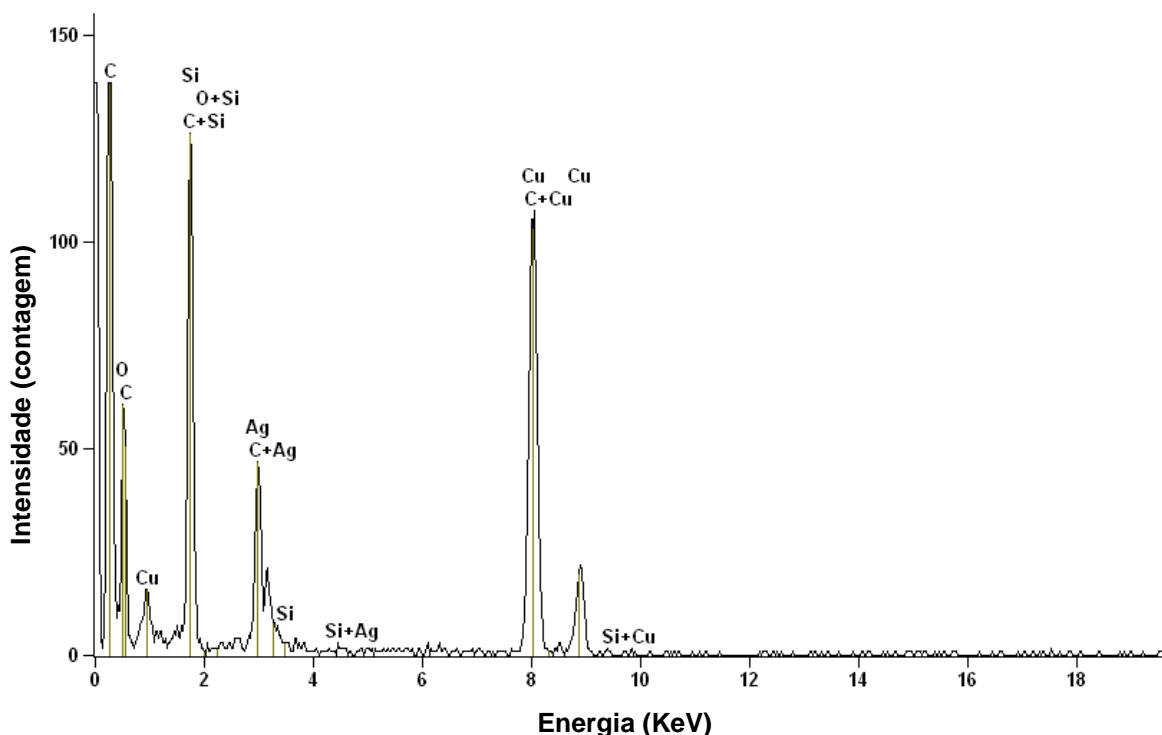


**Figura 36** - Imagem de MET da AgNPs\_SiO<sub>2</sub>.



Na figura 37 é mostrado o espectro de EDS de AgNPs\_SiO<sub>2</sub>.

Figura 37 - Espectro de EDS do AgNPs\_SiO<sub>2</sub>.



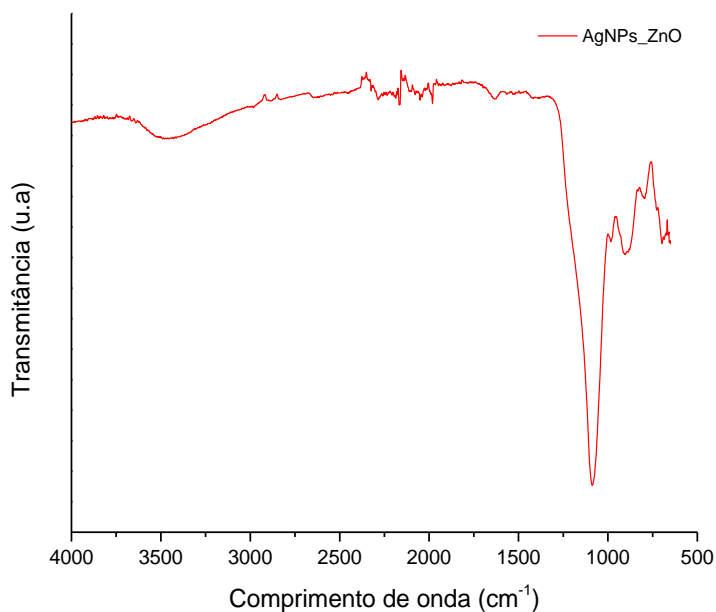
É possível observar por meio das imagens que partículas de Ag ficam adsorvidas na superfície de SiO<sub>2</sub> como constatado previamente na imagem de MEV e possuem tamanho aproximadamente de 20 nm. No espectro de EDS é possível observar presença de Si assim como de Ag corroborando com o resultado de EDS. É possível ver na imagem de MEV e de TEM que a interação entre o SiO<sub>2</sub> e a AgNP faz com que a prata fique adsorvida estavelmente na superfície do SiO<sub>2</sub> e não aglomere mantendo seu tamanho em escala nanométrica.

## 5.4 Caracterização do composto de AgNPs\_ZnO

### 5.4.1 Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR

Na figura 38 é mostrado o espectro de FTIR de AgNPs\_ZnO no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 38** - Espectro de FTIR do AgNPs\_ZnO no intervalo de número de onda de 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .

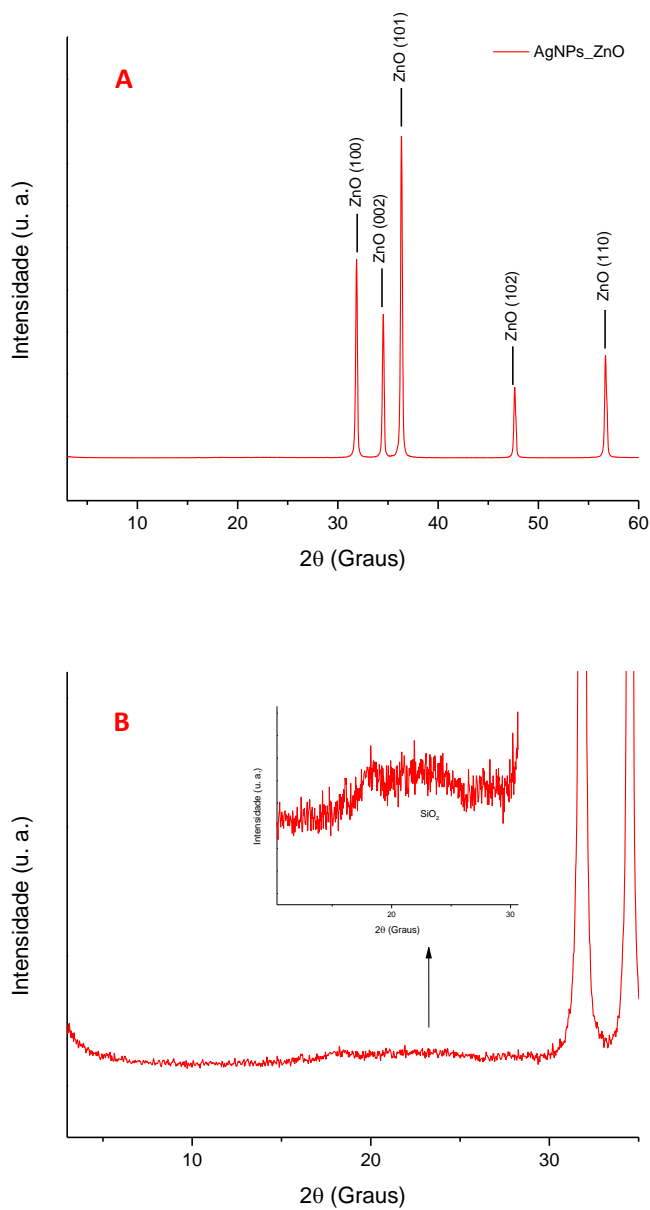


Os picos de ZnO usualmente ocorrem entre 440 – 770  $\text{cm}^{-1}$ . O pico entre 1000 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento do grupo  $\text{SiO}_2$  e em 780  $\text{cm}^{-1}$  é observado o estiramento simétrico do  $\text{SiO}_2$ . O sinal em 950  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao Zn-O-Si (Raevskaya *et al.*, 2014), uma vez que o mesmo encontra-se ausente no AgNPs\_ $\text{SiO}_2$ . A banda em 3400  $\text{cm}^{-1}$  é devida ao estiramento do Si-OH.

#### 5.4.2 Análise de difração de raios X - DRX

Na figura 39 a é mostrado o difratograma do AgNPs\_ZnO e a imagem 40 b a região ampliada do AgNPs\_ZnO entre 10 e 30°.

**Figura 39** – Difratoograma do AgNPs\_ZnO.



Observa-se na amostra de AgNPs\_ZnO a presença de ZnO através dos picos característicos em 31,80; 34,40; 36,29; 47,52 e 56,63° , nos seus respectivos planos cristalinos [100], [002], [101], [102], [110] (Gavade *et al.*, 2016). Foi possível observar a presença do pico de SiO<sub>2</sub> entre 20 e 25° no composto, porém em baixa intensidade devido à baixa concentração do mesmo na composição total da AgNPs\_ZnO.

### 5.4.3 Análise de espectroscopia de fluorescência de raios -X

Na tabela 7 é mostrado os resultados qualitativos e quantitativos do AgNPs\_ZnO.

**Tabela 7** – Resultados qualitativos e quantitativos do AgNPs\_SiO<sub>2</sub>.

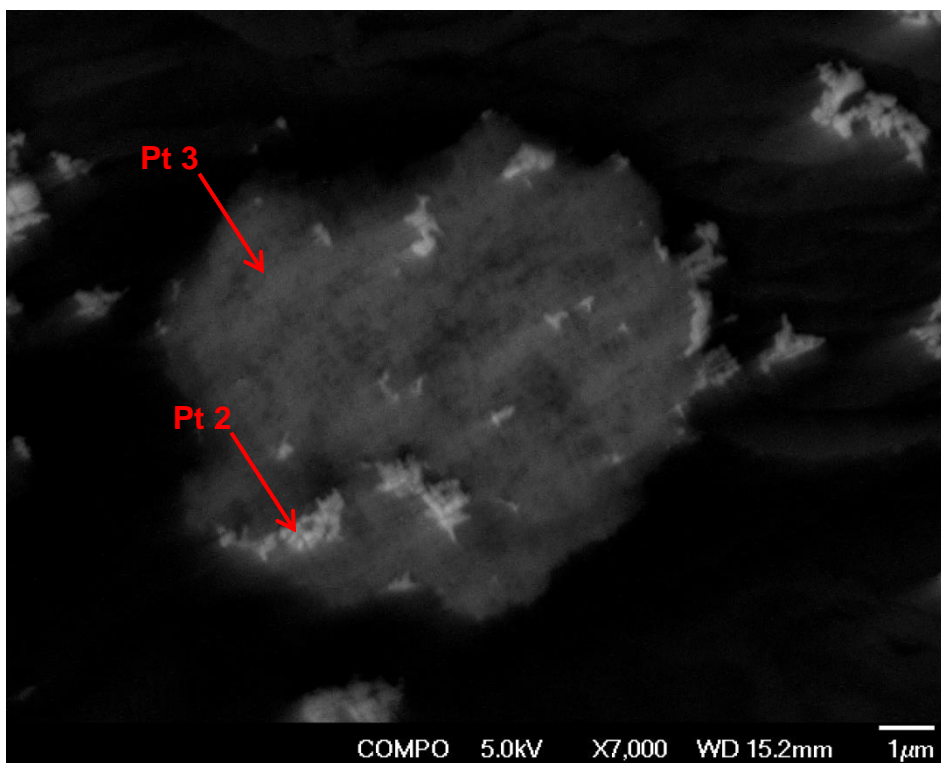
<b>Composto</b>	<b>AgNPs_ZnO (%)</b>
ZnO	85,3
SiO <sub>2</sub>	14,5
Ag <sub>2</sub> O	0,05
SO <sub>3</sub>	0,026
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,022

A composição de prata no composto AgNPs\_ZnO é de 0,05 % e SiO<sub>2</sub> de 14,5 %. De acordo com o fornecedor a adição do Zn na formulação esta relacionado a aspectos visuais e devido à sinergia entre os dois. O produto final contendo AgNPs\_ZnO apresentam aspectos visuais melhores e comercialmente mais aceitável do que quando o AgNPs\_SiO<sub>2</sub> é aplicado.

### 5.4.4 Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS

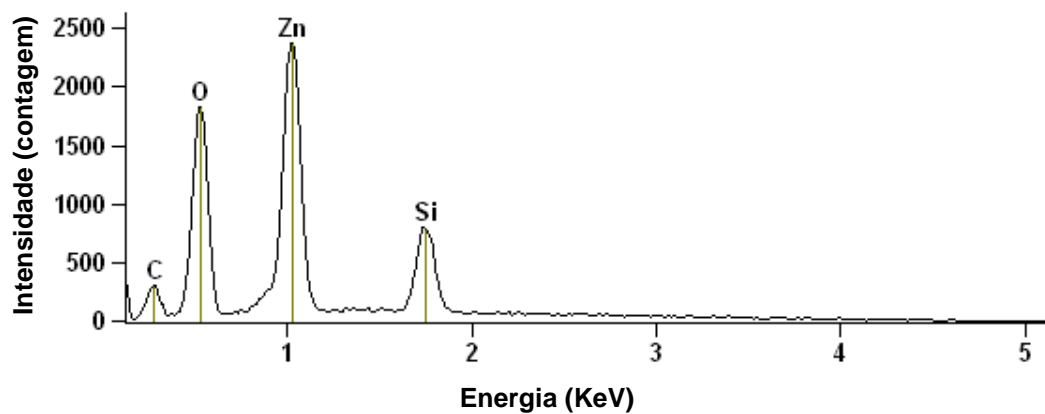
Na figura 40 é mostrado a imagem de MEV do AgNPs\_ZnO.

**Figura 40** - Imagem de MEV do AgNPs\_ZnO.

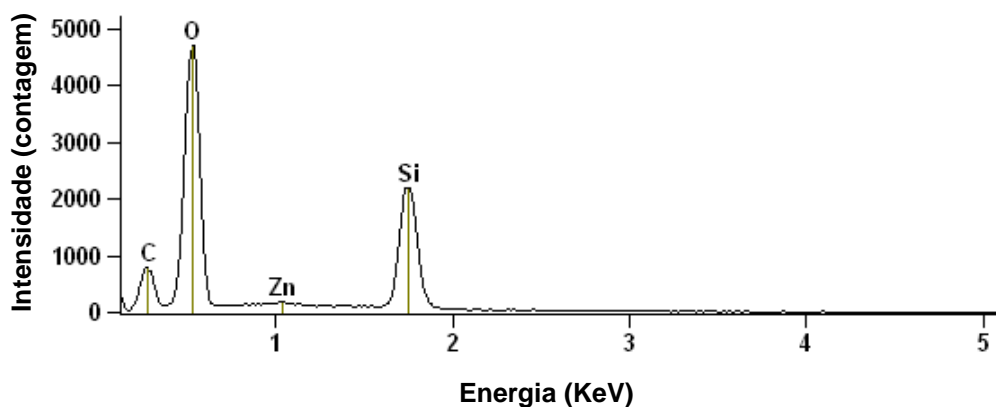


Na figura 41 e 42 são mostrados os espectros de EDS do AgNPs\_ZnO no ponto 2 (Pt 2) e no ponto 3 (Pt 3), respectivamente.

**Figura 41** – Espectro de EDS do AgNPs\_ZnO no ponto 2 (Pt 2).



**Figura 42** – Espectro de EDS do AgNPs\_ZnO no ponto 3 (Pt 3).

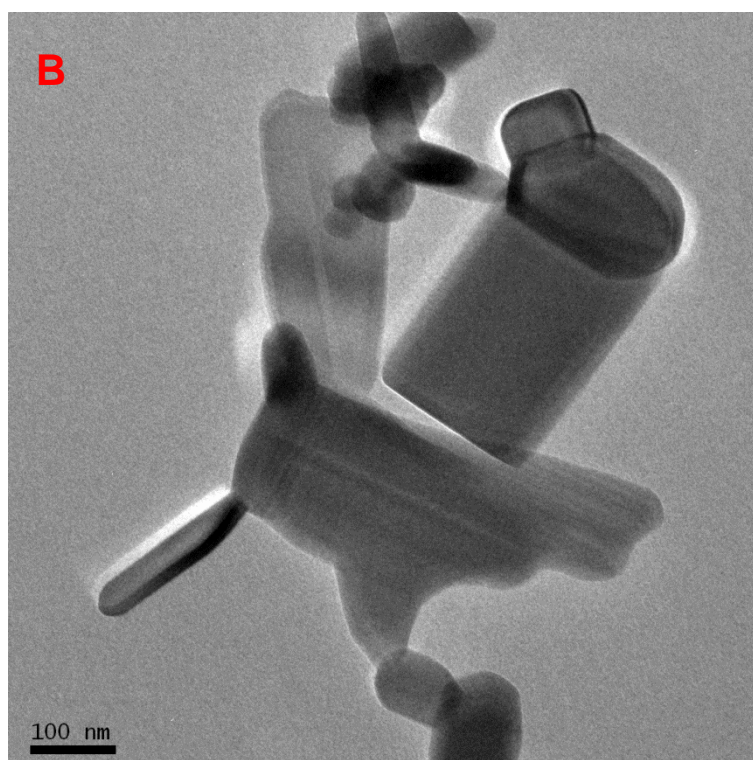
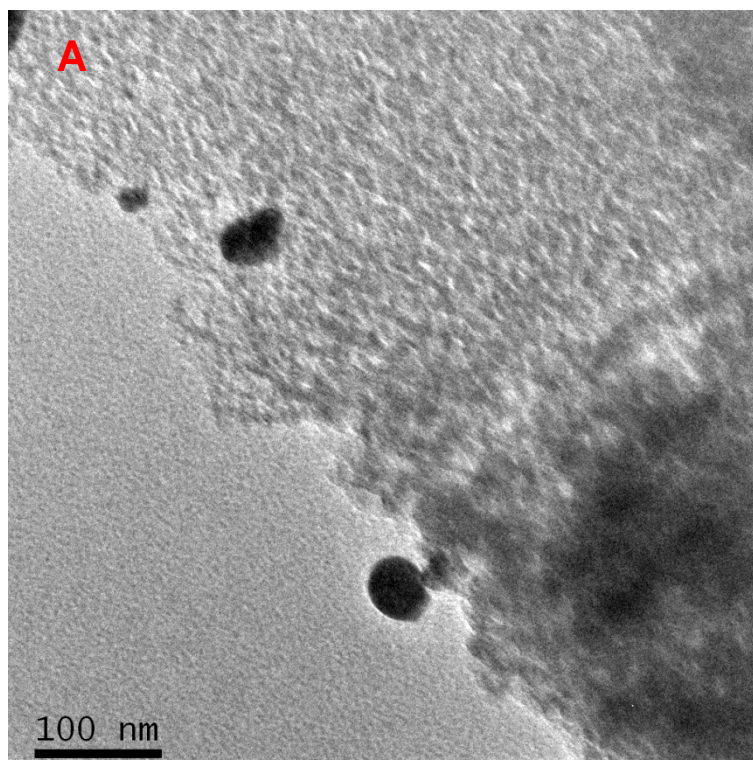


Devido a baixa concentração de prata na composição de AgNPs\_ZnO não foi possível constatar a presença de prata na partícula analisada por EDS. As partículas de Zn são as partículas menores e mais claras em formato de bastonetes e indicadas pela seta Pt 2 e o SiO<sub>2</sub> a partícula maior e mais escura indicada pela seta Pt 3. Embora o Zn possua maior concentração no composto final de AgNPs\_ZnO, o mesmo fica em menor quantidade adsorvida na superfície do Si. O Zn também apresenta propriedades bactericidas e também é utilizado em polímeros.

#### **5.4.5 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada – MET-EDS**

Na figura 43 A e B são mostradas as imagens de MET da AgNPs\_ZnO. As nanopartículas de prata tem dimensão de 20nm e são esféricas.

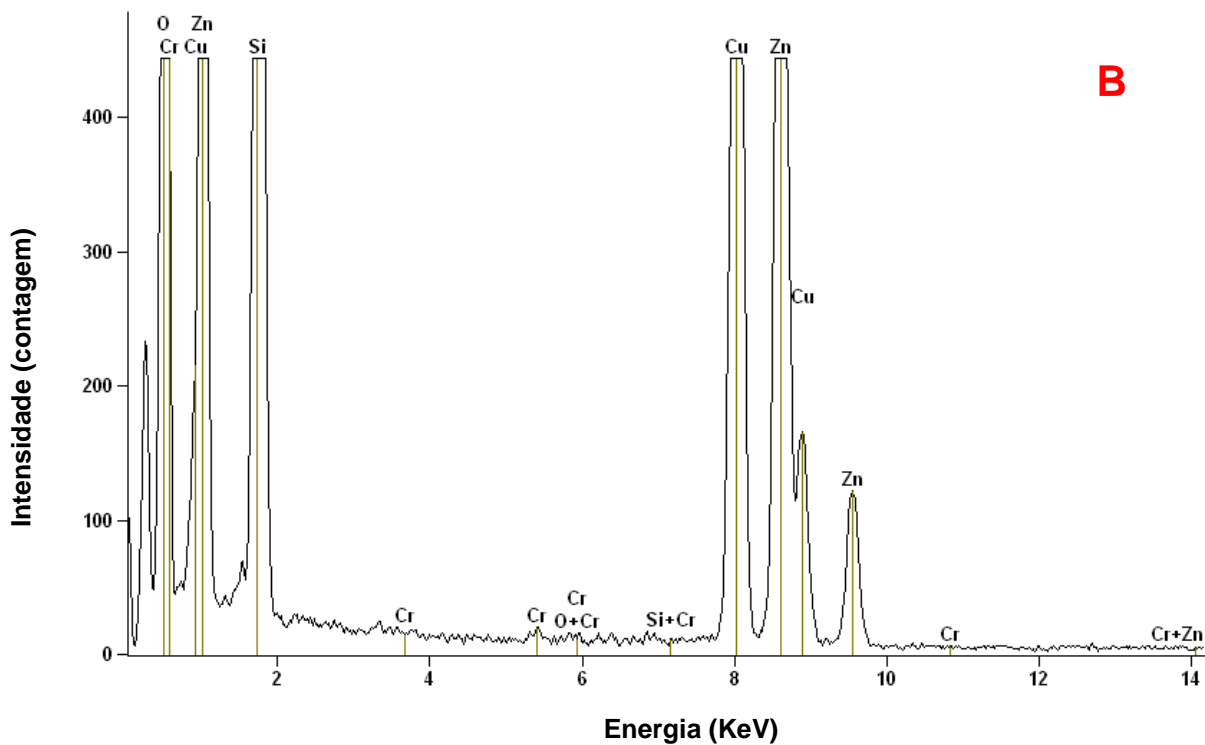
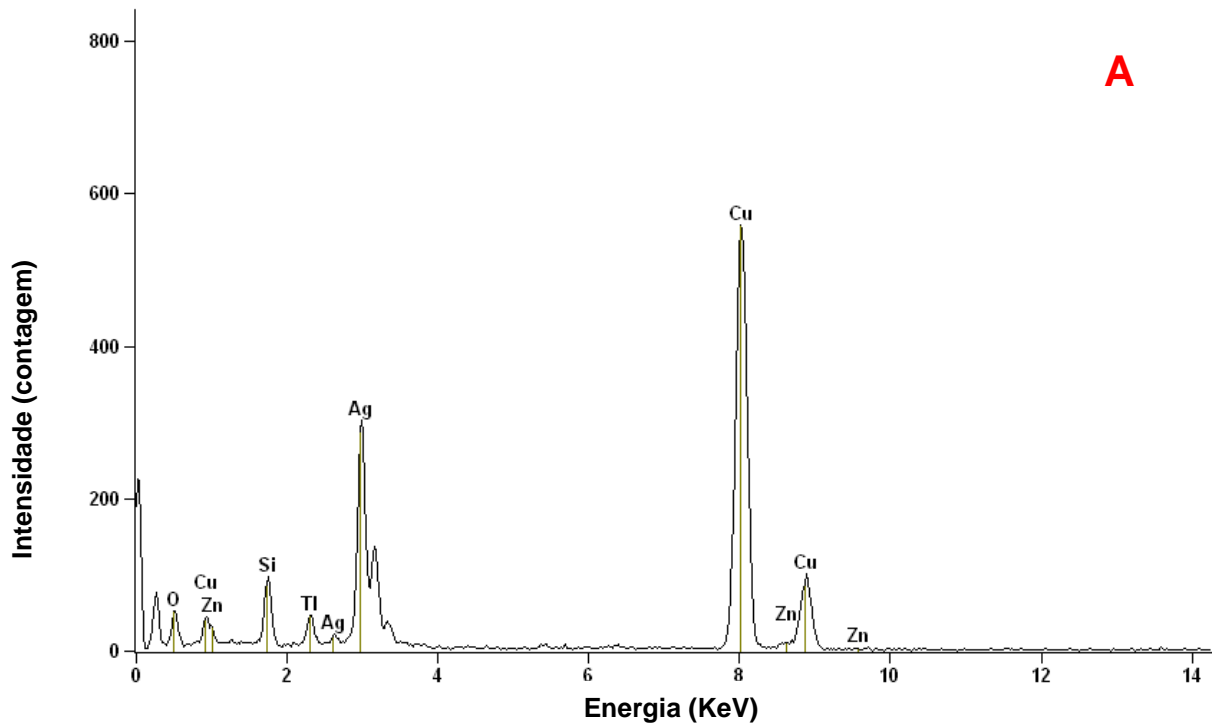
**Figura 43** - Imagens de MET da AgNPs\_ZnO.



Na figura 44 A e B são mostrados os espectros de EDS do AgNPs\_ZnO.



Figura 44 - Espectros de EDS do AgNPs\_ZnO da imagem A e B da figura 43.



Na figura 43 A é possível observar a presença de partículas em escala nanométrica de  $Ag^0$  constatada pelo espectro de EDS da figura 44 A. Na figura 43 B é possível observar partículas de diferentes formatos. Os formatos retangulares e de

bastonetes são representados pelo Zn e os esféricos pelo Si e o Ag como mostrado na figura 44 B. Não existe diferença no formato da prata no composto de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> quando comparado com o composto de AgNPs\_ZnO. Segundo (Kumar et al.,2005) o formato de Ag que apresenta melhor atividade bactericida é o formato esférico, o mesmo utilizado em ambos aditivos aplicados em nosso trabalho.

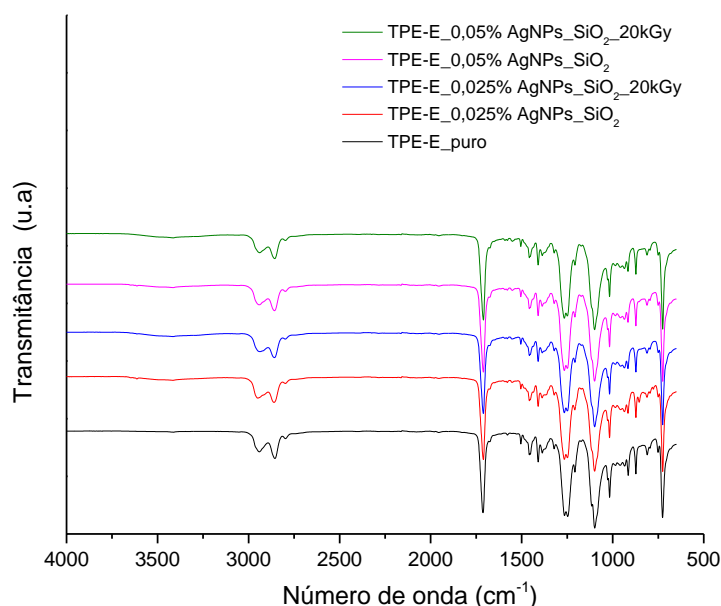
## 5.5 Caracterização dos filmes de TPE-E\_AgNPs obtidos via extrusão monorosca

### 5.5.1 Filmes de TPE-E contendo AgNPS\_SiO<sub>2</sub>

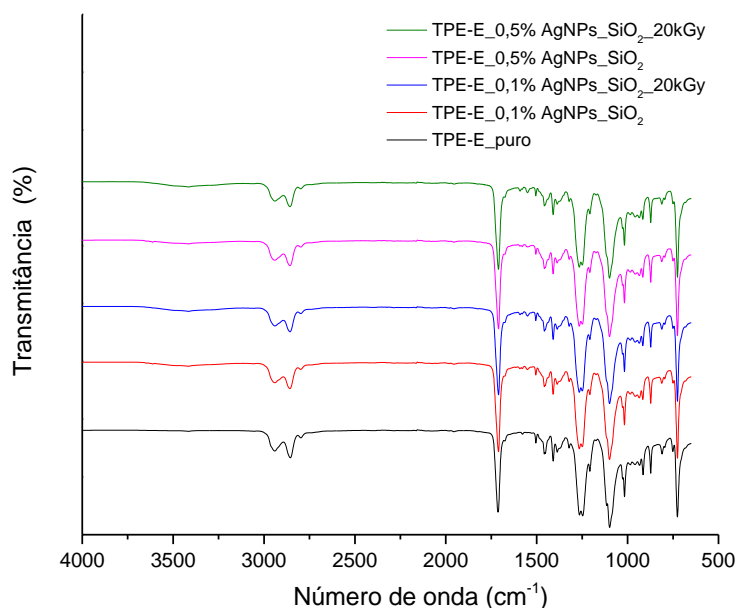
#### 5.5.1.1 Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR

Na figura 45 e 46 são mostrados os espectros de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy, respectivamente, no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 45-** Espectros de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiados com 20kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 46-** Espectros de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 2000 cm<sup>-1</sup>.

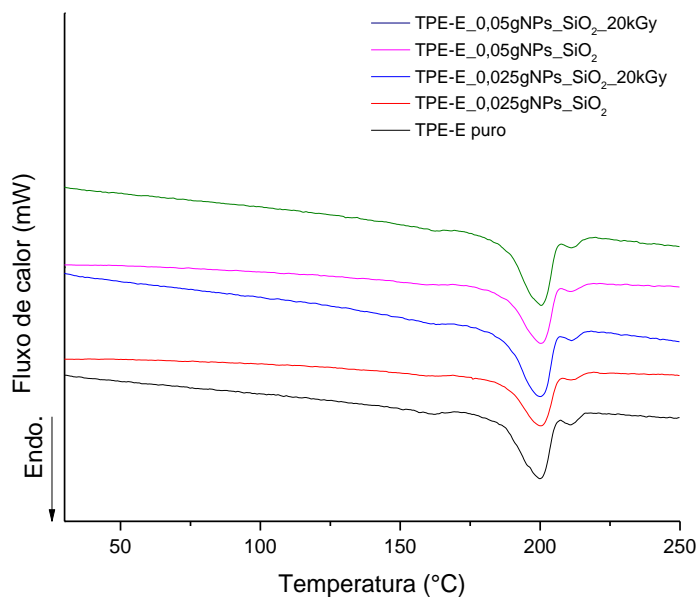


O FTIR foi realizado com o intuito de analisar possíveis modificações nas organizações moleculares devido a adição da AgNPs, irradiação e extrusão. Ocorreu deslocamento de 1714 cm<sup>-1</sup> para 1710 cm<sup>-1</sup> na região relacionado à vibração do C=O, isso deve-se porque a presença de partículas de sílica reduz a mobilidade das cadeias, levando a uma desordem do arranjo devido à ligação de hidrogênio ou acoplamento dipolo-dipolo entre o grupo de superfície de partículas de sílica e o grupo carboxil do TPE-E (Chen *et al.*, 2016).

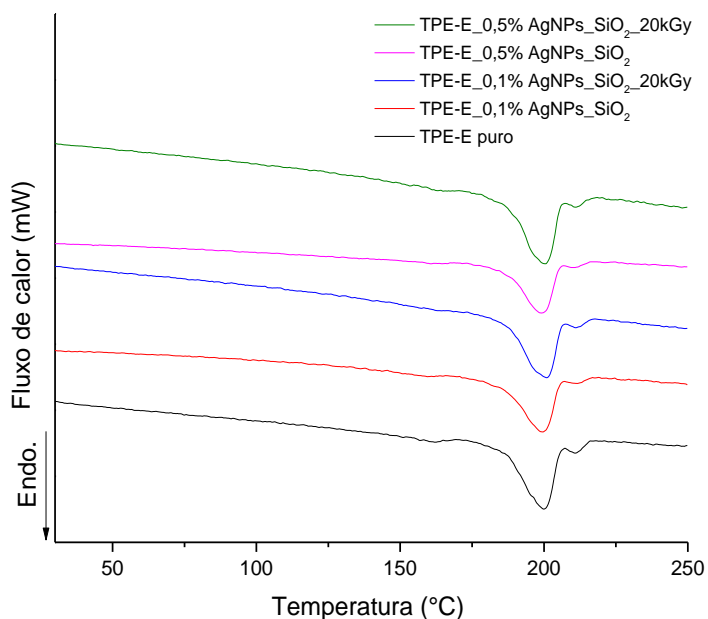
### 5.5.1.2 **Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC**

Na figura 47 e 48 são mostradas as curvas de DSC em atmosfera de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.

**Figura 47**-Curva de DSC em atmosfera de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.



**Figura 48**-Curva de DSC em atmosfera de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.



Na tabela 8 são mostrados os resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5

% de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.

**Tabela 8** - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	<b>1<sup>a</sup> ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>1<sup>a</sup> X<sub>c</sub> (%)</b>	<b>2<sup>a</sup> ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>2<sup>a</sup> X<sub>c</sub> (%)</b>
<b>TPE-E_puro</b>	199,8	27,81	11,1	25,89	10,4
<b>TPE-E_0,025% AgNPs_SiO<sub>2</sub></b>	200,2	27,36	10,9	24,06	9,6
<b>TPE-E_0,05% AgNPs_SiO<sub>2</sub></b>	200,0	28,18	11,3	24,75	10,0
<b>TPE-E_0,1% AgNPs_SiO<sub>2</sub></b>	199,5	22,17	8,8	24,01	9,6
<b>TPE-E_0,5% AgNPs_SiO<sub>2</sub></b>	199,2	28,00	11,2	24,26	9,7
<b>TPE-E_0,025% AgNPs_SiO<sub>2</sub>_20kGy</b>	199,9	22,59	9,0	24,39	9,7
<b>TPE-E_0,05% AgNPs_SiO<sub>2</sub>_20kGy</b>	200,1	22,74	9,1	25,59	10,3
<b>TPE-E_0,1% AgNPs_SiO<sub>2</sub>_20kGy</b>	200,8	22,59	9,1	25,64	10,3
<b>TPE-E_0,5% AgNPs_SiO<sub>2</sub>_20kGy</b>	200,3	27,49	11,0	25,90	10,4

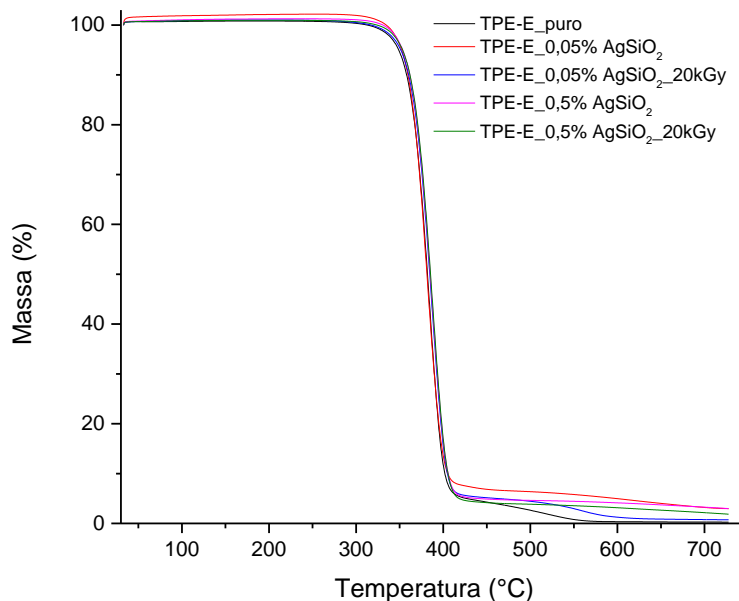
Foi possível observar que não ocorreu nenhuma mudança no ponto de fusão, no grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento com o aumento de % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> assim como a irradiação de 20 kGy. (Kumar *et al.*, 2005) em seu trabalho mostrou a influência do grau de cristalinidade e absorção de água da poliamida na liberação da prata Ag<sup>+</sup>. Neste trabalho ele mostrou que a cristalinidade assim como a absorção de água interfere na liberação de prata. A água, assim como a Ag<sup>+</sup> possuem afinidade com a fase amorfa do polímero e com o

aumento da cristalinidade a água tem dificuldade de permear o polímero dificultando assim a reação  $\text{Ag}^0 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$  e posteriormente a liberação da  $\text{Ag}^+$ . O grau de cristalinidade da poliamida obtida no trabalho foi a de 17 até 23 %, onde a de 17 % apresentou a maior concentração de  $\text{Ag}^+$  liberada e melhor atividade bactericida quando aplicada a norma ASTM E 2149- 01. O mesmo apresenta que após 7 dias de exposição em água a concentração de  $\text{Ag}^+$  aumenta exponencialmente, isto se deve a plastificação e mudança da cristalinidade causada pelo tempo e a água. O TPE-E apresenta propriedade higroscópica e grau de cristalinidade abaixo da poliamida, fatores que favorecem a liberação e atividade das AgNPs nos filmes de TPE, porém neste trabalho não foi estudado a interferência na liberação de  $\text{Ag}^+$  em diferentes níveis de cristalinidade e de absorção de na atividade bactericida do filme de TPE-E com AgNPs.

### 5.5.1.3 Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA

A figura 48 mostra as curvas de TGA em atmosfera de  $\text{N}_2$  de TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5% de  $\text{AgNPs\_SiO}_2$  e TPE-E com 0,05 e 0,5% de  $\text{AgNPs\_SiO}_2$  irradiado com 20kGy.

**Figura 49** - Curvas de TGA em atmosfera de  $\text{N}_2$  de TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5% de  $\text{AgNPs\_SiO}_2$  e TPE-E com 0,05 e 0,5% de  $\text{AgNPs\_SiO}_2$  irradiado com 20kGy.



Na tabela 9 é mostrado os resultados de temperatura de início de decomposição do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.

**Tabela 9** - Resultados de temperatura de decomposição de TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.

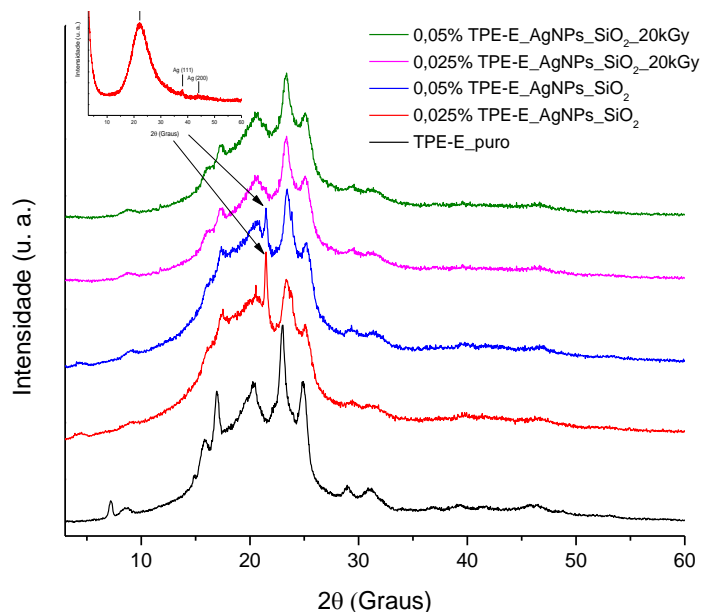
<b>Amostras</b>	<b>T<sub>Onset</sub> (°C)</b>
<b>TPE-E_puro</b>	362,4
<b>TPE-E_0,05% AgNPs_SiO<sub>2</sub></b>	359,5
<b>TPE-E_0,5% AgNPs_SiO<sub>2</sub></b>	362,3
<b>TPE-E_0,05% AgNPs_SiO<sub>2</sub>_20kGy</b>	362,1
<b>TPE-E_0,5% AgNPs_SiO<sub>2</sub>_20kGy</b>	363,2

Foi possível observar que não houve alteração na temperatura de degradação quando 0,05 e 0,05% de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> foram adicionados na matriz polimérica de TPE-E assim como a irradiação de 20kGy pós processamento.

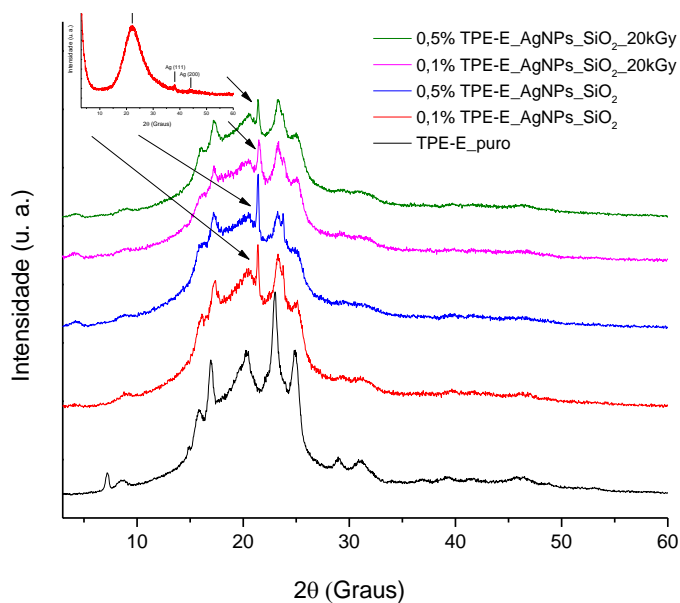
#### **5.5.1.4 Análise de difração de raios X - DRX**

Na figura 50 e 51 são mostrados os difratogramas de TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.

**Figura 50** - Difratoograma de TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.



**Figura 51** - Difratoograma de TPE-E\_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiado com 20kGy.



Os picos 29 e 31° relacionados à fase  $\beta$  se tornam ausentes com o aumento de percentual de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> na matriz polimérica de TPE-E. É possível observar o surgimento de um pico por volta de 21,5° relacionado ao pico da fase amorfa do SiO<sub>2</sub> em todos os compostos. Não é possível observar presença de prata devido à baixa concentração no filme polimérico. Com a adição do composto foi possível

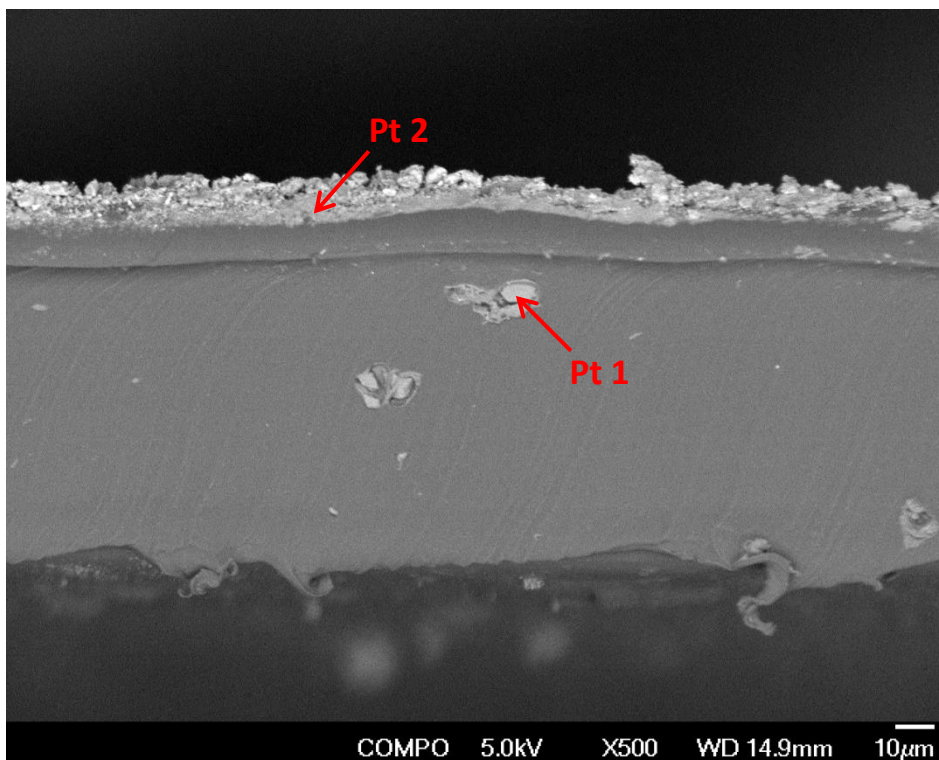


observar também o deslocamento de picos por volta de 17 para 18°, de 22,5 para 23,5° e também um surgimento de um pico por volta de 24° exceto nas amostras com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> irradiadas com 20 kGy Não ocorreu deslocamento no pico por volta de 25,5°, porém houve diminuição da intensidade do pico em relação a amostra de TPE-E\_puro.

#### 5.5.1.5 *Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS*

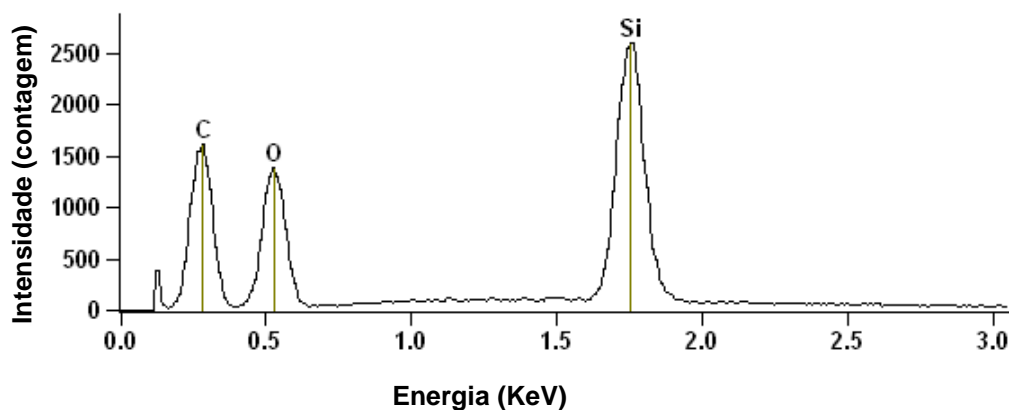
A figura 52 ilustra a imagem de MEV do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> analisado em sua fratura.

**Figura 52** - Imagem de MEV do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> analisado na fratura.

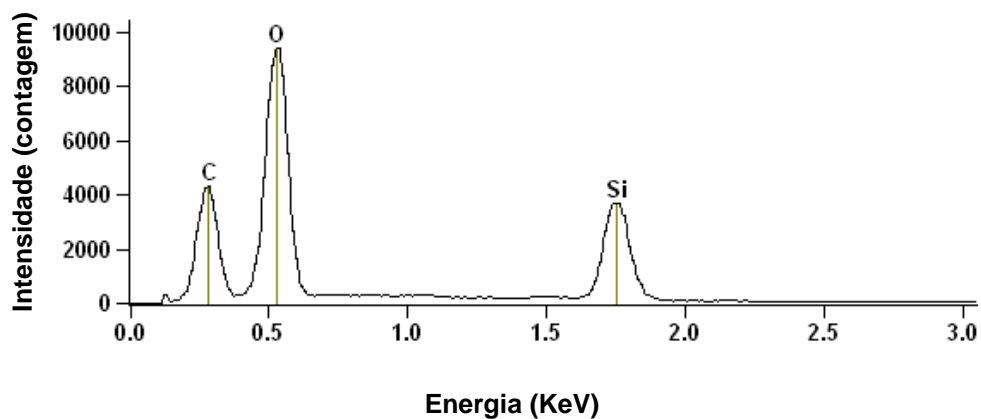


As figura 53 e 54 mostram os espectros de EDS do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> analisado na fratura na parte 1 (Pt 1) e parte 2 (Pt 2), respectivamente.

**Figura 53-** Espectro de EDS do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> analisado na fratura na parte 1 (Pt 1).

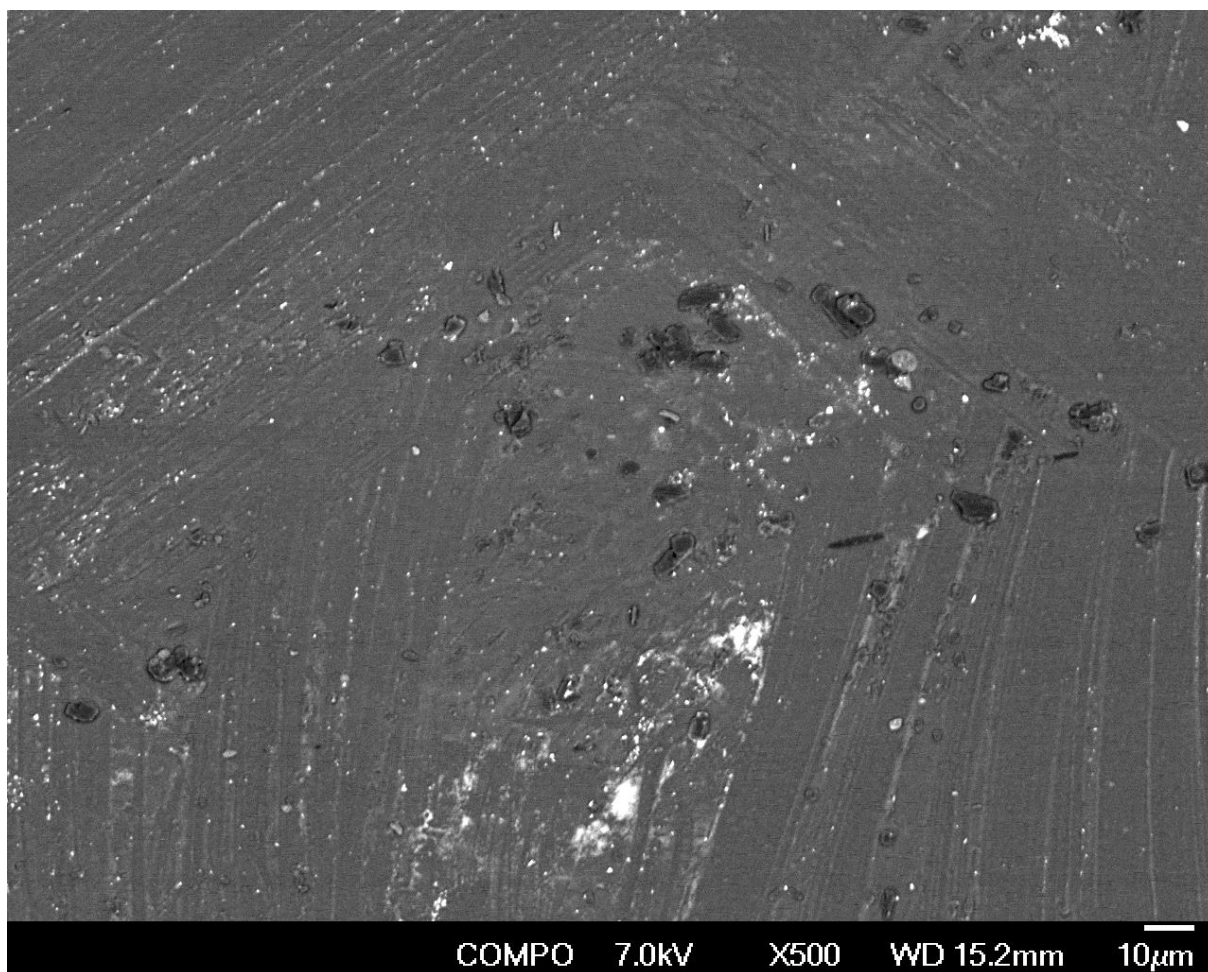


**Figura 54-** Espectro de EDS do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> analisado na fratura na parte 2 (Pt 2).



Em adição a figura 55 ilustra a imagem de MEV do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> analisado na superfície.

**Figura 55-** Imagem de MEV do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> analisado na superfície.



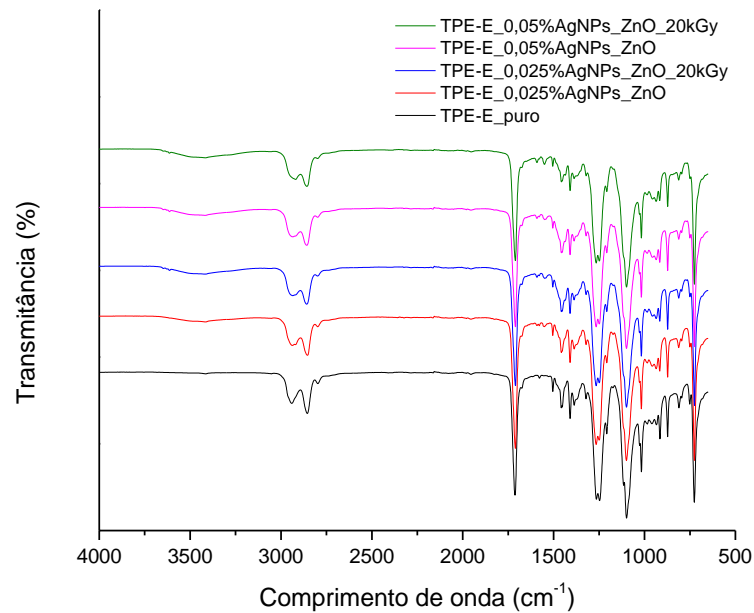
Nas imagens de MEV do filme de TPE-E com 0,5% de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> é possível observar a distribuição de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> na matriz polimérica de TPE-E tanto na fratura quanto na superfície do filme. É possível também observar que a AgNPs\_SiO<sub>2</sub> tem a tendência de aglomerar no filme. Os espectros de EDS não foram possíveis observar a presença de Ag. O processo de extrusão monorosca mostrou que a mistura e a distribuição do composto de nanop prata não foi homogênea na matriz polimérica. O composto AgNPs\_SiO<sub>2</sub> apresenta 500 ppm de prata em 100% na composição do pó, porém ao diluir de 0,025% até 0,5% do AgNPs\_SiO<sub>2</sub> na matriz polimérica a quantidade teórica de prata no filme seria de mínimo 0,42 ppm até 8,5 ppm, dificultando assim a constatação de Ag no TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> através do MEV com EDS.

## 5.5.2 Filmes de TPE-E contendo AgNPs\_ZnO

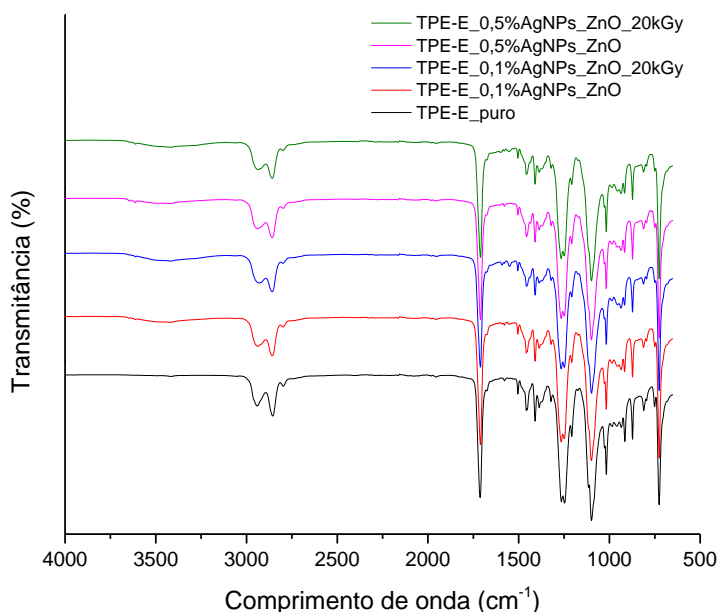
### 5.5.2.1 Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR

Na figura 56 e 57 são mostrados os espectros de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 56-** Espectros de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 57**-Espectros de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy no intervalo de número de onda de 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .

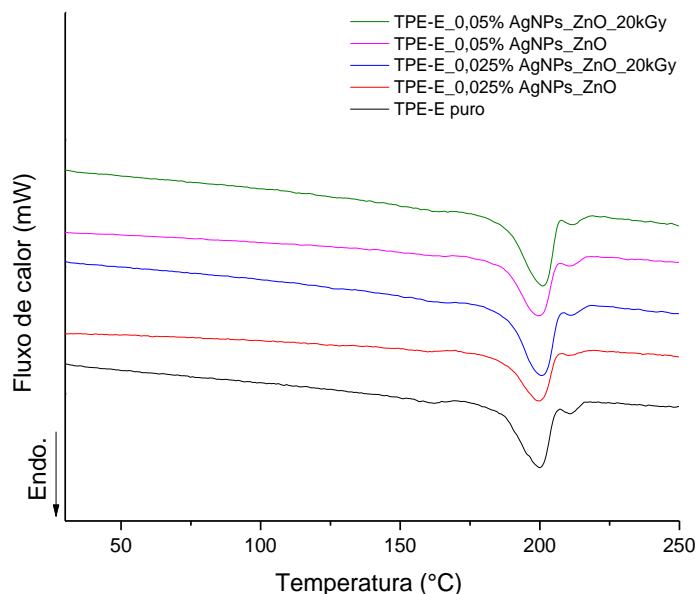


Assim como o aditivo AgNPs\_SiO<sub>2</sub> adicionado via extrusão, foi possível observar deslocamento na região de 1715  $\text{cm}^{-1}$  quando o AgNPs\_ZnO foi adicionado. O aditivo também possui o SiO<sub>2</sub> em sua composição e atua da mesma forma que o AgNPs\_SiO<sub>2</sub>. O Zn não alterou a compatibilidade e ligação do SiO<sub>2</sub>. Assim como no TPE-E puro e irradiado foi possível observar a presença de bandas características da H<sub>2</sub>O por volta de 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

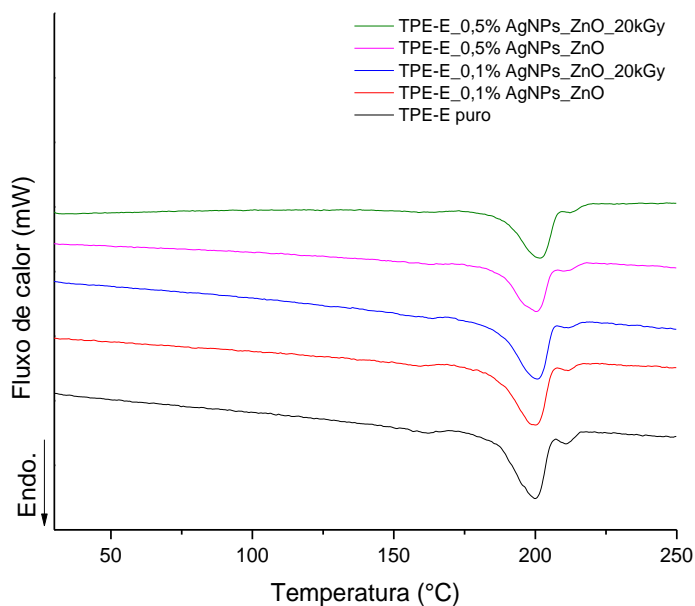
### 5.5.2.2 *Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC*

Na figura 58 e 59 são mostradas as curvas de DSC em atmosfera de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy.

**Figura 58** - Curva de DSC do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy em atmosfera de N<sub>2</sub>.



**Figura 59** - Curva de DSC do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy em atmosfera de N<sub>2</sub>.



Na tabela 10 é mostrado os resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy.

**Tabela 10** - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy.

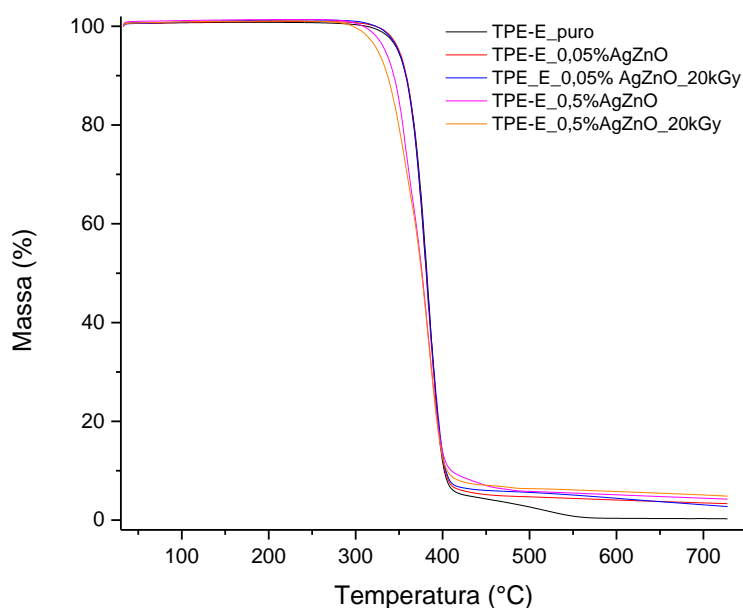
<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	<b>1ª <math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b>1ª Xc (%)</b>	<b>2ª <math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b>2ª Xc (%)</b>
<b>TPE-E_puro</b>	199,8	27,81	11,1	25,89	10,4
<b>TPE-E_0,025% AgNPs_ZnO</b>	199,5	23,77	9,5	23,46	9,5
<b>TPE-E_0,05% AgNPs_ZnO</b>	199,4	23,46	9,5	23,67	9,5
<b>TPE-E_0,1% AgNPs_ZnO</b>	200,0	24,33	9,7	23,89	9,5
<b>TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO</b>	200,2	27,33	11,1	25,26	10,1
<b>TPE-E_0,025% AgNPs_ZnO_20kGy</b>	200,4	24,73	10,0	24,64	9,8
<b>TPE-E_0,05% AgNPs_ZnO_20kGy</b>	200,7	27,36	11,0	24,15	9,7
<b>TPE-E_0,1% AgNPs_ZnO_20kGy</b>	200,6	27,82	11,1	23,87	9,5
<b>TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_20kGy</b>	201,8	25,60	10,3	21,43	8,6

Foi possível observar que não ocorreu nenhuma mudança no ponto de fusão, no grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento com o aumento do percentual de AgNPs\_ZnO ou com a irradiação de 20 kGy.

### 5.5.2.3 Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA

Na figura 60 é mostrada a curva de TGA em atmosfera de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5% de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,05 e 0,5% de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy.

**Figura 60** - Curva de TGA em atmosfera de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5% de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,05 e 0,5% de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy.



Na tabela 11 são mostrados os resultados de temperatura de decomposição do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy.

**Tabela 11** - Resultados de temperatura de degradação do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy.

Amostras	T <sub>Onset</sub> (°C)
TPE-E_puro	362,4
TPE-E_0,05% AgNPs_ZnO	362,6
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO	329,5
TPE-E_0,05% AgNPs_ZnO_20kGy	357,5
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_20kGy	327,3

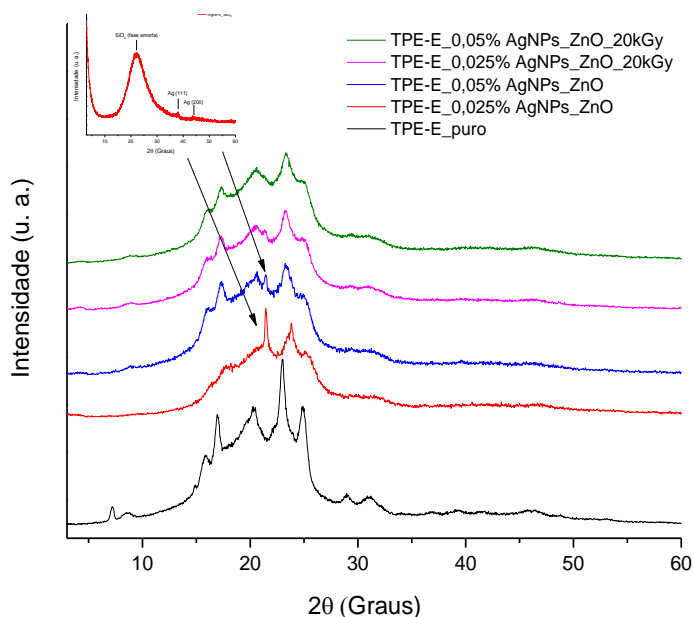


A concentração de 0,5% de AgNPs\_ZnO, sem e com irradiação de 20kGy, apresentaram respectivamente diminuição de 32,9 e 35,1°C na temperatura inicial de decomposição quando comparado com a temperatura de 362,4°C do material TPE-E puro, enquanto a proporção de 0,05% não houve evidência de mudanças significativas. A alteração ocorre devida o aumento de concentração de aditivo juntamente com a irradiação.

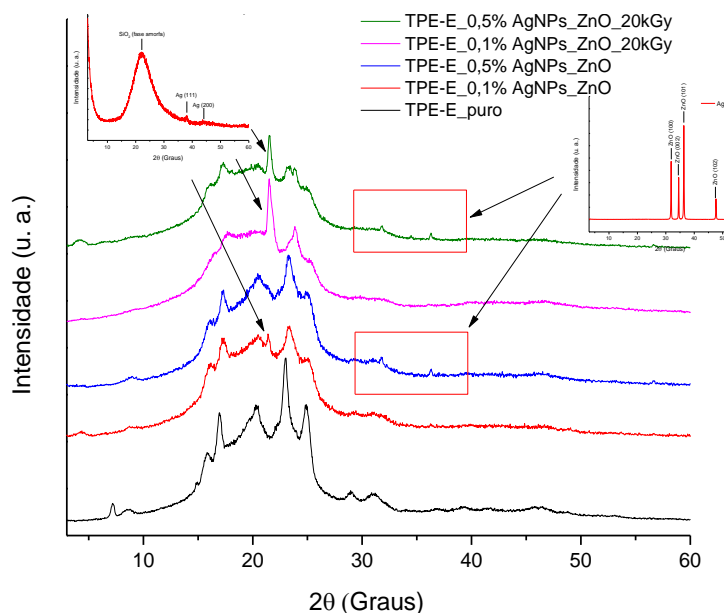
#### 5.5.2.4 Análise de difração de raios X - DRX

Na figura 61 e 62 são mostrados os difratogramas do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy, respectivamente.

**Figura 61** - Difratograma do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,025 e 0,05 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy.



**Figura 62** - Difratoograma do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO e TPE-E com 0,1 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO irradiado com 20kGy.

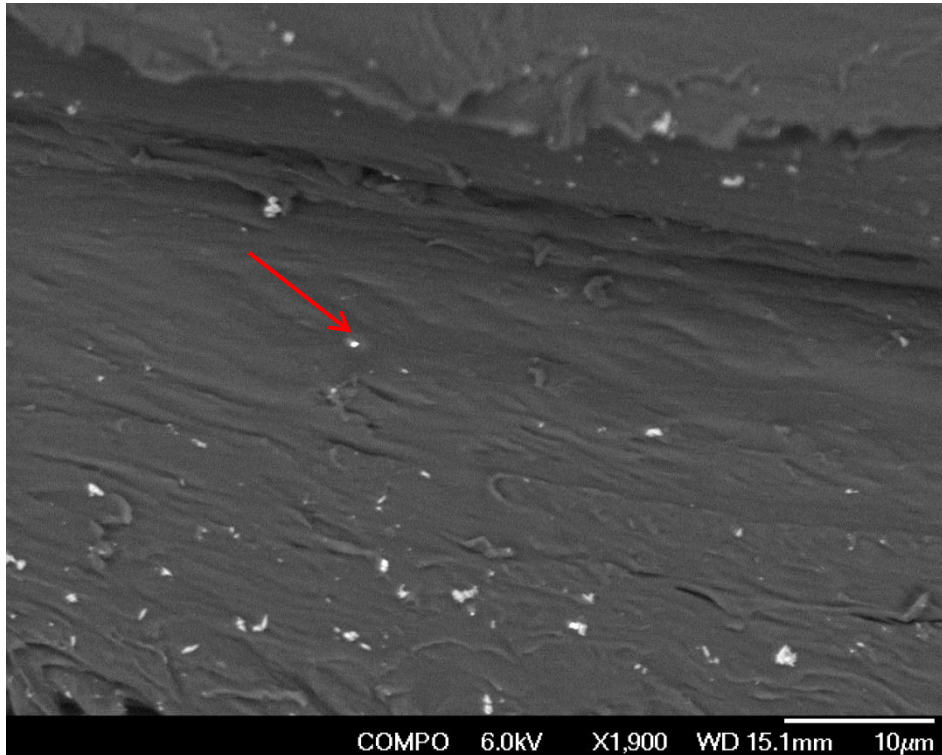


Assim como nos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_20kGy os picos 29 e 31° relacionados à fase  $\beta$  se tornam ausentes com o aumento de % de AgNPs\_ZnO na matriz polimérica de TPE-E. Os picos em 7 e 24,5° tornaram-se ausente no composto contendo AgNPs\_ZnO. O surgimento de um pico entre 21,1 e 23,8° esta associado ao pico da fase amorfa do SiO<sub>2</sub> presente na composição do AgNPs\_ZnO. O sinal torna-se mais visível com as amostras contendo 0,1 e 0,5% AgNPs\_ZnO\_20kGy. Na amostra contendo 0,5% é possível observar a presença dos picos de ZnO por volta de 31,80; 34,40 e 36,29° atribuídos aos respectivos planos cristalinos [100], [002], [101]. Com a adição do aditivo houve diminuição da intensidade do pico em relação à amostra de TPE-E\_puro.

### 5.5.2.5 *Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS*

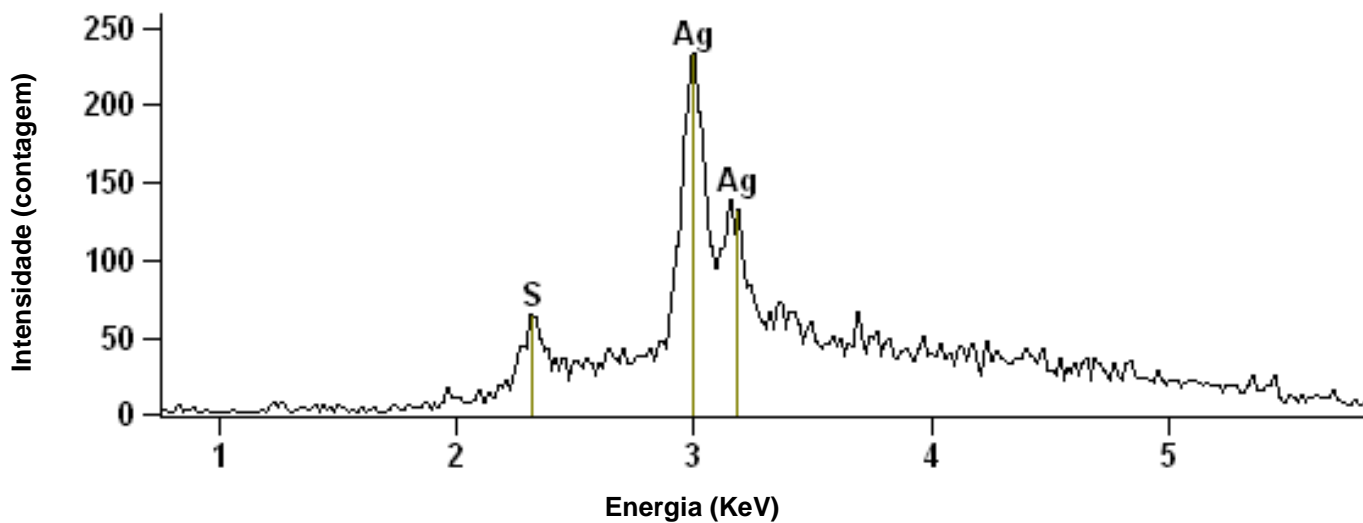
A figura 63 corresponde à imagem de MEV do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO analisado em sua fratura.

**Figura 63-** Imagem de MEV do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO analisado na fratura.



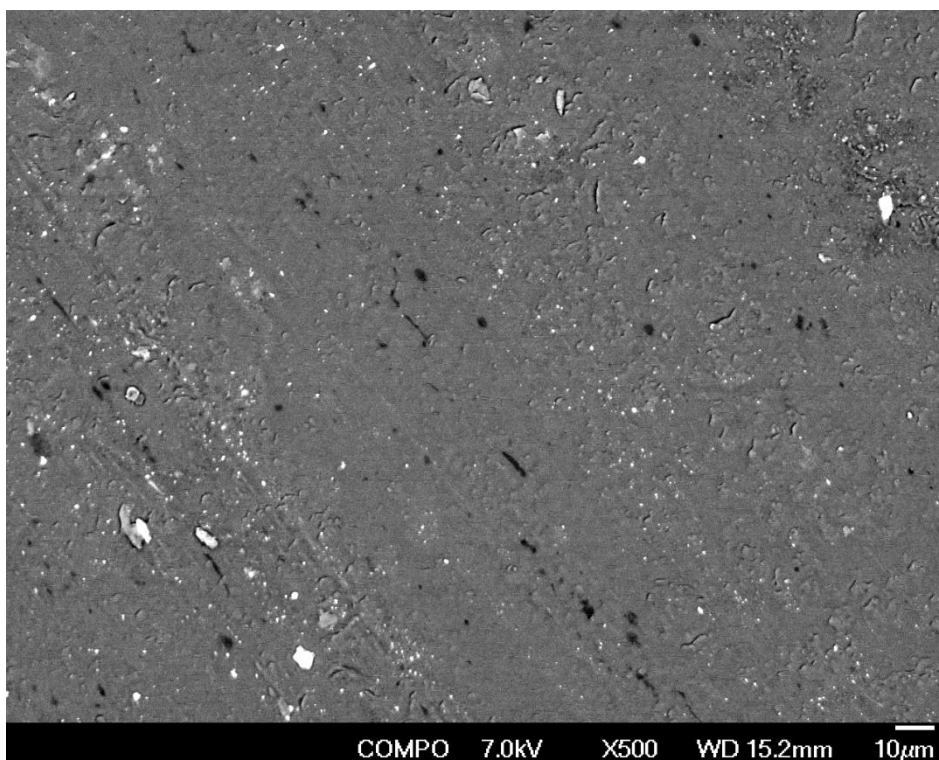
A figura 64 é mostrado o espectro de EDS do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO analisado em sua fratura na parte indicada pela seta vermelha.

**Figura 64-** Espectro de EDS do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO analisado na fratura na parte indicado pela seta vermelha.



A figura 65 é mostrado a imagem de MEV do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO analisado na superfície.

**Figura 65-** Imagem de MEV do filme de TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO analisado na superfície.



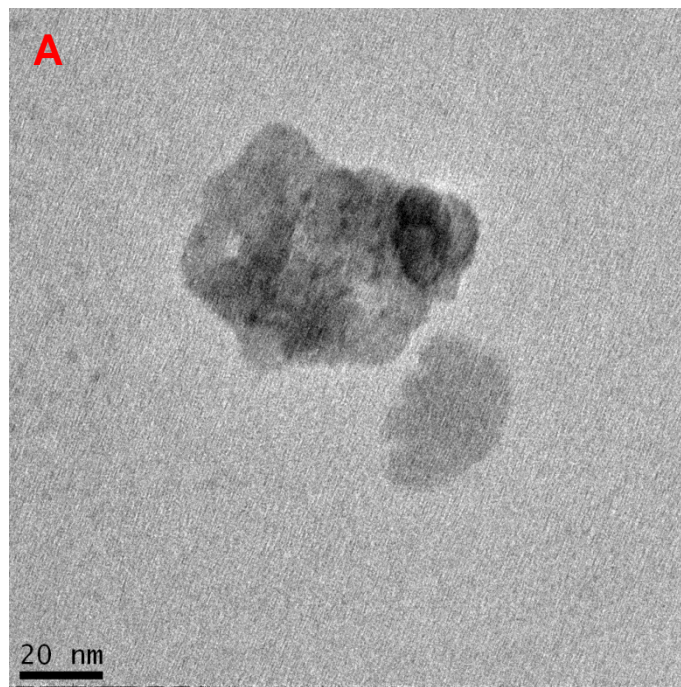
Nas imagens de MEV foi possível observar a dispersão heterogênea e aglomeração, tanto na superfície quanto na região da fratura, do AgNPs\_ZnO na

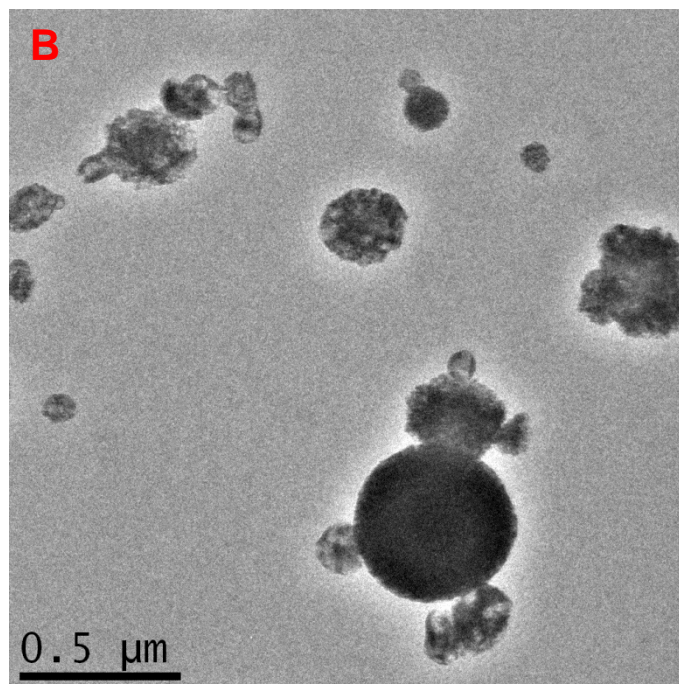
matriz polimérica de TPE-E quando utilizado a extrusão monorosca. Pela análise de EDS foi possível constatar a presença de Ag no filme indicado pela seta vermelha da figura 60. O aumento de concentração de AgNPs\_ZnO no processo de extrusão podem gerar aglomeração do aditivo devido ao calor e o cisalhamento do processo de extrusão. A prata tende a aglomerar devida sua alta energia superficial e forças de Van der Waals (Armentano *et al.*, 2014).

#### **5.5.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão com energia dispersiva acoplada – MET-EDS**

Nas imagens 66 A e B são mostradas as imagens de transmissão dos filmes de TPE-E\_AgNPs\_ZnO.

**Figura 66** - Imagem de transmissão dos filmes de TPE-E\_AgNPs\_ZnO.





Nos filmes foi possível observar nanopartículas por volta de 20 nm como mostrado na figura 65A. A partícula mais escura representa a partícula de Ag. Não foi possível observar partículas com formatos retangulares ou em formato de bastão como foi constatado na imagem de MET do AgNPs\_ZnO em sua forma de pó. Nos filmes as partículas tendem a se aglomerar em formatos esféricos.

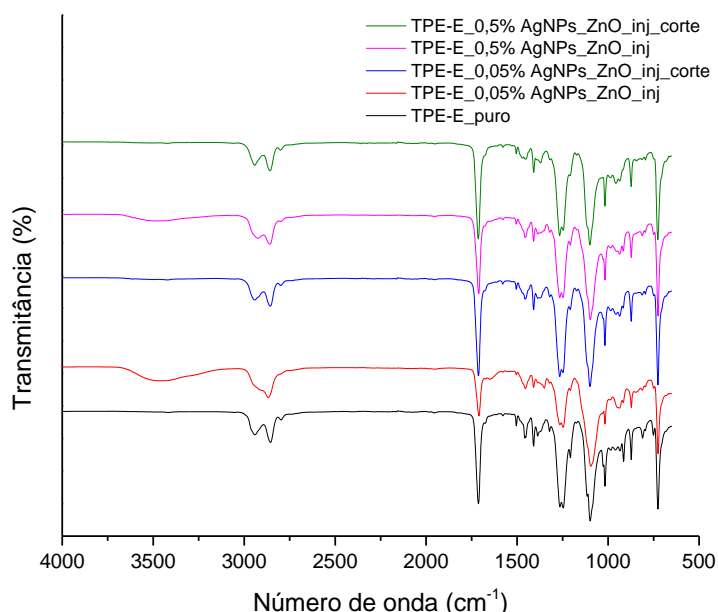
## **5.6 Caracterização dos filmes de TPE-E\_AgNPs obtidos via injeção**

### **5.6.1 Filme de TPE-E contendo AgNPs\_ZnO**

#### **5.6.1.1 *Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR***

Na figura 67 é mostrado o espectro de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj na superfície e TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj\_corte na fratura no intervalo de número de onda de 4000 - 500 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 67-** Espectro de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj na superfície e TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj\_corte na fratura no intervalo de número de onda de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ .

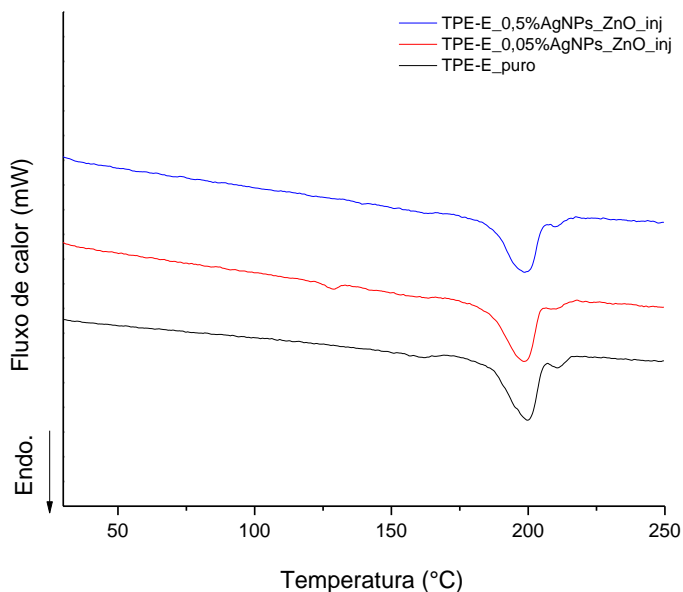


O processo de injeção foi possível observar o decréscimo de intensidade de bandas em 1200, 900, 800 e 750  $\text{cm}^{-1}$ , e também o surgimento de bandas largas em 950  $\text{cm}^{-1}$ , porém não foi possível observar deslocamento na região de 1715  $\text{cm}^{-1}$  como observado nas amostras obtidas via extrusão. O método de incorporação de AgNPs via injeção não é tão eficiente quanto ao método de extrusão. É possível observar que a banda em 3500  $\text{cm}^{-1}$  da  $\text{H}_2\text{O}$  proveniente da umidade adsorvida na superfície do polímero.

### **5.6.1.2 Análise de Calorimetria exploratória diferencial - DSC**

Na figura 68 é mostrada a curva de DSC do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

**Figura 68** - Curva de DSC do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj em atmosfera de N<sub>2</sub>.



Na tabela 12 são elencados os resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj,

**Tabela 12** - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj..

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	<b>1<sup>a</sup> ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>1<sup>a</sup> X<sub>c</sub> (%)</b>	<b>2<sup>a</sup> ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>2<sup>a</sup> X<sub>c</sub> (%)</b>
<b>TPE-E_puro</b>	199,8	27,81	11,1	25,89	10,4
<b>TPE-E_0,05% AgNPs_ZnO_inj</b>	198,4	34,09	13,6	24,53	9,8
<b>TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_inj</b>	198,7	26,22	10,5	26,22	10,5

Foi possível observar que o TPE-E com 0,05% de AgNPs\_ZnO\_inj apresentou diferença de valores de entalpia de fusão de 10 J/g e grau de cristalinidade de 3,8 % quando comparado ao primeiro ciclo de aquecimento com o

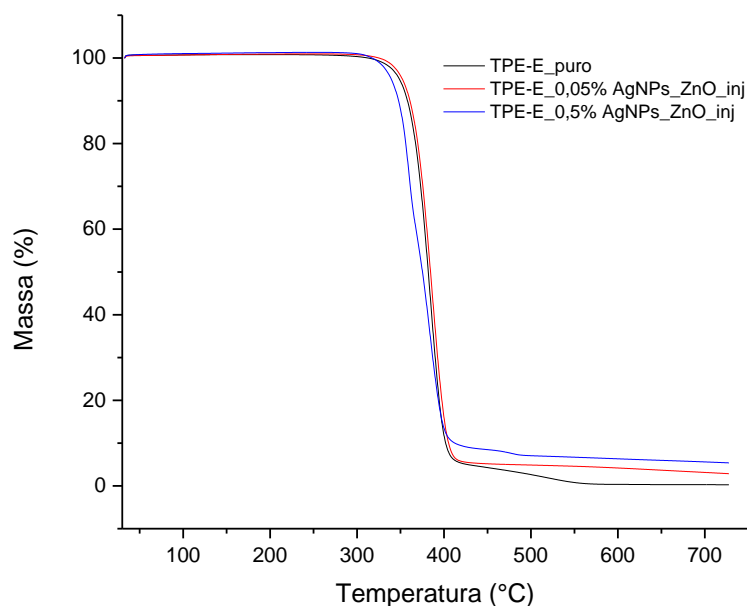


segundo ciclo. Não ocorreu nenhuma mudança significativa no ponto de fusão, no grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E com 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj.

### 5.6.1.3 Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA

Na figura 69 é mostrada a curva de TGA do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj em atmosfera de N<sub>2</sub>.

**Figura 69** - Curva de TGA do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj em atmosfera de N<sub>2</sub>.



Na tabela 13 é mostrado os resultados de temperatura de degradação do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj.

**Tabela 13** - Resultados de temperatura de degradação do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj.

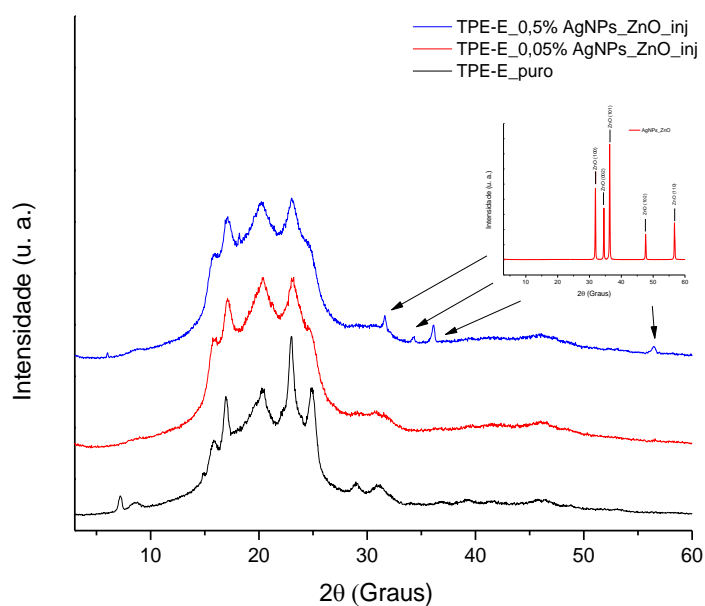
Amostras	T <sub>Onset</sub> (°C)
TPE-E_puro	362,4
TPE-E_0,05% AgNPs_ZnO_inj	359,3
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_inj	342,8

Foi possível observar alteração na temperatura de degradação do TPE-E quando 0,5% de AgNPs\_ZnO, foi aplicada a matriz polimérica de TPE-E. Uma diferença de 19,6°C quando comparado com a temperatura de degradação de 362,4°C do TPE-E\_puro.

#### 5.6.1.4 Análise de difração de raios X - DRX

Na figura 70 é mostrada o difratograma do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj. Na figura 66b é mostrado o zoom da região do TPE-E onde o SiO<sub>2</sub> é constatado.

**Figura 70** - Difratograma do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,05 e 0,5 % de AgNPs\_ZnO\_inj.

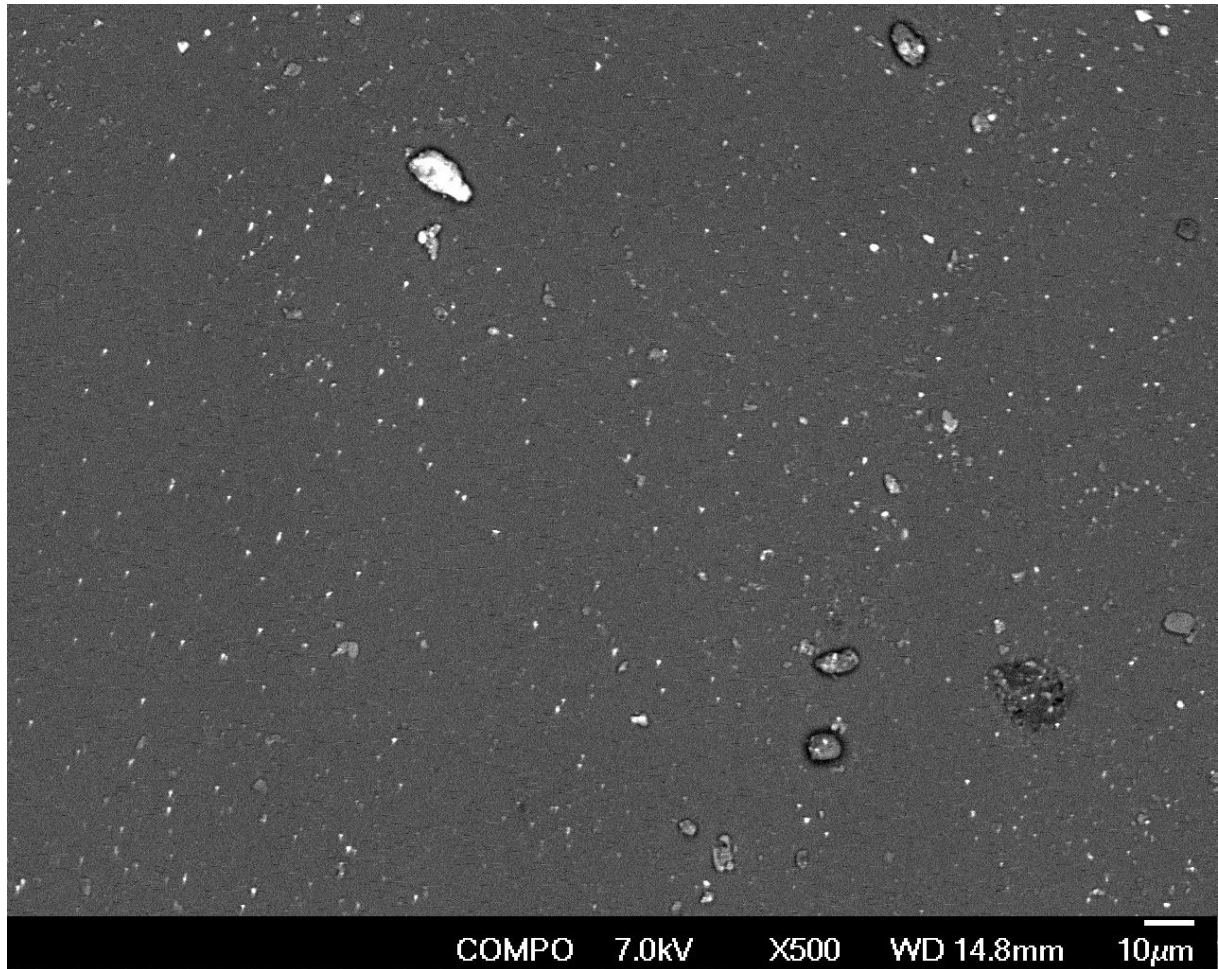


Os picos duplos por volta de 29 e 31° relacionados à fase β se tornam ausentes assim como o pico em 7 e 24,5°. Assim como nos compostos contendo 0,5% de AgNPs\_ZnO obtido via extrusão as amostras contendo 0,5% de AgNPs\_ZnO obtidos via injeção é possível observar a presença dos picos de ZnO por volta de 31,80; 34,40 e 36,29° atribuídos aos respectivos planos cristalinos [100], [002], [101]. O pico relacionado ao SiO<sub>2</sub> presente no composto contendo AgNPs\_ZnO é constatado em 21° e com o aumento de percentual do aditivo também o pico em 18°, ambos picos relacionados a fase amorfa do SiO<sub>2</sub>.

### 5.6.1.5 *Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS*

A figura 71 é mostrado a imagem de MEV do TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_inj analisado na superfície.

**Figura 71-** Imagem de MEV do TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_inj analisado na superfície.



É possível observar na imagem de MEV a melhor distribuição do AgNPs\_ZnO\_inj na matriz polimérica em relação os filmes de TPE-E\_AgNPs\_ZnO via extrusão monorosca, porém o mesmo também apresenta aglomeração do AgNPs\_ZnO na superfície do filme.

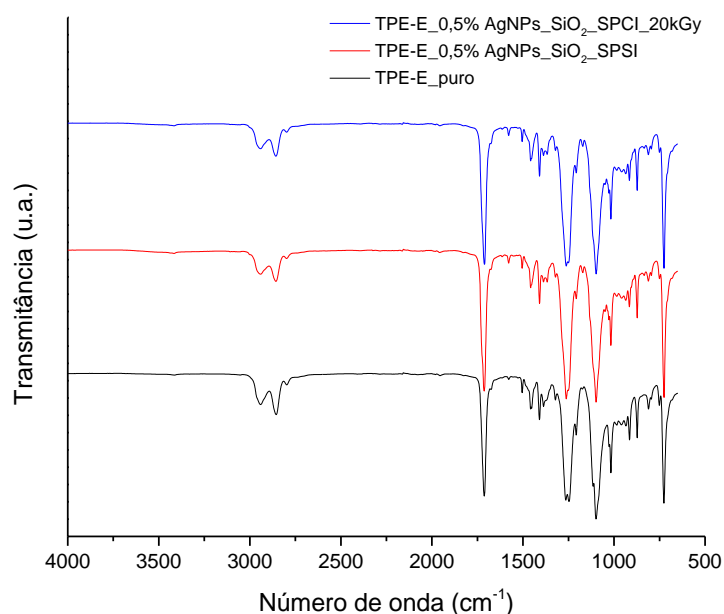
## 5.7 Caracterização dos filmes de TPE-E\_AgNPs via termoprensagem

### 5.7.1 Filmes de TPE-E contendo AgNPs\_SiO<sub>2</sub>

#### 5.7.1.1 Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR

Na figura 72 é mostrado o espectro de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI (SPSI = Sem Processamento Sem Irradiação) e TPE-E\_0,5% de AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy (SPCI = Sem Processamento Com Irradiação) no intervalo de número de onda de 4000 - 500 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 72-** Espectro de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E com 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E com 0,5 % de AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy no intervalo de número de onda de 4000 - 500 cm<sup>-1</sup>.

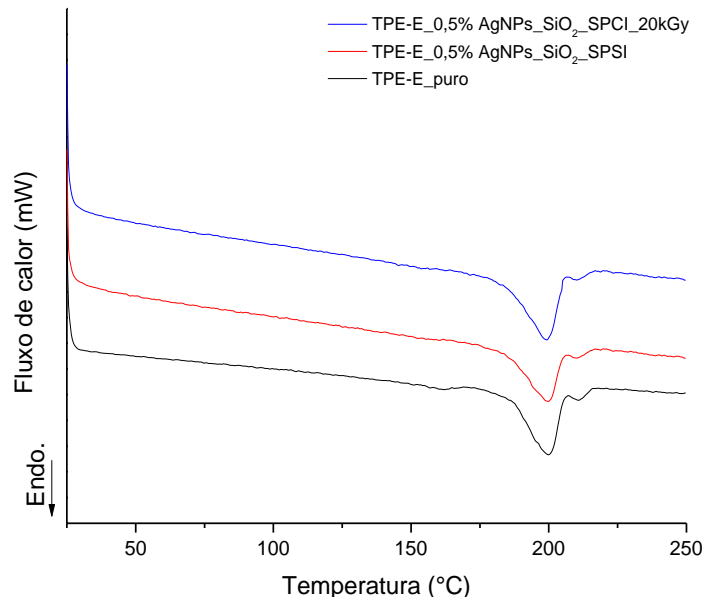


Não foi possível observar nenhum deslocamento da banda em 1715 cm<sup>-1</sup>, como observado nas amostras obtidas via extrusão, porém ocorreu o surgimento de um ombro na região assim como o aparecimento de uma banda em 1635 cm<sup>-1</sup> representada pela deformação do H-O-H, proveniente da ligação de hidrogênio com grupos silanóis apresentando baixa intensidade. A AgNPs adicionada no TPE-E através do método de mistura mecânica dos pellets e termoprensagem mostraram-se mais evidente do que os demais métodos realizados no trabalho.

### 5.7.1.2 Análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC

Na figura 73 é mostrado a curva de DSC em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.

**Figura 73** - Curva de DSC em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.



Na tabela 14 são mostrados os resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.

**Tabela 14** - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.

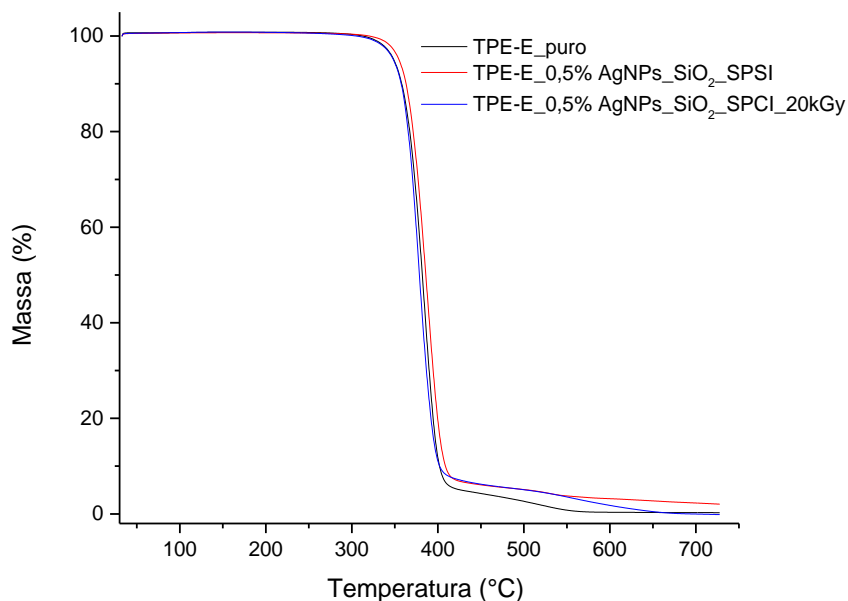
<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	<b>1ª <math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b>1ª Xc (%)</b>	<b>2ª <math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b>2ª Xc (%)</b>
<b>TPE-E_puro</b>	199,8	27,81	11,1	25,89	10,4
<b>TPE-E_0,5% AgNPs_SiO<sub>2</sub>_SPSI</b>	200,2	24,18	9,7	25,10	10,0
<b>TPE-E_0,5% AgNPs_SiO<sub>2</sub>_SPCI_20kGy</b>	199,6	22,37	8,9	25,12	10,0

Foi possível observar que não ocorreu nenhuma mudança significativa no ponto de fusão. Houve uma pequena diminuição no grau de cristalinidade do primeiro ciclo de aquecimento com o aumento de percentual de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> assim como a irradiação de 20 kGy.

### **5.7.1.3 Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA**

Na figura 74 é mostrado a curva de TGA em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.

**Figura 74** - Curva de TGA em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.



Na tabela 15 é mostrado os resultados de temperatura de degradação do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.

**Tabela 15** - Resultados de temperatura de degradação do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.

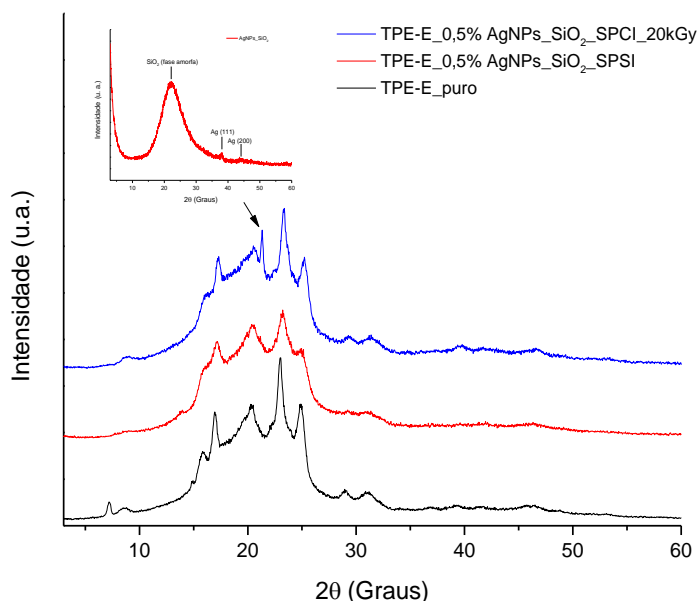
Amostras	T <sub>Onset</sub> (°C)
TPE-E_puro	362,4
TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPSI	362,2
TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy	354,8

Não houve mudança na temperatura de degradação quando comparados o TPE-E puro com TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI, porém quando comparado o TPE-E puro com o TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy é possível observar uma mudança de 7,4°C a menos na amostra TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.

#### 5.7.1.4 Análise de difração de raios X - DRX

Na figura 75 é mostrado o difratograma do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.

**Figura 75** - Difratograma do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPSI e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy.



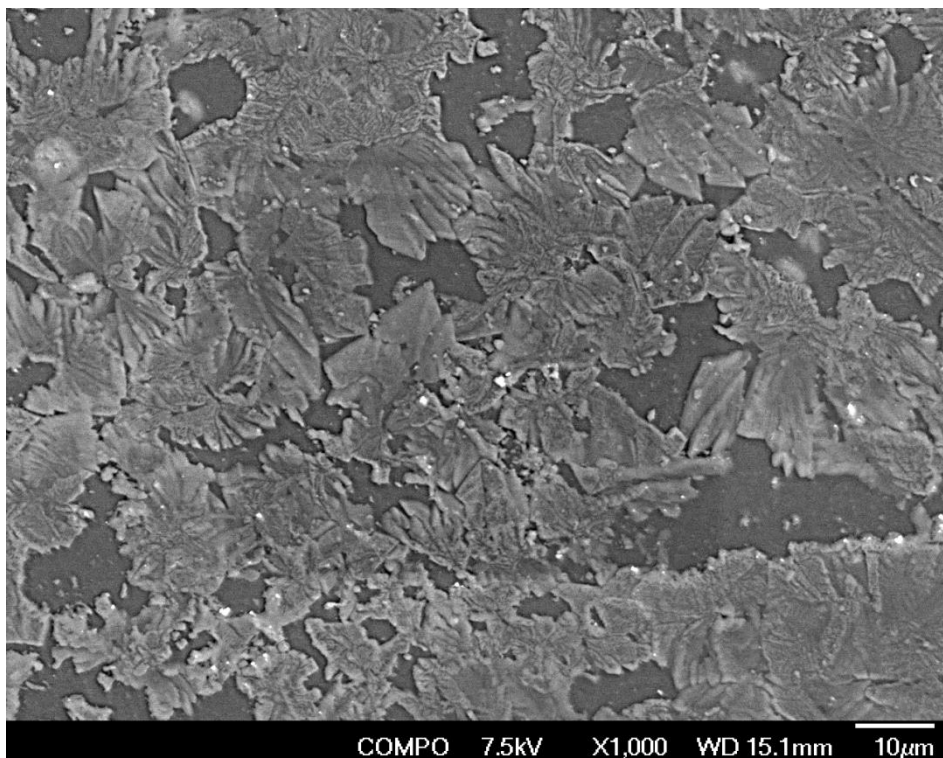
Assim como os filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_20kGy obtidos via extrusão os picos 29 e 31° relacionados a fase β se tornam ausentes com a adição de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> na matriz polimérica de TPE-E porém presente no filme irradiado com 20 kGy. O pico em 7° no composto contendo AgNPs\_SiO<sub>2</sub> não foi registrado. O surgimento de um novo pico na amostra irradiada com 20 kGy entre 21,1 e 23,8° está associado ao pico da fase amorfa do SiO<sub>2</sub> presente na composição do AgNPs\_SiO<sub>2</sub>. Houve diminuição da intensidade do pico da amostra irradiada com 20 kGy em relação à amostra de TPE-E\_puro.



### 5.7.1.5 *Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS*

A figura 76 é mostrado a imagem de MEV do TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy analisado na superfície.

**Figura 76** - Imagem de MEV do TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy analisado na superfície.



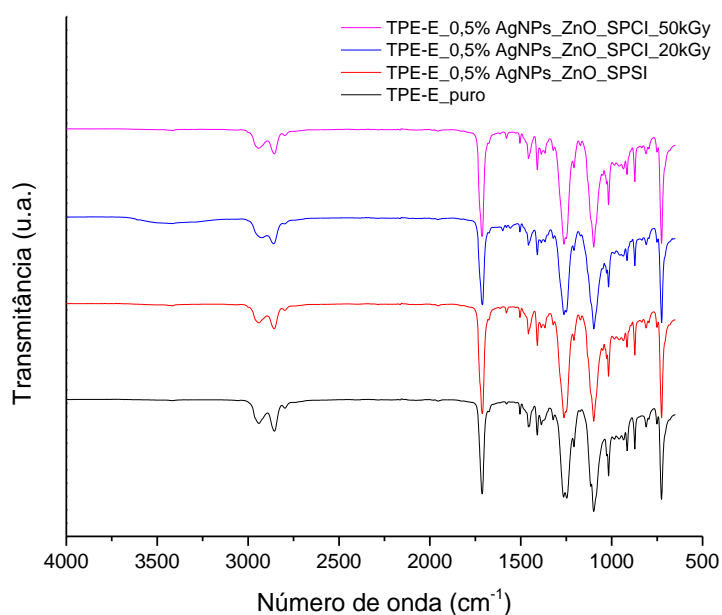
É possível observar que o AgNPs\_SiO<sub>2</sub> apresenta uma cobertura e distribuição diferente na matriz polimérica quando comparado com as demais técnicas. Partículas de Ag ficam depositadas e distribuídas sobre o SiO<sub>2</sub> e na superfície do filme de TPE-E.

## 5.7.2 Filmes de TPE-E contendo AgNPs\_ZnO

### 5.7.2.1 Análise de espectroscopia no infravermelho - FTIR

Na figura 77 é mostrado o espectro de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy no intervalo de número de onda de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 77-** Espectro de FTIR do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy no intervalo de número de onda de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ .

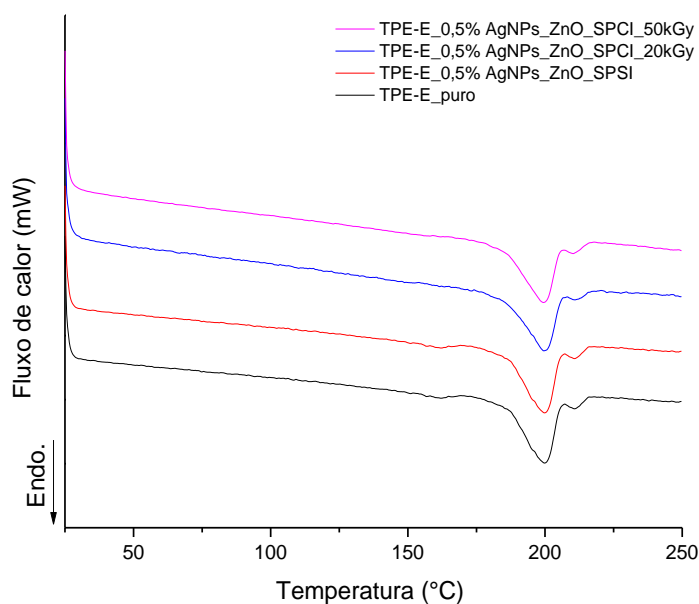


As amostras apresentaram as mesmas mudanças observadas nos filmes de TPE-E contendo AgNPs\_SiO<sub>2</sub> obtidos via termoprensagem, mostrando que as diferentes nanopartículas de prata não modificam os espectros dos produtos obtidos por este tipo de processo de obtenção.

### 5.7.2.2 Análise de calorimetria exploratória diferencial – DSC

Na figura 78 é mostrado a curva de DSC em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy.

**Figura 78** - Curva de DSC em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy.



Na tabela 16 é mostrado os resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy.

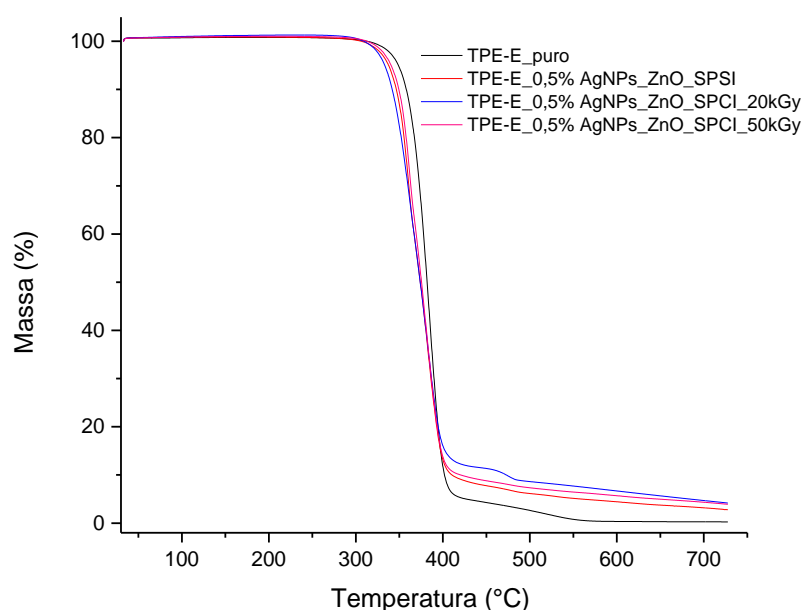
**Tabela 16** - Resultados de temperatura de fusão do segundo ciclo de aquecimento, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do primeiro e segundo ciclo de aquecimento do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy.

Amostras	Temperatura de fusão (°C)	1 <sup>a</sup> $\Delta H_m$ (J/g)	1 <sup>a</sup> Xc (%)	2 <sup>a</sup> $\Delta H_m$ (J/g)	2 <sup>a</sup> Xc (%)
TPE-E_puro	199,8	27,81	11,1	25,89	10,4
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPSI	199,2	25,77	10,3	24,22	9,71
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_20kGy	198,9	17,76		24,04	
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_50kGy	198,8	24,37	9,7	28,13	11,27

### 5.7.2.3 Análise de estabilidade térmica por termogravimetria -TGA

Na figura 79 é mostrado a curva de TGA em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> do do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5%AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy.

**Figura 79** - Curva de TGA em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> do do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy.



Na tabela 17 é mostrado os resultados de temperatura de degradação do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_50kGy.

**Tabela 17** - Resultados de temperatura de degradação do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub>\_SPCI\_50kGy.

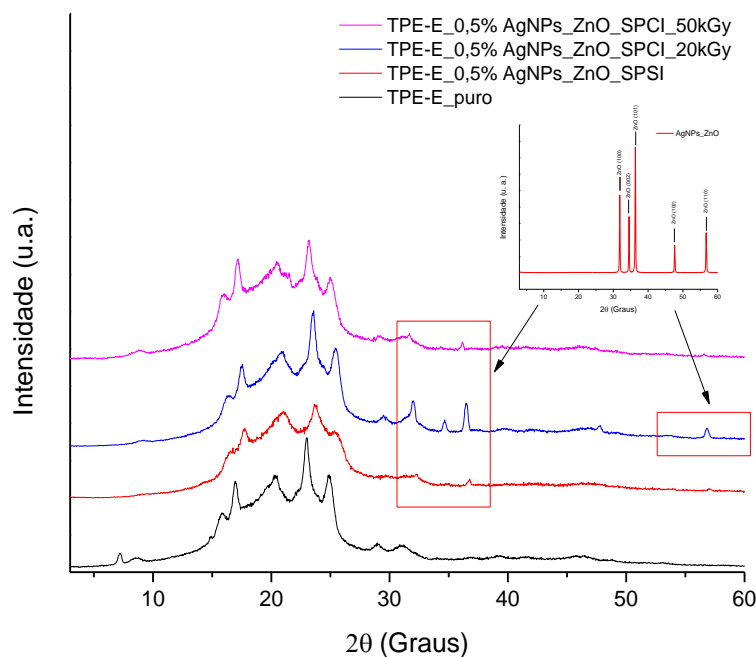
Amostras	T <sub>Onset</sub> (°C)
TPE-E_puro	362,4
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPSI	343,1
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_20kGy	335,9
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_50kGy	345,5

Houve mudanças na temperatura de degradação quando comparado o TPE-E puro com TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy. Todos apresentaram temperatura de degradação menor que o TPE-E\_puro. O menor valor apresentado foi o do TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy com 335,9°C, seguido do TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI com 343,1°C e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy com 345,5°C. O AgNPs\_ZnO quando adicionado na matriz polimérica tanto via extrusão monorosca, injeção e prensagem trouxe instabilidade térmica quando comparado com o TPE-E contendo o composto AgNPs\_SiO<sub>2</sub>.

#### 5.7.2.4 Análise de difração de raios X - DRX

Na figura 80 é mostrado o difratograma do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy.

**Figura 80** - Difratograma do do TPE-E\_puro, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPSI, TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy e TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy.



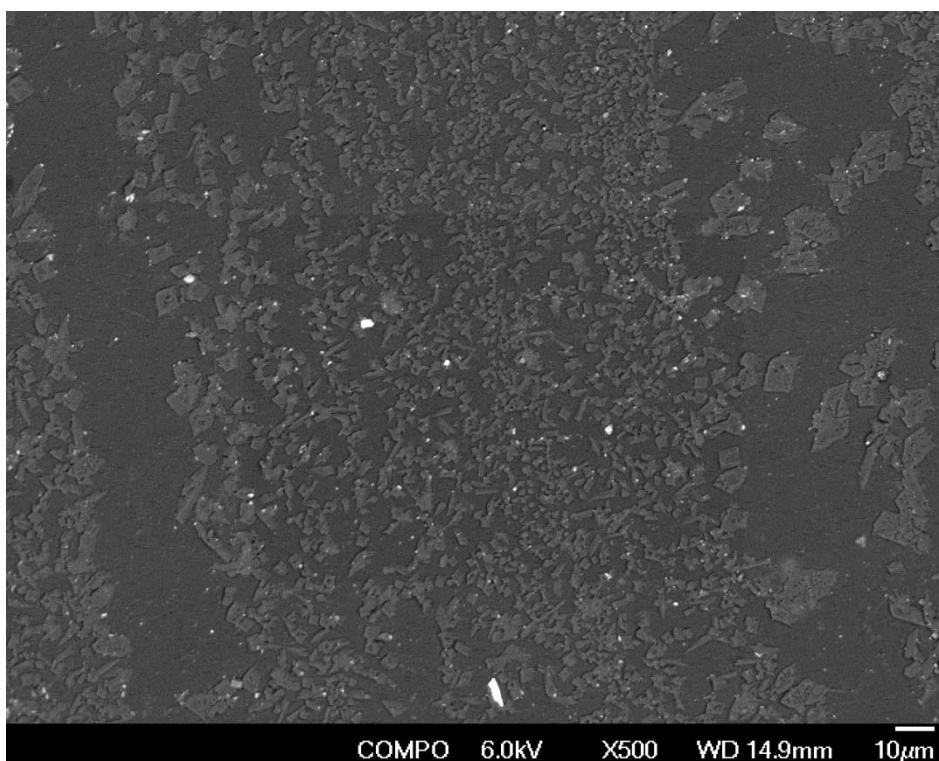
Os picos duplos por volta de 29 e 31° relacionados à fase β se tornam ausentes assim como o pico em 7°. Assim como nos compostos contendo 0,5% de

AgNPs\_ZnO obtido via extrusão e injeção as amostras contendo 0,5% de AgNPs\_ZnO obtidos via prensagem a quente é possível observar a presença dos picos de ZnO por volta de 31.80, 34.40, 36.29° atribuídos aos respectivos planos cristalinos [100], [002], [101]. Ocorreu deslocamento no pico por volta de 25,5° em relação à amostra de TPE-E\_puro.

#### **5.7.2.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva acoplada - MEV-EDS**

Na figura 81 é mostrado a imagem de MEV do TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy analisado na superfície.

**Figura 81** - Imagem de MEV do TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_20kGy analisado na superfície.



É possível observar que o AgNPs\_ZnO, assim como o AgNPs\_SiO<sub>2</sub>, apresenta uma cobertura e distribuição diferente na matriz polimérica quando comparado com as demais técnicas. Partículas de SiO<sub>2</sub> e Ag ficam depositadas e distribuídas sobre a superfície do Zn e do filme de TPE-E. A irradiação aplicada aos

filmes prensados altera positivamente apesar das diferenças serem apenas discretas provavelmente por expor mais eficientemente as nanopartículas ao nível superficial com efeito de formação de irregularidades, assim como possível formação de radicais livres que dificultam a adesão da bactéria na superfície. (Armentano et al., 2014). A irradiação pode também ter gerado a diminuição de tamanho de partícula de Ag (Akhavan et al., 2014)

## 5.8 TESTE BACTERICIDA – JIS Z 2801

Na tabela 18 é mostrado os resultados bactericidas de acordo com a norma JIS Z 2801 dos compostos de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO obtidos por diferentes técnicas de incorporação.

**Tabela 18** – Resultados bactericidas dos compostos de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e AgNPs\_ZnO de acordo com a norma JIS Z 2801.

Amostras	<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>	
	Redução (%)	R	Redução (%)	R
TPE-E_puro	0	0	0	0
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO	76	0,62	75	0,60
TPE-E_0,05% AgNPs_ZnO	92	1,11	93	1,19
TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub>	77	0,65	79	0,68
TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPSI	96	1,42	95	1,34
TPE-E_0,5% AgNPs_SiO <sub>2</sub> _SPCI_20kGy	96	1,50	95	1,36
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPSI	97	1,59	96	1,40
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_20kGy	93	1,18	94	1,26
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_SPCI_50kGy	98	1,7	96	1,44
TPE-E_0,5% AgNPs_ZnO_inj	55	0,37	57	0,36
TPE-E_0,05% AgNPs_ZnO_inj	55	0,35	56	0,36

A amostra de TPE-E\_puro não apresentou atividade bactericida como esperado para nenhum dos dois tipos de bactérias testadas. As amostras que apresentaram melhores resultados bactericidas foram as produzidas via prensagem e prensagem seguida de irradiação, tanto para o composto AgNPs\_SiO<sub>2</sub> quanto para o AgNPs\_ZnO. A amostra que apresentou melhor atividade bactericida tanto para *S.*

*aureus* quanto para *E. Coli* foi a do TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_SPCI\_50kGy com valores de 98% para *S. aureus* e 96 % para *E.coli*.

A irradiação parece promover melhorias na atividade por mudanças provocadas nos filmes obtidos via prensagem. Os valores de atividade bactericida entre os não irradiados e os irradiados com 20 e 50kGy mostraram mudança discreta. Bera et al., 2015 apresentaram em seus estudos a obtenção de nanopartículas de prata coloidais via radiação gama  $^{60}\text{Co}$ . Foi utilizado a dose de 35 kGy com taxa de  $5,65 \text{ kGy h}^{-1}$  e PVA como estabilizador com intuito de não deixar a prata aglomerar. Com a irradiação de prata com PVA em atmosfera de  $\text{N}_2$  foram obtidas partículas de tamanhos médios de 29,7 nm com geometria esférica. Quando adicionadas em tecidos de algodão apresentaram resultados significativos contra *P. Aeruginosa*, *E.coli*, *C. Albicans* e *S. aureus*.

Para o processo de termoprensagem e irradiação o AgNPs\_SiO<sub>2</sub> e o AgNPs\_ZnO apresentaram valores de redução bactericida próximos. Gavade et al., 2016 mostraram que a ZnO apresenta resultados contra *P. aurogenosa* (NCIM 5032) e *B. Subtilis* (NCIM 2635) menores quando comparado com o Ag-ZnO no método de difusão gel-agar. Pittol et al., 2017 mostraram que o Zinco piridiona (ZnPT) e suspensão coloidal de nanopartículas de prata (AgNano) na matriz polimérica de TPE a base SEBS apresentam atividade bactericida e redução de acordo com a norma JIS Z 2801 de 99,97% para *E. coli* e 99,65% para *S. aureus* para TPE com 1,5% (m/m) de ZnPT e redução de 99,65% para *E. coli* e 95,54% para *S. aureus* para TPE com 1,5% (m/m) de AgNano. É sabido que a concentração de Ag no composto de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> é menor do que no composto AgNPs\_ZnO. Para os filmes de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> terem a mesma concentração percentual de redução bactericida dos filmes de AgNPs\_ZnO, nas mesmas concentrações em massa, pode-se dizer que o ZnO tem função bactericida e compensa a porcentagem menor de prata encontrada no AgNPs\_ZnO quando comparada com o AgNPs\_SiO<sub>2</sub>.

O segundo processo de incorporação de AgNPs na matriz de TPE-E que apresentou melhor resultado foi a extrusão monorosca. A amostra que apresentou melhor resultado e quase próximo ao das amostras prensadas e irradiadas foi a TPE-E\_0,05% AgNPs\_ZnO com redução 92% para *E. coli* e 93% para *S. aureus*. As amostras TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO e TPE-E\_0,5% AgNPs\_SiO<sub>2</sub> apresentaram



valores de 76 e 77% para *E.Coli* e 75 e 79% para *S. aureus*, respectivamente. Uma das possíveis causas da amostra contendo 0,05% de AgNPs\_ZnO apresentar melhores resultados comparados a 0,5% de AgNPs\_ZnO e AgNps\_SiO<sub>2</sub> é a aglomeração do SiO<sub>2</sub>, ZnO e Ag. A extrusão por envolver cisalhamento e aquecimento faz com que o aditivo aglomere com maior facilidade, aumentando o tamanho de partícula e diminuindo a eficiência bactericida. Outra possível causa é que nos filmes via prensagem, os aditivos ficam mais depositados na superfície enquanto os processados via extrusão e injeção tem o aditivo distribuído tanto no núcleo do filme quanto na superfície. O TPE-E por apresentar propriedades higroscópicas ajuda na mobilidade de nanopartículas e íons Ag<sup>+</sup> por meio da H<sub>2</sub>O adsorvida em sua superfície (Kumar et al., 2005) faz com que a eficiência bactericida dos filmes prensados sejam melhores do que aos métodos de extrusão monorosca e injeção.

O processo de injeção foi o que apresentou pior resultado tanto para TPE-E\_0,05% AgNPs\_ZnO\_inj quanto para TPE-E\_0,5% AgNPs\_ZnO\_inj. Os valores obtidos foram de 55 e 55 % para *E. coli* e 57 e 56 % para *S. aureus*, respectivamente. As nanopartículas de prata parecem não ficar na superfície e ativas como nos processos de extrusão e termoprensagem. O processo de injeção diminui a atividade da AgNPs\_ZnO quando comparada com os demais métodos realizados no trabalho.

Foi possível observar que independente do método de incorporação ambos aditivos e em diferentes métodos mostraram atividade contra *E.Coli* e *S.Aureus*. A estrutura celular é diferente entre *E. Coli* e *S.Aureus*, devido a esta diferença de estrutura celular os resultados são diferentes quando AgNPs é utilizado contra ambas bactérias. A *S.Aureus* costuma apresentar resultados menores do que *E.Coli*. (Jung et al., 2008).

Nenhuma das amostras atingiram o valor de  $R \geq 2$  estipulado pela norma JIS Z 2801, porém mostraram resultados significativos com reduções de até 98%. O material desenvolvido não pode ser utilizado em aplicações críticas como cateteres, bandagens e sobre feridas, porém podem ser utilizados em outras aplicações menos críticas como embulos de seringa, em instrumentos médicos, revestimentos de leitos

, solados de sapatos , entre outros. É um produto de fácil processamento e pode ser produzido em grande escala.

## 6 CONCLUSÃO

Diferentes doses de irradiação não alteraram as propriedades térmicas ou a estrutura cristalina dos filmes de TPE-E. Os espectros de infravermelho não apresentaram alterações ou surgimentos de picos novos quando comparados os TPE-E e TPE-E irradiados em diferentes doses. A irradiação juntamente com tratamento térmico de 110°C por 4 horas trouxeram aumento nas propriedades mecânicas, na estabilidade térmica como a temperatura de degradação Tonset, assim como o aumento da viscosidade do polímero com o aumento das doses.

O aditivo de AgNPs\_SiO<sub>2</sub> apresentou 1700 ppm de Ag na composição e o aditivo AgNPs\_ZnO apresentou 500 ppm de Ag e 15 % de SiO<sub>2</sub>. Nas análises de MEV foi possível observar nanopartículas de Ag na superfície de SiO<sub>2</sub>. No composto AgNPs\_SiO<sub>2</sub> foi possível observar picos de Ag no difratograma de raios X, o mesmo não foi possível observar no aditivo AgNPs\_ZnO devido a baixa concentração e baixa intensidade da prata no composto final.

Os filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> processados com extrusora monorosca com diferentes porcentagens e dose de irradiação de 20 kGy não tiveram seus pontos de fusão e teor de cristalinidade alterados, as temperaturas de degradação Tonset também mantiveram-se inalteradas. Não foi possível constatar picos de Ag no difratograma de raios X, assim como no MEV não foram observadas partículas de Ag nos filmes na parte do filme analisada.

Os filmes de TPE-E com AgNPs\_ZnO processados na extrusora monorosca com diferentes porcentagens e irradiados com 20 kGy não tiveram seus pontos de fusão e teor de cristalinidade alterados, as temperaturas de degradação Tonset também se mantiveram inalteradas como nos filmes de TPE-E com AgNPs\_SiO<sub>2</sub> processados na monorosca. Foi possível observar Ag nos filmes de TPE-E com AgNPs\_ZnO.

Foi possível constatar a presença ZnO por difração de raios X nos corpos de prova contendo AgNPs obtidos via injeção e nos filmes contendo AgNPs obtidos via prensagem a quente.

Todas as amostras de TPE-E com AgNPs apresentaram atividade bactericida, tanto as amostras de AgNPs\_ZnO quanto as de AgNPs\_SiO<sub>2</sub>. As amostras de TPE-E\_0,05%AgNPs\_ZnO e TPE-E\_0,5%AgNPS\_ZnO\_SPCI\_20kGy apresentaram atividades bactericidas mais elevadas, com valores acima de 90%.

Quando os filmes 0,5%AgNPs\_SiO<sub>2</sub> foram comparados com filmes contendo 0,5% AgNPs\_ZnO, ambos processados na extrusora, foi possível observar que ambos apresentaram valores de atividade bactericida bem próximos sendo o filme de 0,5%AgNPs\_SiO<sub>2</sub> com atividade 1% maior. Porém quando os filmes com o mesmo aditivo de prata foram mantidos e as concentrações foram comparadas, o filme contendo 0,05% de AgNPs\_ZnO apresentou melhor atividade em relação ao filme 0,5% de AgNPs\_ZnO. O aumento de concentração de AgNPs\_ZnO no processo de extrusão pode promover sua aglomeração devido ao calor e ao cisalhamento do processo de extrusão. A prata tende a aglomerar devido sua alta energia superficial e forças de Van der Waals.

Os filmes obtidos via injeção com concentrações de 0,05% e 0,5% de AgNPs\_ZnO apresentaram as atividades bactericidas mais baixas entre todas as condições e amostras. O processo de mistura do aditivo no polímero fundido na injeção é menos eficiente do que na extrusão, assim como o ciclo de injeção e o tempo de residência do material no barril da injetora é bem maior do que no processo de extrusão.

Os filmes de AgNPs\_ZnO obtidos via prensagem a quente com e sem irradiação apresentaram níveis de atividade superiores aos filmes processados na monorosca contendo 0,05 e 0,5 de AgNPs\_ZnO. O método de prensagem resultou em amostras com os melhores índices de atividades bactericidas, seguido do método de extrusão monorosca e por último o método de injeção.

A irradiação aplicada aos filmes prensados alterou positivamente a atividade apesar das diferenças serem apenas discretas, provavelmente por expor mais eficientemente as nanopartículas ao nível superficial com efeito de formação de irregularidades, assim como possível formação de radicais livres que dificultam a adesão da bactéria à superfície. A irradiação pode também ter gerado a diminuição de tamanho de partículas de Ag.

A eficiência da atividade bactericida dos filmes de TPE-E depende do método de incorporação assim como da concentração de AgNPs no polímero.

## 7 REFERÊNCIAS

- AKHAVAN, A. et al. Synthesis of antimicrobial silver/hydroxyapatite nanocomposite by gamma irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 98, p. 46–50, 2014.
- ALEKSANDROVIĆ, V.; DJONLAGIĆ, J. Synthesis and characterization of thermoplastic copolyester elastomers modified with fumaric moieties. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 66, n. 3, p. 139–152, 2001.
- ALVAREZ-LORENZO, C. et al. Medical devices modified at the surface by  $\gamma$ -ray grafting for drug loading and delivery. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 7, n. 2, p. 173–185, 2010.
- ARMENTANO, I. et al. The interaction of bacteria with engineered nanostructured polymeric materials: A review. **Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.
- ASADINEZHAD, A. et al. Polysaccharides coatings on medical-grade PVC: A probe into surface characteristics and the extent of bacterial adhesion. **Molecules**, v. 15, n. 2, p. 1007–1027, 2010.
- BERA, A. et al. Gamma radiation synthesis of colloidal AgNPs for its potential application in antimicrobial fabrics. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 115, p. 62–67, 2015.
- BERENQUER, I. O. et al. Fabrication of gamma-irradiated polypropylene and AgNPs nanocomposite films and their antimicrobial activity. **TMS Annual Meeting**, n. CONF CODENUMBER, p. 143–150, 2016.
- BOGLE, K. A.; DHOLE, S. D.; BHORASKAR, V. N. Silver nanoparticles: Synthesis and size control by electron irradiation. **Nanotechnology**, v. 17, n. 13, p. 3204–3208, 2006.
- CABRAL, F. W.; SILVA, M. Z. O. Prevenção e controle de infecções no ambiente hospitalar. **Sanare, Sobral**, v. 12, n. 1, p. 59–70, 2013.
- CHANDRAN, S. et al. Biosynthesis of PVA encapsulated silver nanoparticles. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 14, n. 5, p. 319–324, 2016.
- CHAPIRO, A. Radiation Chemistry of Polymers. **Radiation Research Supplement**, v. 4, p. 179, 1964.
- CHEN, G. et al. A novel green synthesis approach for polymer nanocomposites decorated with silver nanoparticles and their antibacterial activity. **The Analyst**, v. 139, n. 22, p. 5793–5799, 2014.
- CHEN, J. et al. Nucleation of a Thermoplastic Polyester Elastomer Controlled by Silica Nanoparticles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 18, p. 5279–5286, 2016.
- DJONLAGIĆ, J.; NIKOLIC, M. S. Thermoplastic Copolyester Elastomers. **Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Polyethers and Polyesters**, v. 3, p. 377–427, 2011.

DOMÈNECH, B. et al. Polymer-Silver Nanocomposites as Antibacterial materials. **Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education**, p. 630–640, 2013.

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

EL-ZAHRY, M. R. et al. Antibacterial effect of various shapes of silver nanoparticles monitored by SERS. **Talanta**, v. 138, p. 183–189, 2015.

FENG, Q. L. et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, n. 4, p. 662–668, 2000.

GAVADE, N. L. et al. Decoration of biogenic AgNPs on template free ZnO nanorods for sunlight driven photocatalytic detoxification of dyes and inhibition of bacteria. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 11080–11091, 2016.

JEON, H. J.; YI, S. C.; OH, S. G. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method. **Biomaterials**, v. 24, n. 27, p. 4921–4928, 2003.

JEONG, S. H.; YEO, S. Y.; YI, S. C. The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 20, p. 5407–5411, 2005.

JO, Y. et al. Characterization and antibacterial properties of nanosilver-applied polyethylene and polypropylene composite films for food packaging applications. **Food Bioscience**, v. 23, n. March, p. 83–90, 2018.

JUNG, W. K. et al. Antibacterial Activity and Mechanism of Action of the Silver Ion in Staphylococcus aureus and Escherichia coli. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, n. 7, p. 2171–2178, 2008.

KIM, J. S. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 3, n. 1, p. 95–101, 2007.

KIM, Y. H.; LEE, D. K.; KANG, Y. S. **Synthesis and characterization of Ag and Ag-SiO<sub>2</sub> nanoparticles** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005.

KUMAR, R.; HOWDLE, S.; MÜNSTEDT, H. Polyamide/silver antimicrobials: Effect of filler types on the silver ion release. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 75, n. 2, p. 311–319, 2005.

KUMAR, R.; MÜNSTEDT, H. Polyamide/silver antimicrobials: Effect of crystallinity on the silver ion release. **Polymer International**, v. 54, n. 8, p. 1180–1186, 2005.

KUMAR, R.; MÜNSTEDT, H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. **Biomaterials**, v. 26, n. 14, p. 2081–2088, 2005.

LAPORTE, R. J. **Hydrophilic Polymer Coatings for Medical Devices-Structure**,

**Properties, Development, Manufacture and Application.** [s.l.: s.n.].

LE OUAY, B.; STELLACCI, F. Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight. **Nano Today**, v. 10, n. 3, p. 339–354, 2015.

LI, W. R. et al. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 1115–1122, 2010.

LIN, J. J. et al. The cellular responses and antibacterial activities of silver nanoparticles stabilized by different polymers. **Nanotechnology**, v. 23, n. 6, 2012.

MCKEEN, L. W. **Plastics Used in Medical Devices.** [s.l.] Elsevier Inc., 2013.

MORONES, J. R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 2005.

MUÑOZ-BONILLA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Polymeric materials with antimicrobial activity. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 2, p. 281–339, 2012.

NOWACK, B.; KRUG, H. F.; HEIGHT, M. 120 years of nanosilver history: Implications for policy makers. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 1177–1183, 2011.

PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. **Journal of Biological Chemistry**, v. 290, n. 42, p. 1712–1720, 2007.

PITTOL, M. et al. Antimicrobial performance of thermoplastic elastomers containing zinc pyrithione and silver nanoparticles. **Materials Research**, v. 20, n. 5, p. 1266–1273, 2017.

RADHESHKUMAR, C.; MÜNSTEDT, H. Morphology and mechanical properties of antimicrobial polyamide/silver composites. **Materials Letters**, v. 59, n. 14–15, p. 1949–1953, 2005.

RADHESHKUMAR, C.; MÜNSTEDT, H. Antimicrobial polymers from polypropylene/silver composites-Ag<sup>+</sup> release measured by anode stripping voltammetry. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 7, p. 780–788, 2006.

RAEVSKAYA, A. E. et al. Spectral and luminescent properties of ZnO–SiO<sub>2</sub> core–shell nanoparticles with size-selected ZnO cores. **RSC Adv.**, v. 4, n. 108, p. 63393–63401, 2014.

RAO, Y. N. et al. Gamma irradiation route to synthesis of highly re-dispersible natural polymer capped silver nanoparticles. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 79, n. 12, p. 1240–1246, 2010.

SALOMONI, R.; LÉO, P.; RODRIGUES, M. F. A. Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (AgNPs) in Staphylococcus aureus and Cytotoxicity Effect in Mammalian Cells. **The Battle Against Microbial Pathogens: Basic Science, Technological Advances and Educational Programs**, n. Figure 1, p. 851–857,



2015.

SEDLARIK, V. Antimicrobial Modifications of Polymers. “**Biodegradation - Life of Science**”, p. 187–204, 2013.

SHAHVERDI, A. R. et al. Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 3, n. 2, p. 168–171, 2007.

SILE-YUKSEL, M. et al. Effect of silver nanoparticle (AgNP) location in nanocomposite membrane matrix fabricated with different polymer type on antibacterial mechanism. **Desalination**, v. 347, p. 120–130, 2014.

TOMACHESKI, D. et al. Efficiency of silver-based antibacterial additives and its influence in thermoplastic elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 37, p. 1–10, 2016.

TOMACHESKI, D. et al. Effects of Weathering on Mechanical, Antimicrobial Properties and Biodegradation Process of Silver Loaded TPE Compounds. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 0, n. 0, p. 1–10, 2017.

TRIEBEL, C. et al. Polyurethane/silver-nanocomposites with enhanced silver ion release using multifunctional invertible polyesters. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 4377, 2011.

UYGUR, B. et al. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanomaterials. **Technical Proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2009**, v. 2, n. 2, p. 383–386, 2009.

WANG, P. et al. AgNPs/PVA and AgNPs/(PVA/PEI) hybrids: Preparation, morphology and antibacterial activity. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 34, 2013.

WEN-RU LI, TING-LI SUN, SHAO-LU ZHOU, YONG-KAI MA, QING-SHAN SHI, XIAO-BAO ZIE, Z.-M. H. **A comparative analysis of antibacterial activity, dynamics, and effects of silver ions and silver nanoparticles against four bacterial strains**, 2017.



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**