



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

**Estudo do polipropileno de alta resistência do fundido (HMSPP) irradiado com carbonato de cálcio/nanopartículas de prata para fins de atividade bactericida**

**ORÉLIO LUIZ DA SILVA**

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

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

**São Paulo  
2020**

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

**Estudo do polipropileno de alta resistência do fundido (HMSPP) irradiado com carbonato de cálcio/nanopartículas de prata para fins de atividade bactericida**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**ORÉLIO LUIZ DA SILVA**

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

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

**São Paulo  
2020**

Fonte de Financiamento: Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

SILVA, Orélio Luiz da. *Estudo do polipropileno de alta resistência do fundido (HMSPP) irradiado com carbonato de cálcio/nanopartículas de prata para fins de atividade bactericida*. 2020. 80 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: [www.teses.usp.br](http://www.teses.usp.br) (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Orélio Luiz da

Estudo do polipropileno de alta resistência do fundido (HMSPP) irradiado com carbonato de cálcio/nanopartículas de prata para fins de atividade bactericida / Orélio Luiz da Silva; orientadora Duclerc Fernandes Parra. -- São Paulo, 2020.

80 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. HMSPP. 2. Irradiado. 3. Carbonato de Cálcio. 4. Nanocompósito. I. Parra, Duclerc Fernandes, orient. II. Título.

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Autor: Orélio Luiz da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra

Título: Estudo do polipropileno de alta resistência do fundido (HMSPP) irradiado com carbonato de cálcio/nanopartículas de prata para fins de atividade bactericida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:  
Tecnologia Nuclear - Materiais

Data: 30/07/2020

## **BANCA EXAMINADORA**

Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra  
Instituição: IPEN/USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Hélio Wiebeck  
Instituição: POLI/USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Augusto Teruo Morita  
Instituição: SENAI Mario Amato

Julgamento: Aprovado

Dedico este trabalho a minha família

“Cada segundo é tempo para mudar tudo para sempre”

Charles Chaplin

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Dra. Duclerc Fernandes Parra pela orientação, pelo vasto conhecimento que me foi passado, pela paciência, por confiar e acreditar no projeto. Fica aqui minha eterna gratidão.

Ao Prof. Dra. Nélida Lucia del Mastro, pela oportunidade e contato com a ciência no início da minha carreira de pesquisador, no Centro de Tecnologia das Radiações.

Aos amigos Prof. Marcos Arruda e Dione Pereira de Castro, pela ajuda, amizade, troca de conhecimento, sabedoria e apoio.

Ao Prof. Dr. Marcos Scapin, pelo incentivo ao projeto, apoio e treinamento do equipamento de microscopia no Centro de Lasers e aplicações.

A Francine Franzotti, pela ajuda, treinamento e pelas análises de DRX.

Ao técnico Eduardo de Moura, pelo treinamento e pelas análises de FTIR.

Ao Dr. Washington Luiz Oliani, pelo apoio científico e técnico acompanhamento da realização deste trabalho.

Aos meus pais, José Ailton da Silva e Tânia Regina Currало da Silva, por me apoiarem e respeitarem minhas escolhas, por compreenderem minhas ausências.

A minha irmã em especial, Ana Elisa da Silva, por me apoiar nos momentos de felicidades e desabafos nessa empreitada com final em meio a pandemia do Covid-19.

Ao Dr. Washington Luiz Oliani, pelo apoio científico e técnico, acompanhamento da realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente Luiz Komatsu, Vinicius Lima, Bruno Silva e Camila Bassetti pela ajuda, paciência e companhia nestes anos.

Ao pessoal da secretaria, especialmente à Bruna Roque da Silva, por me ajudar e auxiliar nos processos administrativos da pós-graduação.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Química e Meio Ambiente, pela disponibilização de equipamentos e possibilidade de desenvolvimento desse projeto.

À Universidade de São Paulo, pelo ensino e apoio sempre concedido.

Ào IPEN/CNEN pela bolsa concedida.

Agradeço a todos que me ajudaram e fizeram parte dessa jornada de alguma forma.

Acima de tudo a Deus, pois é dele proveniente todo o conhecimento.

SILVA, Orélio Luiz da. *Estudo do polipropileno de alta resistência do fundido (HMSPP) irradiado com carbonato de cálcio/nanopartículas de prata para fins de atividade bactericida*. 2020. 80f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

## RESUMO

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é um mineral importante e abundante em todas as rochas sedimentares utilizadas comercialmente. A casca de ovo de galinha contém 40% de Cálcio na forma de  $\text{CaCO}_3$ . Existem vários estudos sobre a influência da adição de carbonato de cálcio nas propriedades físicas e reológicas dos materiais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de  $\text{CaCO}_3$  com nanopartículas de prata ( $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ ) em diferentes proporções (0,1 e 0,3%) nas propriedades de filmes e pellets de HMSPP 12,5 kGy. As cascas lavadas, higienizadas, secas em forno e moídas em um moinho foram caracterizadas para obter o pó de casca de ovo, para uso no presente trabalho. A irradiação em fonte gama foi utilizada para: 1) Preparação de HMSPP, na irradiação de PP a 12,5 kGy; 2) compatibilização  $\text{CaCO}_3 / \text{AgNP}$  em HMSPP a 30kGy e 50kGy; 3) Avaliação da estabilidade sob radiação em termos de se as propriedades mecânicas são afetadas ou não na etapa de compatibilidade. Os testes de caracterização realizados para este estudo foram FTIR, DRX, TGA, DSC, bem como teste bactericida. Os resultados indicaram a presença de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  nos filmes poliméricos por absorção de FTIR. os picos de prata DRX de  $2\theta$  a  $38,5^\circ$  (111) e  $44,5^\circ$  (200) confirmaram a presença de prata no  $\text{CaCO}_3$ . O resultado do DSC indicou que a presença de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  nas amostras não alterou a  $T_m$  de fusão ( $155,16^\circ\text{C}/\text{CaCO}_3/\text{Ag}$  0,1%;  $157,52^\circ\text{C}/\text{CaCO}_3/\text{Ag}$  0,3%) ou a cristalinidade do polímero HMSPP (44,16% e 43,51%), respectivamente, para 0,1 e 0,3%. Além disso, a análise TGA indicou para ambas as amostras de filmes, em diferentes concentrações de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ , o mesmo perfil de decomposição, não mostrando influência da radiação ou  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  na estabilidade térmica dos nanocompósitos.

**Palavras-chave:** HMSPP, Irradiado, Carbonato de cálcio, Nanocompósito.

SILVA, Orélio Luiz da. *Study of high-strength polypropylene from the melt (HMSPP) irradiated with calcium carbonate/silver nanoparticles for purposes of bactericidal activity*. 2020. 80f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

## ABSTRACT

Calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) is an important mineral and abundant in all sedimentary rocks used commercially. The chicken eggshell contains 40% calcium in the form of  $\text{CaCO}_3$ . There are several studies on the influence of the addition of calcium carbonate on the physical and rheological properties of the materials. The aim of this work was to evaluate the influence of the addition of  $\text{CaCO}_3$  with silver nanoparticles ( $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ ) in different proportions (0.1 and 0.3%). On the properties of HMSPP 12.5 kGy films and pellets. The washed, sanitized, oven-dried and milled shells were characterized to obtain the eggshell powder, for use in the present work. Gamma irradiation was used for: 1) Preparation of HMSPP, in the irradiation of PP at 12.5 kGy; 2)  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  compatibility in HMSPP at 30 kGy and 50 kGy; 3) Evaluation of stability under radiation in terms of whether the mechanical properties are affected or not in the compatibility stage. The characterization tests carried out for this study were FTIR, DRX, TGA, DSC, as well as bactericidal test. The results indicated the presence of  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  in the polymeric films by FTIR absorption. The DRX silver peaks of  $2\theta$  to  $38.5^\circ$  (111) and  $44.5^\circ$  (200) confirmed the presence of silver in  $\text{CaCO}_3$ . The DSC result indicated that the presence of  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  in the samples did not alter the melting  $T_m$  ( $155.16^\circ\text{C}/\text{CaCO}_3/\text{Ag}$  0.1%;  $157.52^\circ\text{C}/\text{CaCO}_3/\text{Ag}$  0.3%) or the crystallinity of the HMSPP polymer (44.16% and 43.51%), respectively, to 0.1 and 0.3%. In addition, the TGA analysis indicated for both film samples, in different concentrations of  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ , the same decomposition profile, showing no influence of radiation or  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  on the thermal stability of the nanocomposites.

**Keywords:** HMSPP, Irradiated, Calcium carbonate, Nanocomposite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Extração de Carbonato de Cálcio.....	35
Figura 2 - Nanopartículas de CaCO <sub>3</sub> /AgNP .....	36
Figura 3 - Fluxograma dos processos de preparação e caracterização do nanocompósito CaCO <sub>3</sub> /AgNP.....	37
Figura 4 - Extrusora de parafuso duplo, Thermo Haake Polymer Lab .....	38
Figura 5 - Granuladora Primotécnica .....	38
Figura 6 – Grânulos finais - <i>pellets</i> do nanocompósito de Polipropileno com CaCO <sub>3</sub> /AgNP .	39
Figura 7 – Filme de HMSPP/CaCO <sub>3</sub> AgNP 0,1% (Fig.7a) e Espumas de HMSPP/CaCO <sub>3</sub> AgNP 0,1% (Fig.7b).....	40
Figura 8 – Difratorômetro de Raios X, Rigaku Mine Flex II (DRX) .....	41
Figura 9 - Calorímetro exploratório diferencial, TA Instrumentos MODELO Q20 (DSC) do SENAI-SP.....	42
Figura 10 – Equipamento de Análise de Termogravimetria - TGA/SDTA 851, Mettler-Toledo.....	43
Figura 11- Equipamento para medir o índice de fluidez - Plastômetro Modular Melt Flow, Ceast .....	44
Figura 12 – Metodologia utilizada para ensaio bactericida.....	45
Figura 13 – TGA: amostras não irradiadas.....	47
Figura 14 – TGA: amostras irradiadas .....	47
Figura 15 - Curvas de DSC das amostras não irradiadas nos diferentes processos .....	52
Figura 16- Espectro no infravermelho (FTIR) das amostras não irradiadas .....	54
Figura 17- Espectro no infravermelho (FTIR) das amostras irradiadas .....	55
Figura 18- (a) Espectro de infravermelho CaCO <sub>3</sub> /AgNP; (b) Sobreposição CaCO <sub>3</sub> /AgNP com as amostras PP-E1 e PP-E3 .....	56
Figura 19 - Resultados DRX para filmes e pellets não irradiados .....	56
Figura 20- Resultados DRX para filmes irradiados .....	57
Figura 21- Micrografia da amostra de espuma HMSPP Espuma 0,1% com um aumento de x500 200 µm.....	58
Figura 22 - Micrografia de superfície da espuma de HMSPP com 0,1% de CaCO <sub>3</sub> /AgNP ....	59
Figura 23 - Micrografia de superfície da espuma de HMSPP com 0,1% de CaCO <sub>3</sub> /AgNP em escala de 2 µm .....	60
Figura 24 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de CaCO <sub>3</sub> /AgNP com 30 kGy .....	61
Figura 25 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de CaCO <sub>3</sub> /AgNP com 30 kGy de outro ponto .....	62
Figura 26 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de CaCO <sub>3</sub> /AgNP com 30 kGy de outro ponto.....	63
Figura 27- Micrografia de superfície da espuma de HMSPP com 0,1% de CaCO <sub>3</sub> /AgNP .....	64
Figura 28 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de CaCO <sub>3</sub> /AgNP sem radiação.....	65
Figura 29 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de CaCO <sub>3</sub> /AgNP sem radiação outro ponto .....	66
Figura 30 - O possível mecanismo de formação de nanocompósitos CaCO <sub>3</sub> /AgNP .....	68

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Formulações dos nanocompósitos.....	39
Quadro 2 – Valores de temperatura de degradação – $T_{onset}$ (°C) e de perdas de massa (%) em todas as amostras .....	48
Quadro 3 – Valores de temperaturas de fusão $T_f$ (°C), grau de cristalinidade das amostras $X_c$ (%) .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Índice de fluidez .....	46
Tabela 2 - Resultados bactericidas da nanopartícula CaCO <sub>3</sub> AgNP em filmes de HMSPP para <i>S.aureus</i> e <i>E.coli</i> . .....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing And Materials</i>
COF	Coefficiente de Fricção
CP	Corpos-de-Prova
CTR	Centro de Tecnologia das Radiações
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EUA	Estados Unidos da América
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier
HMSPP	Polipropileno de Alta Resistência do fundido
IF	Índice de fluidez
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LCB	Cadeias de Ramificações Longas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Índice de Fluidez
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
Q-UV	Intemperismo Acelerado
RPM	Rotação por minuto
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

AgNP	Nanopartícula de prata
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\gamma$	Gama
$\Theta$	Teta
CaCO <sub>3</sub> /AgNP	Carbonato de cálcio incorporado com nanopartículas de prata
CH <sub>2</sub>	Meteno
CP	Corpos-de-Prova
°C	Grau Celsius
G'	Módulos de Armazenamento
G''	Módulos de Perda
g	Gramas
IF	Índice de fluidez
J	Joule
kV	Quilovolt
m	Metro
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
X <sub>c</sub>	Grau de cristalinidade
%	Percentual
$\Delta H$	Entalpia

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>1.1</b>	<b>Contextualização.....</b>	<b>18</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>19</b>
1.2.1	Objetivos específicos.....	19
<b>1.3</b>	<b>Estrutura do trabalho .....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Polímeros .....</b>	<b>21</b>
2.1.1	Polipropileno (PP) .....	23
<b>2.2</b>	<b>Nanocompósito Polimérico .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3</b>	<b>Carbonato de cálcio de cascas de ovos.....</b>	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b>Nanopartículas de prata (AgNPs) .....</b>	<b>28</b>
<b>2.5</b>	<b>Ação Biocida das nanopartículas de prata (AgNPs) nas bactérias .....</b>	<b>30</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Tipo de Pesquisa .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Método de Abordagem.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3</b>	<b>Métodos de Procedimentos .....</b>	<b>33</b>
<b>3.4</b>	<b>Técnicas de Pesquisa .....</b>	<b>33</b>
<b>3.5</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>34</b>
3.5.1	Reagentes.....	34
3.5.2	Equipamentos .....	34
<b>3.6</b>	<b>Métodos .....</b>	<b>35</b>
3.6.1	HMSPP .....	35
3.6.2	Extração de Carbonato de Cálcio de Cascas de Ovo.....	35
3.6.3	Síntese de nanopartículas de CaCO <sub>3</sub> /AgNP .....	36
3.6.4	Síntese HMSPP CaCO <sub>3</sub> /AgNP .....	36
3.6.5	Filme HMSPP/CaCO <sub>3</sub> AgNP e Espumas de HMSPP/CaCO <sub>3</sub> AgNP.....	40
3.6.6	Difração de raios X - DRX.....	40
3.6.7	Calorimetria exploratória diferencial - DSC .....	41
3.6.8	Análise termogravimétrica - TGA.....	42
3.6.9	Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS .....	43
3.6.10	Índice de fluidez .....	43
3.6.11	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). .....	44

3.6.12	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	44
3.6.13	Atividade Bactericida da nanopartícula CaCO <sub>3</sub> AgNP .....	45
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1</b>	<b>Índice de Fluidez.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2</b>	<b>Análise de Termogravimetria (TGA) .....</b>	<b>46</b>
<b>4.3</b>	<b>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</b>	<b>51</b>
<b>4.4</b>	<b>Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>54</b>
<b>4.5</b>	<b>Difração de raios X (DRX).....</b>	<b>56</b>
<b>4.6</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de energia dispersiva.....</b>	<b>58</b>
<b>4.7</b>	<b>Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS.....</b>	<b>67</b>
<b>4.8</b>	<b>Teste Bactericida da nanopartícula CaCO<sub>3</sub>/AgNP.....</b>	<b>67</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>ANEXO A – Espectros de espalhamento de luz dinâmica.....</b>	<b>75</b>

## 1. Introdução

O polipropileno (PP) ou polipropeno é um material versátil e seu uso está diretamente ligado a inúmeros setores fabris, na medicina e na indústria de embalagens. Para este trabalho foi obtido HMSPP - Polipropileno de Alta Resistência do Fundido, ou Polipropileno com Alta Resistência ao Derretimento, utilizando o processo desenvolvido pelo grupo de polímeros do IPEN. (AZIZI; GHASEMI, 2004). O grupo de polímeros do IPEN, coordenado pelo Dr. Ademar B. Lugão, desenvolveu o HMSPP baseado na enxertia de cadeias ramificadas longas no PP usando acetileno como promotor de reticulação via processo de irradiação. As doses utilizadas inicialmente para a síntese do HMSPP foram de 12,5 kGy e 20 kGy, sendo experimentada posteriormente uma dose menor de 5 kGy (OLIANI, 2013).

A casca do ovo é uma fonte de  $\text{CaCO}_3$ , que serve como carregador metálico derivado biologicamente que será utilizado neste estudo. Atualmente, são necessárias inovações tecnológicas de processamento para transformar cascas de ovos em materiais de alta usabilidade. Estudos anteriores mostram que a casca de ovo contém cerca de 95% de  $\text{CaCO}_3$ , que pode ser usado para modificar as propriedades dos polímeros (GONÇALVES, 2019).

Nas últimas décadas, um estudo intenso tem sido dedicado às nanopartículas de prata (AgNPs), motivado principalmente por suas interessantes propriedades ópticas e antimicrobianas. Usando processo de fiação em duas etapas, YEO e JEONG (2003), prepararam as fibras do nanocompósitos utilizando lotes-base de PP e pellets de PP/Ag com diferentes concentrações de nanopartículas de prata e provaram que fibras com prata na parte da superfície exibiam excelentes efeitos antibacterianos, mesmo em baixas concentrações de teor de prata. OLIANI et al. (2017) obtiveram nanocompósitos de PP / AgNPs pelo processo de extrusão e avaliaram algumas propriedades físico-químicas e biológicas. Eles provaram que compostos enriquecidos com AgNPs possuem atividade biocida para bactérias Gram-positivas e Gram-negativas sem efeito citotóxico em células de camundongo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de carbonato de cálcio com nanopartículas de prata em diferentes proporções nas propriedades de filmes e pellets de HMSPP 12,5 kGy com concentrações de 0,1 e 0,3%. A Radiação gama foi usada na preparação de HMSPP a uma taxa de 12,5 kGy. A fim de desenvolver o produto e adicionar valores ao polipropileno modificado (HMSPP), carbonato de cálcio, a partir da casca do ovo, foi adicionado com nanopartículas de prata via extrusão em duas concentrações, a fim de estudar suas propriedades e morfologia deste polímero nanocompósito.

As nanopartículas naturais de  $\text{CaCO}_3$  da casca de ovo e  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ , foram avaliadas como possíveis candidatas a nanopartículas de atividade biocida em uma mistura com HMSPP. Foram realizados testes de caracterização (FTIR, DRX, TGA, DSC), bem como teste bactericida. Posteriormente, os filmes foram irradiados com doses de 30kGy e 50kGy para fins de avaliação da estabilidade.

## 1.1 Contextualização

O polipropileno (PP) é um material termoplástico que pertence ao grupo das poliolefinas com excelentes propriedades mecânicas e de desempenho e uso geral na indústria de transformação. Ele geralmente é processado utilizando métodos de extrusão, injeção e sopro. Ele não apresenta custo elevado em sua aplicabilidade e é de fácil processamento, além de fazer com que o material seja utilizado em diferentes áreas na fabricação de diversos produtos. Sendo um termoplástico, os processos de fabricação e reciclagem ocorrem através de um processo simples e sem grandes exigências a depender das suas aplicações no mercado.

O PP apresenta propriedades ligadas diretamente ao seu peso molecular, cristalinidade, taticidade entre outros parâmetros. O PP possui excelentes propriedades físico-químicas entre características mecânicas como densidade e elevada resistência a tração além de dureza. Entre as propriedades térmicas e químicas, confere ao material boas propriedades garantindo um espectro de aplicação vasto na indústria (APALANGYA et al, 2014).

Um dos grandes desafios da engenharia é o desenvolvimento materiais inovadores. Na área de polímeros surgiram os compósitos configuraram como alternativas entre os materiais de origem, componentes, porém trazendo propriedades mecânicas mais adequadas, materiais com melhores propriedades físicas, químicas, elétricas ou térmicas. Neste sentido os nanomateriais também se configuram como potenciais no desenvolvimento de materiais inovadores sobretudo pela alta capacidade em gerar resultados com aplicações específicas diferenciadas.

Nanopartículas (NPs) com no mínimo uma dimensão em escala nanométricas (entre 1 e 100 nm) apresenta quantidades de átomos e moléculas suficientemente elevadas. Desta forma, partículas nessa dimensão podem ser consideradas nanoestruturas desde que apresentem propriedades completamente novas ou melhoradas baseadas em suas características específicas, como tamanho, distribuição, morfologia, carga superficial entre outros, quando comparadas com partículas de maiores dimensões provenientes da mesma fonte. As nanopartículas de prata, titânio e zinco liberam íons de prata que contribuem para o efeito bactericida, por serem capazes

nas mínimas dimensões, de penetrar no interior das bactérias e causar mais danos possivelmente interagindo com enxofre e fósforo da mesma. Há também as propriedades óticas das nanopartículas de prata associadas a titânio ou outros átomos, que são devido à presença de elétrons livres na banda de condução. A ressonância de plasmon de superfície tem como característica um comprimento de onda de ressonância que depende do tamanho e da forma da partícula. Quando nanopartículas metálicas esféricas são irradiadas pela luz ocorre o denominado efeito de ressonância do plasma de superfície (KELLY e CORONADO, 2003; SONNICHSEN et al., 2002), onde há a oscilação coletiva de elétrons livres na superfície da partícula, absorvendo parte da luz visível (BALLOTTIN, 2014) com atividade física particular das dimensões nanométricas.

Neste contexto os resíduos de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) sobretudo da casca de ovo contém cerca de 95% de  $\text{CaCO}_3$ , que pode ser usado para modificar as propriedades do PP. Já as nanopartículas de prata (AgNPs) para os fins da pesquisa foram identificadas com excelentes propriedades biocida em compósitos de PP/ $\text{CaCO}_3$ .

A indústria de materiais poliméricos tem crescido de forma exponencial tendo em vista as aplicações industriais associadas as excelentes propriedades finais. HEMAIS (2003), já destacava que somente os materiais plásticos podem responder aos desafios. Porém todos os processos e novos materiais precisam estar balizados em métodos de baixo custo, com eficiência energética e sendo ambientalmente corretos.

## **1.2 Objetivos**

Desenvolver e caracterizar o HMSPP com carbonato de cálcio e incorporado com nanopartículas de prata, em diferentes concentrações visando a ação biocida.

### **1.2.1 Objetivos específicos**

- a) Sintetizar e estudar o compósito de HMSPP e carbonato de cálcio carregado com nanopartículas de prata, nas concentrações de 0,1% e 0,3% em relação ao HMSPP sem carga;
- b) Irradiar e caracterizar os filmes de HMSPP e carbonato de cálcio, incorporado com nanopartículas de prata.

### 1.3 Estrutura do trabalho

O capítulo 1 mostrou o tema assim como a problemática do trabalho suas justificativas bem como os objetivos e seus desdobramentos.

O capítulo 2 demonstrou a revisão bibliográfica com o contexto da indústria de polímeros e o PP.

O capítulo 3 apresentou os materiais e métodos empregados desde o preparo das amostras, passando pelos ensaios até a caracterização dos mesmos.

O capítulo 4 contemplou a discussão dos resultados dos diferentes parâmetros utilizados na pesquisa no desenvolvimento do compósito de PP/AgNPs/CaCO<sub>3</sub>.

Por fim o capítulo 5 apresentou as conclusões. Segue-se, após o final dos capítulos, a bibliografia referenciada e consultada para o desenvolvimento deste trabalho, bem como anexos e apêndice.

## 2 Revisão Bibliográfica

A engenharia permite que uma série de tecnologias possam ser utilizadas pelo homem em prol de seu bem-estar alinhado as suas necessidades de qualidade, custo, design, etc. O uso destes materiais data o início da civilização com a idade da pedra, descoberta do bronze e ferro. As civilizações antigas através do desenvolvimento das ciências passaram a aplicar materiais em diferentes segmentos de construções, armamento e outros.

Dentre estes podemos citar metais, cerâmicas, polímeros, compósitos, vidros, fibras, madeira, etc. Segundo CALLISTER (2000), classifica os materiais em seis grupos a destacar: metais, cerâmicos, poliméricos, semicondutores e biomateriais. CAIADO (2014), destaca que a história dos materiais se confunde com a história das civilizações, uma vez que o avanço dos grupos ao longo das eras exigiu o aperfeiçoamento destes. A busca por novos materiais, visa atender as necessidades de mercado, porém precisam estar alinhados com o desenvolvimento tecnológicos para obtê-los ou fabricá-los.

Por outro lado, temos a pressão da sociedade em função das questões ambientais mobilizando governo empresa na busca por soluções ambientalmente corretas. Aspecto relacionados a reciclagem, reutilização, reuso além do desenvolvimento de novas materiais é hoje um grande viés da indústria.

### 2.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades menores denominadas meros. Este por sua vez a partir das reações de polimerização, dão origem aos diferentes tipos de polímeros sendo suas aplicações direcionadas a diferentes áreas da engenharia e setores da sociedade. As reações podem ser do tipo em cadeia ou por meio de reações de poli-adição ou poli-condensação assumindo a condição de serem reversíveis ou não. Em algumas reações de polimerização podem ocorrer por compatibilidade entre os agentes químicos ou através de catalizadores, a exemplo de reagentes, calor entre outros.

Os polímeros podem ser classificados segundo três classes: termoplásticos, termofixos e elastômeros. Os termoplásticos são polímeros que em função da temperatura assumem alta viscosidade podendo ser conformado e assumindo assim forma desejada. São exemplos de materiais termoplásticos: poliestireno o polietileno e o PP. Após a sua solidificação este podem ser fundidos, em temperatura de 135-250 °C, e remodelados tendo em vistas as suas cadeias com ligações simples covalentes de carbono e hidrogênio.

O fato de os termoplásticos serem moldáveis por aquecimento, mesmo após terem sido utilizados em produto específico, é uma vantagem com respeito à questão ambiental. Garrafas PET [poli(tereftalato de etileno)], por exemplo, podem ser remoldadas várias vezes (PEREIRA, 2002; FRANCHETTI e MARCONATO, 2003). Já os termorrígidos podem ser reciclados mecanicamente por pulverização e adição a produtos alternativos. Outras soluções para os termorrígidos são: a reciclagem química, que envolve a despolimerização, e a incineração com o aproveitamento da energia. Nesse último caso, as emissões gasosas precisam ser rigorosamente controladas (SCURACCHIO, 2006).

Os termofixos ou termorrígidos diferentemente dos termoplásticos não tem alterações de sua estrutura mediante a temperatura, porém dependerá do tipo de material que ocasiona a degradação. Este processo deve-se às ligações cruzadas o que deixa as ligações mais rígidas. Por fim os elastômeros são uma classe intermediária que são classificados entre os termoplásticos e termofixos. Eles têm por características apresentarem propriedades elásticas suportando grandes deformações. Estes elastômeros são na sua grande maioria naturais a exemplo do látex e sintéticos a exemplo de silicone, poli-isopreno, policloropeno entre outras.

De acordo com o comportamento mecânico os polímeros são divididos em três grupos: elastômeros, plásticos (rígidos e flexíveis), e fibras. Borracha, ou elastômero, é um material macromolecular que exibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente. A estrutura molecular é similar à do termorrígido, mas neste caso, há menor número de ligações cruzadas entre as cadeias, o que previne o deslizamento de uma cadeia polimérica sobre a outra (o que resultaria em uma deformação permanente do material) porém permite sua movimentação, o que confere flexibilidade. (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Os materiais plásticos de maneira geral são amplamente utilizados na construção civil, nas indústrias automobilística, elétrica e eletrônica, em móveis e decorações, no vestuário e na diversificada indústria de embalagens. Possuem propriedades excelentes, como facilidade de transporte e processamento com menor consumo de energia e grande durabilidade (SANTIAGO, 2015).

Plásticos rígidos são os que à temperatura ambiente suportam um alto grau de tensão, isto é, possuem alta resistência a alongação, mas, ao contrário dos elastômeros, não experimentam muita deformação antes de se romperem. Já os plásticos flexíveis apresentam menor resistência à deformação quanto os rígidos, porém apresentam maior alongação. A fibra é um corpo que tem uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, e é

composto principalmente de macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente. Possuem uma grande resistência à tensão, somente na direção em que estão orientadas, mas apresentam uma resistência à compressão muito baixa, ou seja, são fracas quando amassadas ou comprimidas (CANEVAROLO, 2003).

### **2.1.1 Polipropileno (PP)**

O polipropileno (PP) é um material termoplástico e com propriedades de desempenho e uso geral na indústria de transformação. São processados pelo mesmo método - extrusão, injeção, sopro. A cristalinidade é um dos parâmetros estruturais que mais se leva importância para as poliolefinas. Esta depende da composição dos polímeros e das condições de cristalização, e influencia todas as propriedades mecânicas e termodinâmicas. Devido a sua estrutura, o PP pode alcançar um alto grau de cristalinidade: quando resfriado rapidamente alcança uma porcentagem de cristalização ao redor de 50%, que com o passar do tempo tende a alcançar um valor de 75 a 80%.

De acordo com YOON et al. (1998), o polipropileno tem um ponto de fusão superior que a maioria das poliolefinas, devido a uma maior rigidez estrutural ocasionada pela rotação do grupo lateral metil. Para o PP isotático, o ponto de fusão pode alcançar um valor máximo de 176°C, enquanto para o PP sindiotático tal limite é de 135°C. O ponto de fusão em ambos os casos é dependente da porcentagem de fase cristalina no polímero. Como o PP atático não cristaliza, não possui ponto de fusão, apresentando somente temperatura de transição vítrea.

As propriedades do PP modificado por radiação são similares às do polipropileno com vantagens quanto a expansão de espumas e, estiramento de filmes ascendentes. Adquire em função da radiação, propriedades de extensibilidade e força tênsil que propiciam a espumagem.

#### **2.1.1.1 Polipropileno e Polipropileno Modificado**

O polipropileno isotático (iPP) é um polímero que pode sofrer cisão de cadeias durante os processos físicos utilizado na indústria de transformação e na aplicação final. A linearidade das cadeias do iPP confere a este, baixa resistência do fundido o que significa uma baixa resistência ao estiramento durante o processo de alongação. Esta característica limita o

uso do iPP em processos que demandam um alto estiramento como por exemplo, na produção de peças livres de tensão residuais, produção de filmes entre outros.

BRAGA et al. (2011), desenvolveram estudo da influência da incorporação de argila organofílica em PP com excelentes resultados em valores de módulo e deformação na ruptura em valores de até 3:1. MIRANDA et al. (2002), estudaram compostos utilizando polipropileno (virgem), talco e a sílica como cargas minerais particuladas. Os resultados apontam para um processo de nucleação promovida pelas cargas para com o PP. neste mesmo contexto SONIA et al. (2000), modificação química do polipropileno (PP) com viniltriétoxissilano (VTES) onde os resultados apontaram para melhoria do comportamento térmico dos constituintes das misturas e aumentando a tensão de ruptura que incide nos sistemas. Nota-se que a modificação do PP é algo promissor e apresenta resultados em diferentes linhas de pesquisa.

A enxertia de cadeias longas e ramificações neste polímero confere melhorias na sua viscosidade extensional, no estado fundido, resultando no polipropileno com alta resistência do fundido (HMSPP) (OTAGURO et al. 2004). OLIVEIRA (2010), obteve melhorias nas propriedades de nanocompósito de PP e argila obtendo maiores índices de fluidez e viscosidade com o aumento do argilomineral. Já FERMINO (2011), estudou o comportamento do nanocompósito e argila bentonítica com melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e químicas.

Com o passar do tempo, cientistas desenvolveram métodos para preparar o HMSPP, como o processamento por extrusão reativa, reticulação por radiação ionizante, reticulação por peróxido. Infelizmente estes métodos possuem algumas desvantagens. Por exemplo, o processamento prejudica as propriedades do PP, especialmente em altas temperaturas. Reticulação por radiação por feixe de elétrons é muito limitada devido à espessura do material. A reticulação por peróxido induz uma série de degradações nas cadeias do PP (CHEN et al. 2002).

Como consequência, diferentes métodos foram desenvolvidos para modificar o polipropileno adicionando ramificações de cadeias longas nas cadeias principais do PP. O grupo de polímeros do IPEN desenvolveu um método para produção do HMSPP baseando-se na radiação gama, em uma taxa de dose de 5 – 20 kGy, utilizando uma atmosfera de acetileno (YOSHIGA et al. 2009).

## 2.2 Nanocompósito Polimérico

Os materiais nanocompósitos têm atraído grande interesse na pesquisa por um melhor desempenho de materiais com melhores propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e de barreira. Usando plásticos como matrizes esta tecnologia é muito mais vantajosa devido a capacidade de aumentar as propriedades mecânicas pela incorporação de nanocargas com quantidades muito abaixo de 10%, visto que as demais cargas normalmente são requeridas em 20% em massa, como nas cargas convencionais como carbonato de cálcio, talco e fibra de vidro (GUTIÉRREZ et al. 2010).

Existem diversas formas de se introduzir nanocargas em uma matriz polimérica. Os procedimentos são:

- a) Intercalação no estado fundido – ou processamento – as nanocargas e a matriz polimérica são simultaneamente processadas através de uma extrusora, máquina injetora ou outra máquina de processamento. Os grãos do polímero e a carga são pressionados juntos para utilizar a força da máquina de processamento e vão auxiliar na exfoliação e na intercalação;
- b) Polimerização in-situ – a carga é adicionada diretamente ao monômero líquido durante o estágio de polimerização;
- c) Método da solução – as cargas são adicionadas na solução polimérica utilizando solvente como tolueno, clorofórmio e acetonitrila para integrar o polímero nas moléculas da carga.

De uma perspectiva industrial, a preparação de nanocompósitos pelo processamento no estado fundido, utilizando máquinas para plásticos convencionais é a melhor solução a ser escolhida, especialmente com resinas “*commodities*” como o PP, que possui grande interesse para a indústria de embalagem e automotiva (LLAMAZARES et al. 2011).

É interessante destacar que em compósitos poliméricos convencionais normalmente envolvem uma alta quantidade de reforços inorgânicos, mais que 20% em massa, para se obter as propriedades mecânicas desejadas. A processabilidade do material com elevado teor de aditivo inorgânico torna-se mais difícil, levando a alto nível do torque do equipamento de mistura, maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico, e maior desgaste do equipamento (SOUZA; PESSAN; RODOLFO JÚNIOR, 2006)

Desta forma a alternativa de trabalho é utilizar uma nanoargila como reforço no polímero utilizando diferentes cargas até 10% em massa afim de diminuir o desgaste do equipamento para poder utilizar uma velocidade mais alta e facilitar na dispersão da argila e também fazer o uso de um alimentador automático para evitar que a mistura do nanocompósito fique muito tempo no funil de alimentação e também para que o tempo de residência do material dentro da extrusora seja o menor possível (ESTEVENS, 1995).

PEIXOTO (2012), em seu estudo preparou compósitos a base de metacrilato de metila (MMA) e argilas montmorilonitas (MMTs) organofílicas e da MMT onde investigou a influência dos sais inorgânicos sulfato de bário, dióxido de zircônio e hidroxiapatita em processo *in situ*. Os resultados não demonstraram alterações na polimerização, porém os resultados se mostraram promissores com as argilas estudadas. MORAES et al. (2014), proporam a síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno (PS) e hidroxinitrato de zinco modificado com dodecil-sulfato de sódio. Os ensaios iniciais levam a uma estabilidade térmica com 1% de agente modificante quando comparado com o poliestireno. Neste mesmo sentido SILVA (2012), estudou a incorporação de argila montmorilonita organofílica na preparação de filmes de nanocompósitos de matriz de PS o que propiciou a redução do grau de cristalinidade de 58,3% do copolímero puro para 53,7% para o nanocompósito com 2% de nano argila.

Devido às interações entre as nanopartículas inorgânicas e os polímeros serem desfavoráveis, é necessário a introdução de uma pequena quantidade de grupos polares na cadeia do polímero antes da mistura com silicatos para atingir a dispersão na escala nanométrica (KIM, 2004). Polímeros grafitizados com grupos polares têm sido altamente utilizados para promover a dispersão dos silicatos como a em matrizes apolares como o polipropileno (OSMAN; RUPP; SUTER, 2005; TORO et al. 2007).

### **2.3 Carbonato de cálcio de cascas de ovos**

A casca do ovo de galinha é um compósito natural com relevância emergente. Milhões de quilos de cascas de ovos de galinha produzidas anualmente nos EUA representam um sério desafio para o meio ambiente.

A necessidade de polímeros de base biológica como substitutos para plásticos recalcitrantes de origem petrolífera está sempre crescendo, devido ao aumento da demanda globalmente. Nanopartículas de casca de ovos preparadas usando atrito mecânico (JIA, 2009).

Aditivos minerais, como o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), vêm ganhando espaço nos últimos anos no estudo dos materiais compósitos, como materiais que, adicionados ao polímero, fazem com que haja a possibilidade de obtenção de propriedades otimizadas. Para PATTON (1972), o carbonato de cálcio é a mais importante e abundante das rochas sedimentares que se utiliza comercialmente nos dias de hoje. Além disso, o carbonato de cálcio é, inquestionavelmente, a carga mineral mais usada. Existem boas razões para tal popularidade, sejam, a sua ampla disponibilidade, a combinação de vários depósitos desse material, a facilidade de processamento para tamanhos específicos de partículas, a compatibilidade com uma ampla gama de tipos de polímeros e sua adequação para uma ampla gama de aplicações.

O  $\text{CaCO}_3$  possui características alcalinas (é um sal com características básicas e possui pH alto quando em solução aquosa). A tecnologia de produção do carbonato de cálcio precipitado contribui sobremaneira para o aumento de sua aplicabilidade em diversos segmentos da indústria. Seu processo permite um total controle de todas as propriedades físicas do carbonato de cálcio, melhorando ainda as características químicas finais do produto, como por exemplo, diminuição dos percentuais de metais pesados, alumínio, ferro e demais elementos químicos, fazendo com que o carbonato de cálcio possa ser muito utilizado pelas indústrias alimentícias, farmacêutica, química e de cosméticos.

Tais propriedades físicas determinam a possibilidade de uso do carbonato de cálcio como carga para os materiais plásticos, diminuindo o custo e melhorando propriedades, como resistência térmica e impacto, atendendo, também, às exigências dos órgãos do meio ambiente, que proíbem o uso de materiais pesados para fabricação e incorporação de polímeros. Entre os principais polímeros que recebem sua incorporação estão o polipropileno, poliamida e PVC, entre outros. Outras propriedades do carbonato de cálcio que podem ser destacadas são a baixa absorção de plastificantes e boa resistência à decomposição térmica durante o processo.

FERREIRA e NUNES, (2009) lembram que o carbonato de cálcio pode ser aplicado na produção de plásticos, borracha, tintas, vidros, papéis adesivos, produto para cor, medicamentos, creme dentais, correção da acidez em tratamento de água e solos para plantio, produção de aços e metais não ferrosos, revestimentos de eletrodos para solda, dentre outras.

Segundo CARVALHO (2007) é muito comum a redução na resistência mecânica do polímero com a introdução de particulados inorgânicos rígidos em matrizes poliméricas, o que leva à produção de compósitos com propriedades mecânicas mais pobres que o polímero

puro. Isso pode ser frequentemente observado quando particulados como o carbonato de cálcio e talco, por exemplo, são incorporados em polímeros como o polipropileno.

PATIL, (2009) estudaram a preparação e caracterização de nanocompósitos de carbonato de cálcio junto com PVC, fundido através de intercalação. O carbonato de cálcio foi sintetizado na técnica de deposição *in situ* e seu nano tamanho (35-60 nm) foi confirmado pela microscopia eletrônica de transmissão (MET). Compósitos de carregamento de  $\text{CaCO}_3$  (micro e nano) em matriz de poli (cloreto de vinila) (PVC) foram preparadas com diferentes cargas de enchimento (0-5% em peso) pela intercalação por fusão. A resistência à tração de ambos os micros e nano compósitos diminuiu com o aumento do teor de  $\text{CaCO}_3$ . O armazenamento do módulo de ambos compósitos se mostrou ligeiramente maior do que a do PVC puro. A temperatura de transição do vítrea de ambos os compósitos também foi ligeiramente superior que o PVC puro. Além disso, a temperatura inicial de degradação de compósitos PVC/nano $\text{CaCO}_3$  foi ligeiramente superior em relação a dos microcompósitos e PVC puro. Assim, o estudo mostrou que existe uma pobre interação e dispersão entre o PVC e o enchimento nano- $\text{CaCO}_3$ . Para conseguir uma boa dispersão, cargas podem ser preparadas como (líquidos de alta viscosidade), para o qual são necessárias específicas formulações de PVC.

## 2.4 Nanopartículas de prata (AgNPs)

A prata é um elemento que vem sendo usado pela humanidade a milhares de anos e por diferentes civilizações, já suas nanopartículas assim como de outros elementos passaram a ser utilizadas na indústria moderna com aplicações na indústria de química fina, energética, eletrônica e na medicina.

No que se refere as suas aplicações na área médica prata tem sua importância e relevância com suas propriedades antimicrobianas com mais de 650 organismos patogênicos com ação direta no combate (FUNDACENTRO, 2018).

Por definição as nanopartículas de prata (AgNP) têm motivado principalmente por suas interessantes propriedades ópticas e antimicrobianas além de seu largo espectro de aplicações na indústria produção (DURAN, et al., 2019). As propriedades óticas de nanopartículas de prata, como também de metais como cobre e ouro, são devido à presença de elétrons livres na banda de condução. A ressonância de *plasmon* de superfície tem como característica um comprimento de onda de ressonância que depende do tamanho e da forma da partícula, bem como da constante dielétrica do meio. Propriedades antimicrobiana da prata

e de seus compostos, vem sendo utilizada na aplicação medicinal desde o século XIX. Desde então seu enorme potencial para o tratamento medicinal foi descoberto e a prata teve diversas utilizações.

A maior parte destas aplicações é de prata impregnada em filtros de água, algicidas, e aditivos antimicrobianos que não alegam conter nanopartículas. Muitas normas de saúde humana a partir de 1930 para a prata são baseadas na análise de ocorrência de argila (coloração azulada da pele) e incluem estudos que consideram os materiais com nanop prata (NOWACK, 2011). Uso de nanopartículas de prata como agente antibacteriano tem sido muito pesquisado e sua atividade pode ser aplicada na medicina para reduzir infecções, bem como prevenir colonização bacteriana em superfícies de prótese, cateteres, materiais odontológicos e, na indústria de alimentos, em superfícies de aço inoxidável (DALLAS et al., 2011). BECHTOLD (2011), desenvolveu aplicação biocida para tinta poliuretânica hidrossolúvel. ZACAN (2018), propôs em seu estudo sobre terapia fotodinâmica com aplicação de nanopartículas de prata no controle de *X campestris pv. M* sementes de canola contaminadas.

Na síntese das nanopartículas de prata, deve-se dar ênfase no controle do tamanho das partículas, pois o efeito bactericida é influenciado pelas dimensões da partícula, tendo as menores partículas os melhores efeitos (SHAHVERDI et al., 2007).

Diversos métodos para sintetizar AgNPs são relatados na literatura recente. Apesar de cada método possuir características específicas, o método químico, de uma maneira geral, envolve a redução de um sal metálico apropriado na presença de estabilizantes, que podem ser polímeros ou surfactantes. Esses estabilizantes, também chamados de passivantes, tem a finalidade de estabilizar cineticamente essas partículas metálicas, formando uma camada que impede seu crescimento e coalescência por um período de tempo determinado, podendo ainda funcionalizá-las. MELO JUNIOR (2012), desenvolveram as nanopartículas pela redução de nitrato de prata e ácido tetracloroaúrico com boro-hidreto de sódio e citrato de sódio em meio aquoso (ALMEIDA et al, 2015).

No método biológico ou biogênico, são utilizados microrganismos capazes de reduzir os íons  $Ag^+$  dentre estes estão os fungos, bactérias e também algas. Este método vem ganhando muita atenção, tendo em vista aspectos econômicos e ambientais apesar de dificuldades em escalonamento e rendimento no processo de produção (DURAN, et al., 2019). DUBEY e BHADAURIA (2009), obtiveram uma biossíntese de nanopartículas pela redução de uma solução aquosa de  $Ag^+$  com extrato metanólico de folhas de *Eucalyptus*

*hybrid* neste mesmo caminho GUIMARÃES e MORAI (2014), trazem importantes contribuições com a produção de nanopartículas usando folha de gergelim como complexante. Já o método físico consiste em reduzir os íons  $\text{Ag}^+$ , usando radiação eletromagnética.

Neste último, a solução aquosa é exposta à radiação ( $\gamma$  ou UV), gerando elétrons hidratados, radicais primários e moléculas de hidrogênio e peróxido de hidrogênio (ANDRADE, 2015). LIMA (2013), desenvolveu síntese utilizando sistema *magnetron sputtering* baseado em agregação gasosa para deposição de nanopartículas.

## 2.5 Ação Biocida das nanopartículas de prata (AgNPs) nas bactérias

A prata exibe uma forte toxicidade para uma ampla gama de 116 microrganismos (LIAU et al., 1997). Por esse motivo, os compostos à base de prata têm sido amplamente utilizados em muitas aplicações bactericidas (GUPTA et al., 1998; NOMIYA et al., 2004).

Vários sais de prata e seus derivados são empregados comercialmente como agentes antimicrobianos. O efeito bactericida dos íons de prata nos microrganismos é muito bem conhecido; no entanto, o mecanismo bactericida é apenas parcialmente entendido. Propuseram que a prata iônica interage fortemente com grupos tiol de enzimas vitais e as inativam (GUPTA et al., 1998).

Evidências experimentais sugerem que o DNA perde sua capacidade de replicação quando as bactérias são tratadas com íons de prata. Outros estudos mostraram evidências de alterações estruturais na membrana celular, bem como a formação de pequenos grânulos densos de elétrons formados por prata e enxofre (FENG et al., 2000).

Demonstrou-se que os íons prata são úteis e eficazes em aplicações bactericidas, mas devido às propriedades únicas das nanopartículas, a nanotecnologia apresenta uma alternativa razoável para o desenvolvimento de novos bactericidas. As partículas de metal na faixa de tamanho dos nanômetros exibem propriedades físicas diferentes do íon e do material a granel. Isso os faz exibir propriedades notáveis, como o aumento da atividade catalítica devido a morfologias com facetas altamente ativas (YACAMAN et al., 2001, SOMORJAI, 2004). Para estudar o mecanismo pelo qual as nanopartículas de prata interagem com essas bactérias podem-se aplicar várias técnicas de microscopia eletrônica (SINGH et al., 2008).

As nanopartículas de prata já foram testadas em vários campos da ciência biológica, administração de medicamentos, tratamento de água e um composto antibacteriano contra bactérias Gram (+) e Gram (-) por vários pesquisadores. A maioria das bactérias ainda desenvolveu resistência aos antibióticos e, nessa visão, no futuro é necessário desenvolver um

substituto para os antibióticos. As nanopartículas de prata são atraentes, pois não são tóxicas para o corpo humano em baixa concentração e possuem natureza antibacteriana de amplo espectro. Nanopartículas de prata inibem o crescimento de bactéria em concentração mais baixa do que antibióticos e, até o momento, nenhum efeito colateral foi relatado (THEIVASANTHI; ALAGAR, 2011).

O mecanismo de atuação da prata é conhecido até certo ponto. O  $\text{Ag}^+$  inibe a captação e troca de fosfato em *Escherichia coli* causando excesso de fosfato acumulado, bem como de manitol, succinato, glutamina e prolina. Além disso, DIBROV et al. (2011), demonstraram que  $\text{Ag}^+$  possuía a capacidade de colapsar a força motriz de prótons do *Vibrio cholera*. Considerando a importância crucial bem documentada do gradiente de prótons transmembranar no metabolismo microbiano geral, parece inevitável que a eliminação da força motriz do próton deva resultar em morte celular. Além disso, o  $\text{Ag}^+$  também forma complexos com bases contidas no DNA e é um potente inibidor de DNAases fúngicas. O  $\text{Ag}^+$  pode levar à inativação enzimática por meio da formação de complexos de prata com doadores de elétrons contendo enxofre, oxigênio ou nitrogênio (tióis, carboxilatos, fosfatos, hidroxil, aminas) (AHEARN et al., 1995).  $\text{Ag}^+$  pode deslocar cátions metálicos nativos de seus locais de ligação habituais em enzimas (LI et al., 2010).

OLIANI et al. (2017) estudou sobre o efeito biocida de filmes de nanocompósitos poliméricos de polipropileno irradiado por radiação gama (PP) e nanopartículas de prata. O polipropileno modificado obtido a partir de polipropileno isotático na forma de grânulos por irradiação com raios gama na presença de acetileno. Foram testados a formação de colônias para *P. aeruginosa* e *S. aureus*. O material da superfície do disco não mostrou crescimento de nenhuma colônia, indicando que o filme com prata mostrou 100% de atividade biocida. Mesmo matrizes altamente não polares, como polietileno ou polipropileno, permitem a difusão de moléculas de água e a interface de partículas de polímero pode aumentar ainda mais a difusão de água através de orifícios ou defeitos em microescala. Os autores relataram que o teste de proliferação mostrou atividade bactericida de contato. Portanto, pode-se propor que os compósitos de PP-AgNPs atuam como material antimicrobiano ativo por contato sem liberação detectável de biocida.

KUMAR et al. (2005) investigaram aditivos antimicrobianos à base de prata em poliamida para liberação de íons de prata ( $\text{Ag}^+$ ) em meio aquoso. Os compósitos liberam  $\text{Ag}^+$  em níveis altos de concentração que garantiram a eficácia antimicrobiana e provaram ser ativos contra os microrganismos. Os autores concluíram que a eficiência de liberação de íons de prata depende do tipo utilizado no composto final. Eles concluíram que a combinação de

prata em polímeros pode constituir biomateriais antimicrobianos eficazes para uma variedade de aplicações promissoras.

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 antibacteriana.

### **3 Materiais e Métodos**

#### **3.1 Tipo de Pesquisa**

A pesquisa a ser aplicada é de carácter exploratório/qualitativo, consistindo em pesquisa bibliográfica realizada por meio de livros, artigos acadêmicos, periódicos e sites especializados onde procura-se colacionar importantes considerações sobre o tema escolhido, de acordo com as orientações de GOODE e HATT (1996, p. 172-180).

A análise quantitativa será tratada no tocante aos experimentos a serem realizados no que diz respeito ao estudo do Polipropileno de Alta Resistência do fundido irradiado com carbonato de cálcio e incorporado com nanopartículas de prata.

#### **3.2 Método de Abordagem**

Segundo MARCONI e LAKATOS (2006, p. 223), método de abordagem é o conjunto de procedimentos utilizados na investigação de fenômenos ou no caminho para chegar-se à verdade, impondo uma ordem aos diferentes processos necessários para atingir o resultado desejado. O trabalho em questão traz uma abordagem hipotético-dedutivo.

#### **3.3 Métodos de Procedimentos**

De acordo com MARCONI e LAKATOS (2006, p. 223), os métodos de procedimentos “são as atividades práticas necessárias para a aquisição dos dados com os quais se desenvolverão os raciocínios (previsto nos objetivos específicos) que resultarão em cada parte do trabalho.”

O método a ser utilizado no trabalho será o estudo de caso, no qual “... implantado a partir da análise de uma realidade segmentada, onde os procedimentos de coleta basearam-se em levantamento dos dados e informações” (MARCONI; LAKATOS, p. 24).

#### **3.4 Técnicas de Pesquisa**

Segundo MARCONI e LAKATOS (2006, p. 225), “a pesquisa é uma atividade voltada para a solução de problemas, através do emprego de processos científicos e das técnicas que

são: entrevistas, questionários, observação, medidas e estimativas, testes, histórias de vida e formulários”.

No trabalho através de experimentos e com embasamento bibliográfico serão analisados dados coletados a fim de explicar os processos e concluir a cerca das melhores formas de trabalho e na proposição de melhorias.

### **3.5 Materiais**

#### **3.5.1 Reagentes**

- Amostras em grãos de iPP (polipropileno isotático) com MFI = 1,5 dg min<sup>-1</sup>, ASTM D 1238-04, tipo H 603 da Braskem;
- Gás acetileno 99,8% da White Martins;
- Cascas de ovos brancos de descarte residencial;
- Nitrato de prata da Sigma-Aldrich;
- Água destilada.

#### **3.5.2 Equipamentos**

- Estufa (Nova Técnica NT513);
- Agitador magnético e placa de aquecimento (IKA, RH-KT/C);
- Dosímetro marca Harvell Red Perspex 4034;
- *TA Instruments* MODELO Q20;
- Mettler-Toledo – TGA/SDTA;
- Espectroscopia de Energia Dispersiva Equipamento Table Top marca Hitachi;
- Extrusora de rosca dupla Thermo Haake Polymer Lab PTW25D;
- Extrusora Monorosca - Thermo Haake Polymer Rheomex 332 p, de porte pequeno;
- Difratorômetro de raios X Rigaku Mine Flex II;
- Espectroscopia de absorção no infravermelho.

### 3.6 Métodos

#### 3.6.1 HMSPP

Para obter o HMSPP por irradiação de iPP, a amostra de *pellets* isotáticos de polipropileno (H603 - Braskem) foi colocada em recipiente plástico e irradiada por radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera de acetileno para obter o HMSPP com dose de 12,5 kGy e taxa de dose de  $5 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ . O processamento por fusão do HMSPP foi feito em uma extrusora monorosca - Thermo Haake Polymer, na faixa de temperatura de 160–210 °C.

#### 3.6.2 Extração de Carbonato de Cálcio de Cascas de Ovo

As cascas dos ovos foram fervidas em água destilada por 4 horas e secas a 50°C até peso constante. As cascas dos ovos foram trituradas mecanicamente usando moagem por 8 horas, figura 1. A amostra foi lavada com água destilada (três vezes) e (uma vez) com álcool e centrifugada posteriormente.

Figura 1 - Extração de Carbonato de Cálcio



Fonte: Próprio Autor, 2019.

O sobrenadante foi descartado e o sedimento de carbonato de cálcio foi seco a 60°C.

### 3.6.3 Síntese de nanopartículas de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$

O pó da casca de ovo foi colocado para reagir com o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) em concentrações de 1/1 junto com etilenoglicol, e foi moída por 8 horas em moinho de bolas quatro vezes. A amostra foi lavada posteriormente com água destilada três vezes para remover o excedente químico e centrifugada e seca em um dessecador, conforme Figura 2.

Figura 2 - Nanopartículas de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$

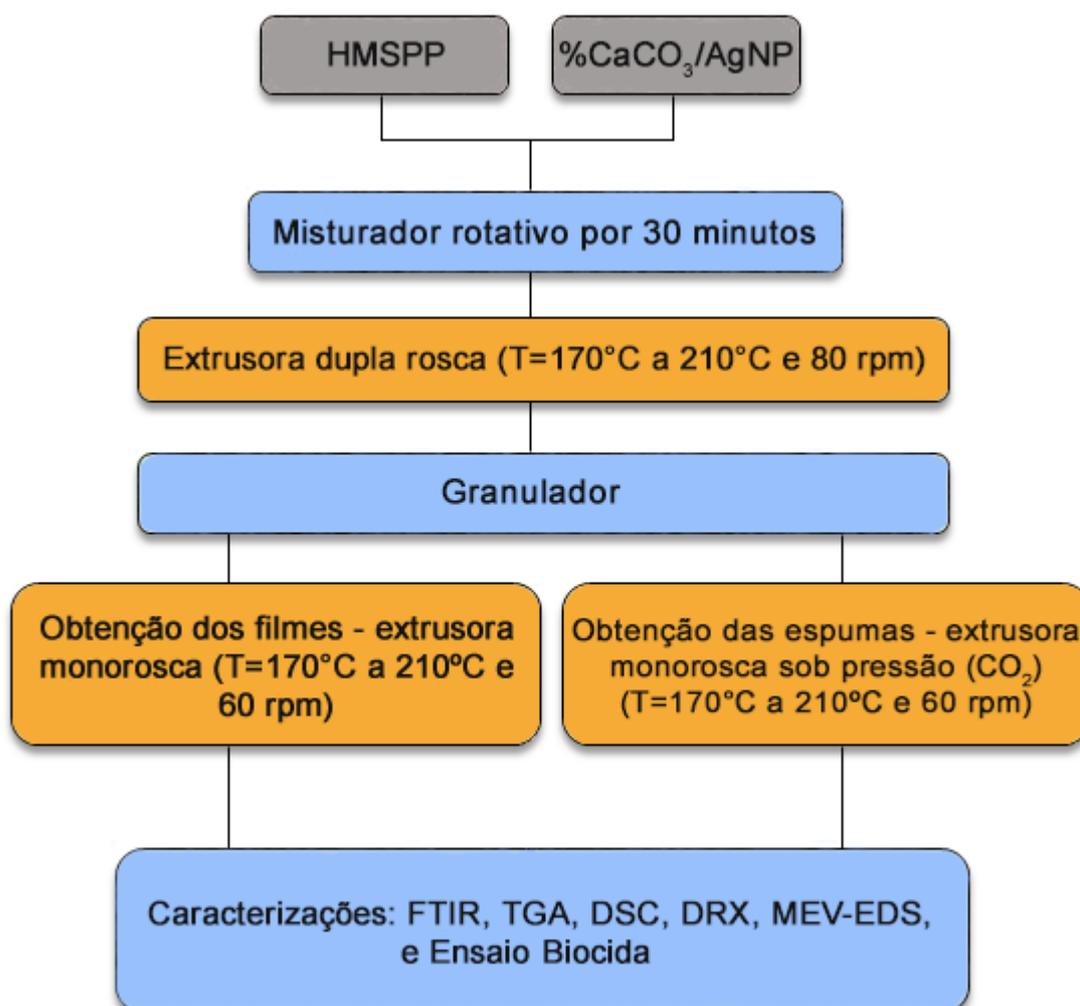


Fonte: Próprio Autor, 2019.

### 3.6.4 Síntese HMSPP $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$

As amostras foram homogeneizadas em uma extrusora de parafuso duplo (Thermo Haake Polymer Lab). As temperaturas utilizadas foram de 170 a 200°C, com velocidade variando de 30 a 60 rpm, e posteriormente o material foi granulado.

As amostras granuladas (*pellets*) foram processadas em uma extrusora monorrosca balão Haake, modelo Rheomex PTW 16/25, com perfil de temperatura de 180/185/190/195/200 e 210°C e uma velocidade de 60 rpm para desenvolver os filmes. Assim as amostras espumadas foram submetidas à extrusão sob pressão, pelo método físico de expansão, empregando o  $\text{CO}_2$  como agente de expansão, a 10 bar na mesma extrusora. A Figura 3 mostra um fluxograma para melhor visualização dos processos para o preparo dos nanocompósitos e a obtenção dos filmes e espumas.

Figura 3 - Fluxograma dos processos de preparação e caracterização do nanocompósito CaCO<sub>3</sub>/AgNP

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Os filamentos extrudados foram resfriados em um sistema de resfriamento com água e sua granulação foi feita em processo contínuo em picotador automático acoplado na linha de extrusão, modelo Primotécnica W-702-3. Nas Figuras 4, 5 e 6 são mostrados os processos de obtenção das amostras.

Figura 4 - Extrusora de parafuso duplo, Thermo Haake Polymer Lab



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 5 - Granuladora Primotécnica



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 6 – Grânulos finais - *pellets* do nanocompósito de Polipropileno com  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$



Fonte: Próprio Autor, 2019.

O material extrudado na forma de grânulos foi dividido e misturado com diferentes concentrações em peso de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNPs}$ , Quadro 1.

Quadro 1 - Formulações dos nanocompósitos

<b>Amostra</b>	<b>Identificação</b>
HMSPP	HMSPP puro
HMSPP pellet 0,1%	HMSPP com 0,1% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ em pellets
HMSPP pellet 0,3%	HMSPP com 0,3% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ em pellets
HMSPP Filme 0,1%	HMSPP com 0,1% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ em filmes
HMSPP Filme 0,3%	HMSPP com 0,3% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ em filmes
HMSPP 30kGy	HMSPP puro em filmes irradiados a 30 kGy
HMSPP 50kGy	HMSPP puro em filmes irradiados a 30 kGy
HMSPP Filme 0,1% 30kGy	HMSPP com 0,1% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ em filmes irradiados a uma dose de 30kGy
HMSPP Filme 0,3% 30kGy	HMSPP com 0,3% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ em filmes irradiados a uma dose de 30kGy
HMSPP Filme 0,1% 50kGy	HMSPP com 0,1% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ em filmes irradiados a uma dose de 50kGy
HMSPP Filme 0,3% 50kGy	HMSPP com 0,1% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ em filmes irradiados a uma dose de 50kGy
HMSPP Espuma 0,1%	HMSPP com 0,1% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ espumado
HMSPP Espuma 0,3%	HMSPP com 0,3% de $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ espumado

Fonte: Próprio Autor, 2019.

### 3.6.5 Filme HMSPP/CaCO<sub>3</sub> AgNP e Espumas de HMSPP/CaCO<sub>3</sub> AgNP

As amostras granuladas (*pellets*) foram processadas em uma extrusora monorosca balão Haake, modelo Rheomex 332 p, de porte pequeno, com perfil de temperatura de 170/180/190/200 e 210 °C e uma velocidade de 60 rpm para desenvolver os filmes como mostrados na Figura 7. As espumas foram submetidas a extrusão sob pressão, pelo método físico de expansão, empregando o CO<sub>2</sub> como agente de expansão, à 10 bar na mesma extrusora. A mesma extrusora foi equipada com um parafuso especial para espumagem, taxa L/D 3:1,33 e taxa de compressão x/y 19/33. As amostras granuladas (*pellets*) foram processadas em uma extrusora monorosca balão Haake, modelo Rheomex 332 p, com perfil de temperatura de 180/185/190/195/200 e 210°C com uma velocidade de 60 rpm.

Figura 7 – Filme de HMSPP/CaCO<sub>3</sub> AgNP 0,1% (Fig.7a) e Espumas de HMSPP/CaCO<sub>3</sub> AgNP 0,1% (Fig.7b)



Fonte: Próprio Autor, 2019.

### 3.6.6 Difração de raios X - DRX

As curvas de DRX foram obtidas em um difratômetro de raios X 2 $\theta$  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° com o passo de 0,03° e tempo de aquisição de 1s no aparelho Rigaku Mine Flex II. Foram realizados no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), conforme Figura 8.

Figura 8 – Difratorômetro de Raios X, Rigaku Mine Flex II (DRX)



Fonte: Próprio Autor, 2019.

### 3.6.7 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Os ensaios de DSC foram obtidos em um calorímetro exploratório diferencial fabricante *TA Instruments* MODELO Q20 localizado no laboratório da Escola SENAI Mario Amato em São Bernardo do Campo, SP (Figura 9). Todas as amostras foram pesadas com massa de 5,5mg e foram colocadas em cadinhos de alumínio.

A razão de aquecimento foi de 10°C/min. Teve o mesmo valor em todo ciclo de temperaturas estudadas e o processo foi realizado na presença de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) com 99,9% de pureza, sob fluxo de 50mL.min<sup>-1</sup>. Após o aquecimento as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e analisadas. Este procedimento foi realizado conforme a norma ASTM D3418.

Figura 9 - Calorímetro exploratório diferencial, TA Instrumentos MODELO Q20 (DSC) do SENAI-SP



Fonte: Próprio Autor, 2020.

### 3.6.8 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 600°C com taxa de aquecimento 10°C.min<sup>-1</sup>. As amostras com massa variando de 6 – 12 mg foram colocadas e pesadas em cadinhos de alumina 40 µL e submetidas a programa de aquecimento.

O gás nitrogênio utilizado na análise possui 99,9% 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), conforme Figura 10.

Figura 10 – Equipamento de Análise de Termogravimetria - TGA/SDTA 851, Mettler-Toledo



Fonte: Próprio Autor, 2019.

### 3.6.9 Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS

O espalhamento dinâmico de luz consiste em uma técnica que mede a distribuição do tamanho de pequenas moléculas e partículas em solução líquida. A técnica é considerada de alta precisão e rapidez para medir a distribuição de tamanho de partículas com mesmo tamanho, porém é considerada não tão precisa com diferenças de tamanho muito grandes. Foi utilizado um equipamento Malvern, modelo Zetasizer Nano ZS, localizado no Instituto de Química – USP.

### 3.6.10 Índice de fluidez

O teste foi realizado de acordo com a norma ISO 133-1:2011 *Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics — Part 1: Standard method* - As análises foram feitas em duplicatas e os valores foram determinados no equipamento *Ceast Italy Melt Flow Modular Line*, mostrado na Figura 11. 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.

Figura 11- Equipamento para medir o índice de fluidez - Plastômetro Modular Melt Flow, Ceast



Fonte: Próprio Autor, 2019.

### **3.6.11 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).**

As análises foram feitas de acordo com a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING OF MATERIALS (2013), em espectrofotômetro modelo *Spectrum One* da Perkin Elmer, acoplado com dispositivo universal ATR (“*Sampling Accessory*”), no modo de transmitância com frequência média (MIR) e resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , localizado no laboratório de análises no CTR do IPEN-CNEN/SP.

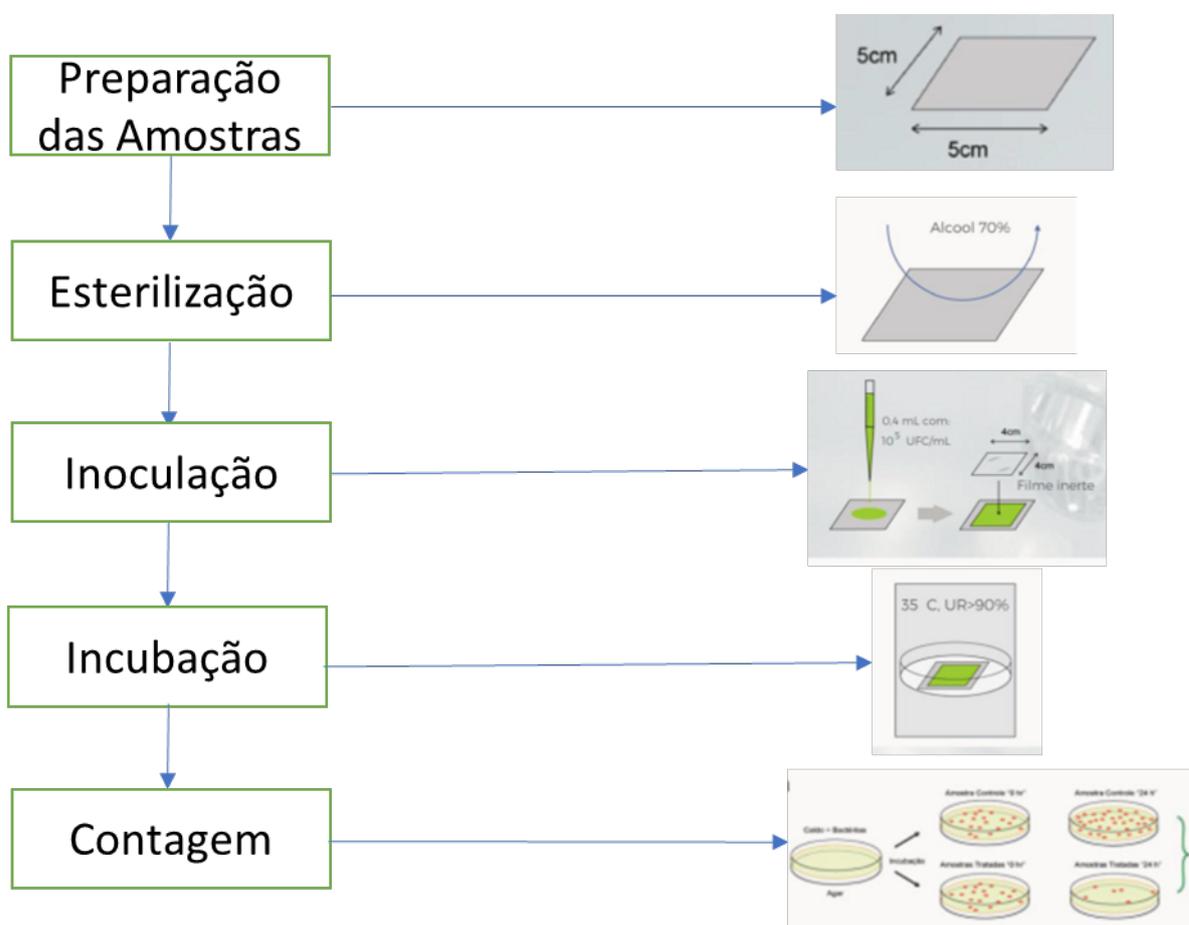
### **3.6.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

As amostras foram recobertas pelo método *sputtering* com ouro para o MEV e com carbono para análise de EDS sendo ambas análises realizadas no equipamento Tabletop Hitachi TM 3000 no Laboratório Multiusuário do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN.

### 3.6.13 Atividade Bactericida da nanopartícula $\text{CaCO}_3\text{AgNP}$

As bactérias utilizadas para este teste foram *P. aeruginosa* (Gram-negativa) (ATCC 25923e) e *S. aureus* (Gram-positiva) (ATCC 6538p). Com um *swab* estéril, os inóculos das bactérias foram semeados em todas as direções na placa de Petri estéril com ágar Mueller – Hinton, após a secagem, as amostras foram colocadas em contato com o ágar e incubadas por 24 h. A metodologia utilizada é demonstrada na Figura 12

Figura 12 – Metodologia utilizada para ensaio bactericida



Fonte: Próprio Autor, 2019.

## 4 Resultados e Discussão

Na sequência deste capítulo, são apresentados os resultados obtidos na pesquisa.

### 4.1 Índice de Fluidiez

Os resultados do índice de fluidez estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Índice de fluidez

Amostras	Variação das amostras (%)	Índice de Fluidiez (g/10 min)	Desvio Padrão
HMSPP	0	3.1	0.01611
HMSPP Pellet 0,1%	0,1% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	3.6	0.01545
HMSPP Pellet 0,3%	0,3% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	4.1	0.01501

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Observa-se, Tabela 1, que o valor do índice de fluidez aumentou com o aumento gradativo de CaCO<sub>3</sub>/AgNPs analisados. No entanto, essa variação foi mais pronunciada na amostra HMSPP Pellet 0,3% de CaCO<sub>3</sub>. Este resultado mostra que, com a adição de CaCO<sub>3</sub>/AgNPs à matriz polimérica, o material de enchimento com maior densidade e diâmetro de partícula resultou em uma mistura com um índice de fluidez mais alto e, portanto, uma viscosidade mais baixa.

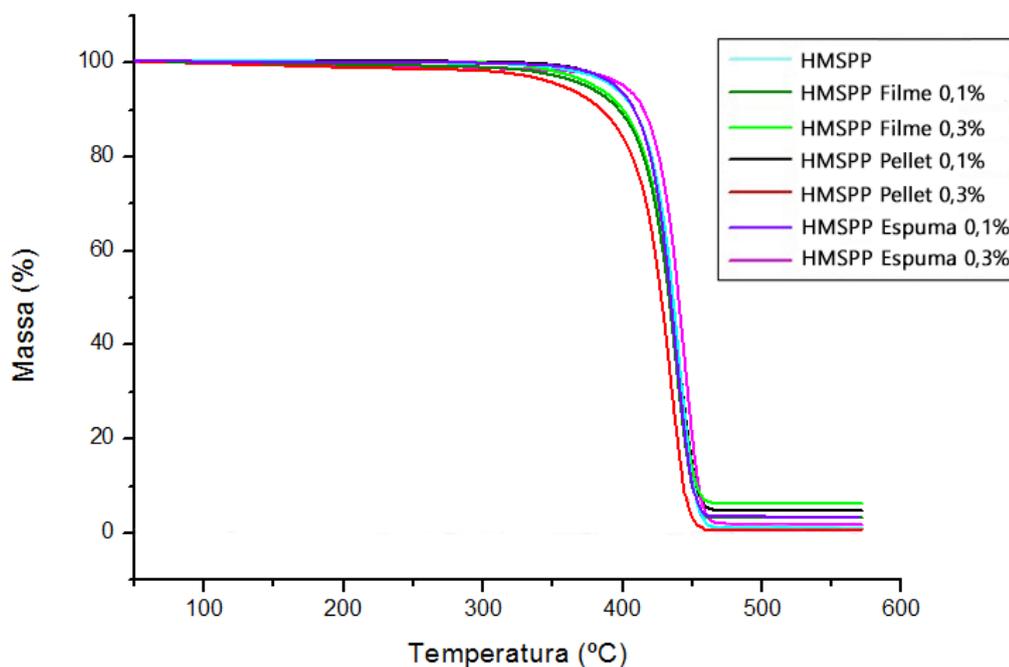
A obtenção destas informações foram importantes para determinar as condições de processamento, visto que a fluidez dos polímeros fundidos depende da velocidade de cisalhamento. De acordo com Komatsu et al (2019), a adição de CaCO<sub>3</sub> com o menor tamanho de partícula tende a diminuir a viscosidade do compósito devido à melhor dispersão do material de enchimento na matriz polimérica.

### 4.2 Análise de Termogravimetria (TGA)

A análise TGA indicou para ambas as amostras de filmes, em diferentes concentrações de Ag<sup>o</sup>, o mesmo perfil de decomposição, não mostrando influência da radiação ou (Ag<sup>o</sup>) na estabilidade térmica dos nanocompósitos.

Nas Figuras 13 e 14 são mostrados os gráficos de TGA das amostras.

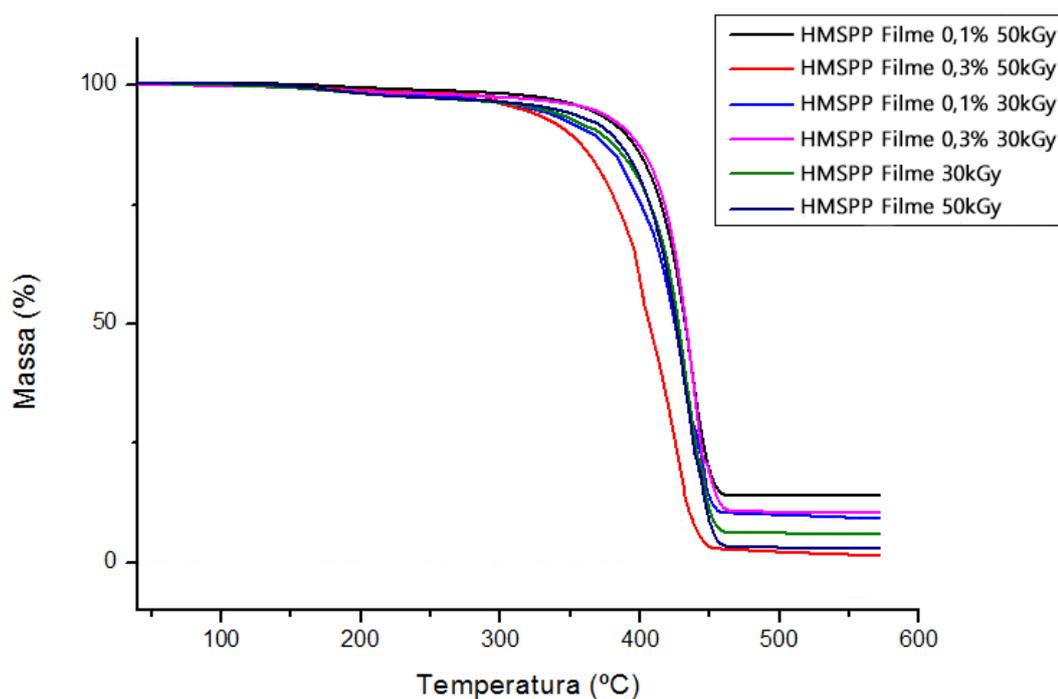
Figura 13 – TGA: amostras não irradiadas



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Na Figura 13 as amostras não irradiadas com diferentes concentrações de prata não apresentaram mudanças significativas nas curvas onde todas apresentam reação ocorrendo em uma única etapa. Ocorre uma diferença da  $T_{onset}$  da amostra HMSPP Espuma 0,3% (419°C), em relação aos outros valores sendo a  $T_{onset}$  da amostra HMSPP Pellet 0,3% igual a 409°C.

Figura 14 – TGA: amostras irradiadas



Fonte: Próprio Autor, 2019.

As amostras irradiadas na Figura 14, mostram nitidamente que houve degradação na amostra HMSPP Filme 0,3% irradiada com 50 kGy com redução na  $T_{onset}$  de 30,3°C. A amostra com concentração de 0,1%  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  e radiação de 30 kGy apresentou redução na  $T_{onset}$  de 13,39°C e na mesma concentração com radiação de 50 kGy a redução na  $T_{onset}$  foi de 3,49°C. Uma redução acima de 5°C já indica degradação da amostra, portanto a amostra HMSPP Filme 0,1% 30 kGy houve degradação diferentemente da amostra HMSPP Filme 0,1% 50 kGy. A amostra HMSPP Filme 0,3% irradiada com 30 kGy, teve uma redução na  $T_{onset}$  de 2,4 °C indicando que não ocorreu degradação nessa amostra. A presença de nanopartículas de prata transportadas por  $\text{CaCO}_3$  de fonte natural de casca de ovo influenciou na estabilidade térmica do material.

O Quadro 2 apresenta os dados referentes à redução de massa residual a partir da  $T_{onset}$ .

Quadro 2 – Valores de temperatura de degradação –  $T_{onset}$  (°C) e de perdas de massa (%) em todas as amostras

<b>TGA</b>		
<b>Amostra</b>	<b>On Set</b>	<b>%</b>
<b>HMSPP</b>	417,04°C	74,59
<b>HMSPP Filme 0,1%</b>	412,64°C	78,58
<b>HMSPP Filme 0,3%</b>	415,95°C	72,03
<b>HMSPP Pellet 0,1%</b>	414,06°C	75,37
<b>HMSPP Pellet 0,3%</b>	409,04°C	70,02
<b>HMSPP Espuma 0,1%</b>	416,27°C	87,06
<b>HMSPP Espuma 0,3%</b>	419,83°C	78,31
<b>Irradiadas</b>		
<b>HMSPP 30kGy</b>	401,34°C	81,09
<b>HMSPP 50kGy</b>	400,00°C	79,35
<b>HMSPP Filme 0,1% 30kGy</b>	399,25°C	70,99
<b>HMSPP Filme 0,1% 50kGy</b>	409,15°C	74,12
<b>HMSPP Filme 0,3% 30kGy</b>	413,55°C	76,66
<b>HMSPP Filme 0,3% 50kGy</b>	385,65°C	83,35

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Os índices de TGA são melhores para todos os materiais em bloco não irradiados, porém quando comparados entre as amostras irradiadas nos percentuais 0; 0,1 e 0,3% tem-se para as amostras com 0 e 0,3% respectivamente maiores perdas de massa alcançando 81% e 78,5%.

Por outro lado, as amostras com 0,1%, apesar de terem uma redução em sua  $T_m$  de 3%, as não irradiadas apresentaram maior estabilidade térmica quando comparada com as demais amostras com perda de massa de 70,99%. De maneira geral os dados corroboram com a literatura com a redução da  $T_{onset}$  (PP virgem, 460 °C) tendo em vista as mudanças na cadeia polimérica, apresentando melhoria na perda de massa (PP virgem, 98,17%) (APALANGYA et al., 2014).

OLIANI et al 2017 em seus termogramas mostraram a decomposição de quatro películas de nanopartículas de prata de polipropileno. O filme de PP sem AgNPs possuía 1,3% de resíduo, uma vez que o filme PP, com 0,5% de AgNPs, foi de 2,9%, seguido pelo filme PP, com 2% de AgNPs, 4,3% e, finalmente, no filme PP 4% de AgNPs, o valor residual obtido foi de 5,3%. Os resultados confirmaram a presença de resíduo de óxido de prata nos filmes.

HASSAN et al (2014), verificaram a estabilidade térmica do polímero puro Bioplast GS 2189 fabricado e nanocompósitos bio-CaCO<sub>3</sub> / Bioplast GS 2189 por TGA. A temperatura de decomposição do puro Bioplast GS 2189 é medida a 342°C. Essa temperatura é atribuída à decomposição do ácido polilático (PLA) no polímero Bioplast GS 2189, enquanto é medida a 349 °C para os nanocompósitos de bio-CaCO<sub>3</sub> / Bioplast GS 2189 carregados com 1% em peso do nanocondutor. As temperaturas mais altas de decomposição entre todas as amostras testadas foram medidas a 358°C para 2% em peso de bio-CaCO<sub>3</sub> / Bioplast GS 2189. Esses resultados mostram que há um aumento significativo nas temperaturas de decomposição do Bioplast GS 2189 nanofásico devido à infusão de nanopartículas de bio-CaCO<sub>3</sub> preparadas em comparação com o polímero puro. A melhor estabilidade térmica do bionanocompósito é atribuída à forte adesão entre o bio-CaCO<sub>3</sub> nanopartículas e polímero termoplástico, que estabiliza o bionanocompósito contra a decomposição térmica.

As temperaturas de decomposição para o puro polímero Bioplast GS 2189 e os nanocompósitos bio-CaCO<sub>3</sub> / Bioplast GS 2189 mostram que é evidente que as temperaturas de 50% de perda de peso dos nanocompósitos de bio-CaCO<sub>3</sub> / Bioplast GS 2189 foram aprimoradas consideravelmente acima da temperatura de 50% de perda de peso do polímero puro Bioplast GS 2189. Eles confirmaram que bio-CaCO<sub>3</sub> / Bioplast GS 2189 nanocompósitos são termicamente mais estáveis em comparação com o puro polímero Bioplast GS 2189 devido à presença de nanopartículas de bio-CaCO<sub>3</sub>.

De acordo com a literatura a presença de íons metálicos pode acelerar o processo de degradação, sendo um catalisador na decomposição da matriz polimérica. Estes íons podem estar presentes como resíduos de catalisadores, resíduos da máquina de processamento, e como no presente trabalho com a nanopartícula (CaCO<sub>3</sub>/AgNP).

Como visto na amostra HMSPP Filme 0,3% 50kGy a nanopartícula aumenta a estabilidade do polímero chega a degradar pela concentração de Ag e dose de 50kGy.

Assim pode-se observar a presença de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  na forma de óxido de prata presentes nos filmes obtidos por extrusão, contudo a prata localizada acelera a degradação. (UTRACKI, 2010)

APALANGYA et al. (2019) produzindo hidroxiapatita e ácido poli (lático) nano-projetados com base em casca de ovo em seus ensaios de TGA mostraram os perfis de análise termogravimétrica (TGA) para as fibras PLA e PLA/EnHA compostas. Geralmente, o aumento da carga de EnHA nas fibras de PLA/EnHA levam a uma melhoria na temperatura de decomposição térmica das fibras de PLA/EnHA em relação às fibras de PLA puras. Os autores relataram que a porcentagem de melhoria na temperatura de decomposição das fibras de PLA/EnHA foi de 1,2%; 5,7% e 1,4% correspondentes ao PLA / 2,5% em peso de EnHA, PLA / 5% em peso de EnHA e PLA / 10% em peso de EnHA, respectivamente, em relação às fibras de PLA não encobertas.

O aumento significativo na temperatura de decomposição das fibras PLA / 5% em peso de EnHA é uma indicação de que essa classe de fibras exibia resistência ao calor superior em relação às outras fibras. O rendimento do carbono aumenta com o aumento da carga do EnHA e, de fato, o rendimento do carbono é razoavelmente relacionado à quantidade de EnHA usada na formulação inicial das fibras. Como a quantidade de carbono está relacionada à diminuição da liberação de gases voláteis ou combustíveis, o aumento da inclusão de hidroxiapatita nas fibras aumenta o potencial das fibras como retardantes de fogo eficazes e reduz a condutividade térmica das fibras.

### 4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O resultado do DSC indicou que a presença de CaCO<sub>3</sub>/AgNP nos filmes não alterou de forma significativa o T<sub>m2</sub> de fusão (155°C HMSPP puro; 155,16°C CaCO<sub>3</sub>/AgNP 0,1%, 151,78 CaCO<sub>3</sub>/AgNP 0,3%) ou a cristalinidade do polímero (44,16; 44,68 e 41,39%) respectivamente, Quadro 3.

Quadro 3 – Valores de temperaturas de fusão Tf (°C), grau de cristalinidade das amostras Xc (%)

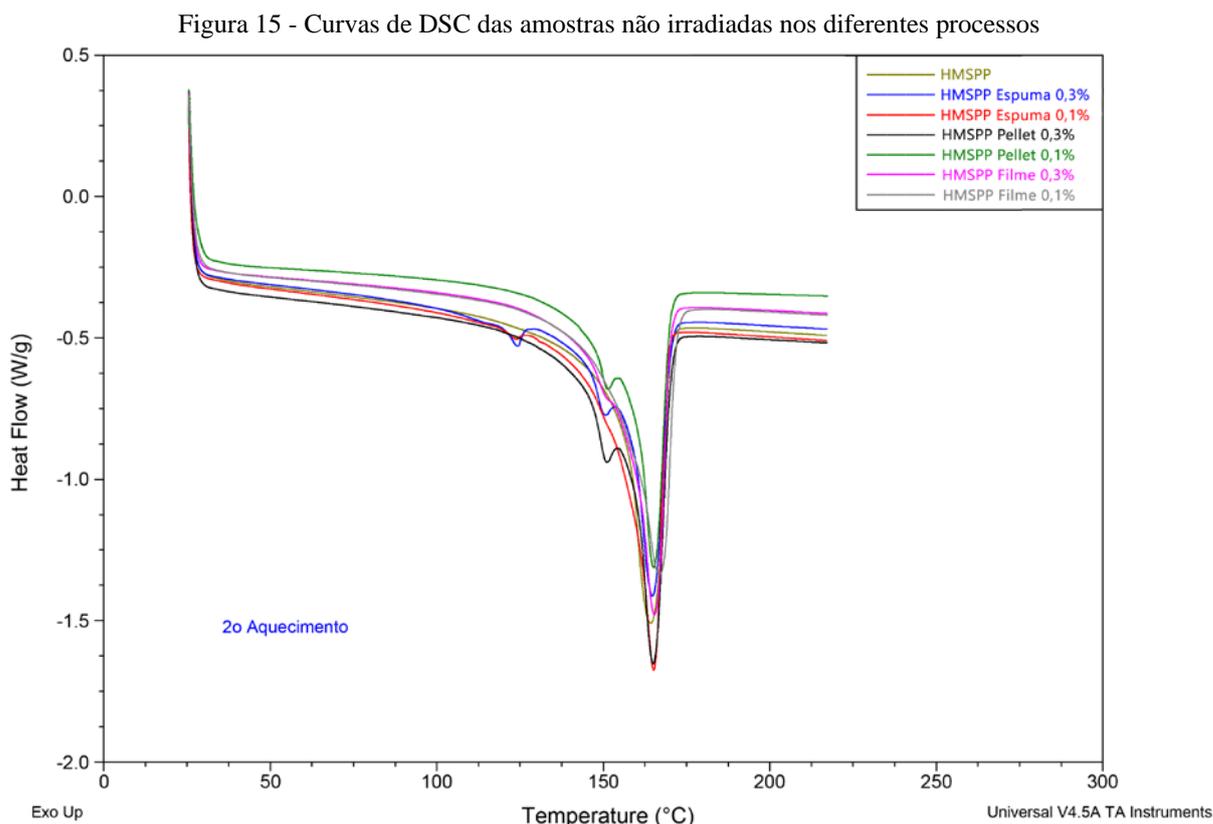
<b>DSC</b>				
Amostra	CaCO <sub>3</sub> /AgNP (%)	Temperatura °C	ΔHf ENERGIA J/g	Cristalinidade (%)
<b>HMSPP</b>	0	155,49	92,29	44,16
<b>HMSPP Filme 0,1%</b>	0,1% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	155,16	93,47	44,68
<b>HMSPP Filme 0,3%</b>	0,3% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	151,78	86,77	41,39
<b>HMSPP Pellet 0,1%</b>	0,1% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	157,48	86,36	41,28
<b>HMSPP Pellet 0,3%</b>	0,3% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	157,52	91,2	43,51
<b>HMSPP Espuma 0,1%</b>	0,1% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	156,3	87,81	41,97
<b>HMSPP Espuma 0,3%</b>	0,3% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	156,89	79,74	38,04
<b>Irradiadas</b>				
<b>HMSPP 30kGy</b>	0	149,6	98,92	47,33
<b>HMSPP 50kGy</b>	0	146,77	89,33	42,74
<b>HMSPP Filme 0,1% 30kGy</b>	0,1% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	151,16	89,84	42,94
<b>HMSPP Filme 0,1% 50kGy</b>	0,1% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	147,29	88,01	42,07
<b>HMSPP Filme 0,3% 30kGy</b>	0,3% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	150,46	98	46,75
<b>HMSPP Filme 0,3% 50kGy</b>	0,3% CaCO <sub>3</sub> /AgNP	147,89	80,87	38,58

Fonte: Próprio Autor, 2019.

No ensaio de DSC foi possível observar reação característica endotérmica caracterizada pelo ponto de fusão para ambas amostras. Para as amostras não irradiadas apenas uma pequena variação do comportamento do grupo da amostra HMSPP Espuma 0,3%, onde temos uma redução na energia envolvida e cristalinidade respectivamente, ΔH (J/g) 79,74 e 38,04%.

As amostras irradiadas sofreram redução de todos os parâmetros ensaiados onde observamos uma variação maior no composto HMSPP Filme 0,3% 50 kGy com reduções de ΔH (J/g) 80,87 e 38,58% nos parâmetros estudados. Em relação a literatura, tomando como base o HMSPP, a cristalinidade decresce, ocorre a nucleação da fase beta, mas a radiação forma cristas defeituosas que não conseguem se cristalizar e por isso a cristalinidade total decresce na média.

A carga nano de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  na matriz polimérica inicia a formação de um segundo pico endotérmico como pode ser visto na Figura 15, que é correspondente à fase  $\beta$ , ligado a efeitos de nucleação. A adição de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ , em geral, não altera a cristalinidade (FERMINO, 2013). Além disso, a temperatura de cristalização do PP é aumentada em aproximadamente  $10^\circ\text{C}$ , quando  $\text{CaCO}_3$  é adicionado ao PP (CHEN et al., 2002).



Fonte: Próprio Autor, 2019.

A formação do segundo pico endotérmico é mais evidente nas amostras com 0,3% (HMSPP Pellet 0,3% e HMSPP Espuma 0,3%) de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ , como efeito da fase  $\beta$ . A fusão antecipada é efeito da formação de pequenas cadeias causadas pela cisão de cadeias, estas por sua vez se fundem a uma temperatura mais baixa e se cristalizam com maior facilidade, podendo ocasionar no aumento da cristalinidade.

Entretanto, nossos resultados mostram que é alcançado um aumento na cristalinidade, o que implica que as nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  são um agente nucleante muito eficaz. KHARE et al. (1996) mostraram que a incorporação de  $\text{CaCO}_3$  com um tamanho de partícula com cerca de  $6\ \mu\text{m}$  chegou a reduzir consideravelmente a cristalização no meio tempo, além de influenciar no tamanho final de esferulito, que também diminuiu consideravelmente.

Eles também descobriram que o tamanho das esferulitos diminuiu em função da quantidade de  $\text{CaCO}_3$ , até que o conteúdo de  $\text{CaCO}_3$  atingisse 10–15% em peso. No nosso caso, quando essas nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  são dispersas na matriz HMSPP, como o número dessas nanopartículas é muito pequeno, mesmo no conteúdo de carga de 0,3%, se algumas dessas nanopartículas se tornarem os locais de nucleação, o número de esferulitos aumentará dramaticamente e o tamanho das esferulitos reduzirá significativamente.

HASSAN et al. (2014), em testes de DSC relataram que a presença das nanopartículas de bio- $\text{CaCO}_3$  faz com que a cristalização inicie mais cedo e em temperaturas mais altas. Nas curvas de DSC dos autores, os picos exotérmicos mais amplos dos nanocompósitos bio- $\text{CaCO}_3$  / Bioplast GS 2189 em comparação com o pico exotérmico agudo do polímero puro Bioplast GS 2189 indicam que a cristalização dos bionanocompósitos é mais lenta que a cristalização do polímero pristino. A combinação de um número maior de locais de nucleação e o crescimento limitado de cristais produz cristais com tamanhos de grãos finos, o que levou a um material com propriedades térmicas e mecânicas aprimoradas.

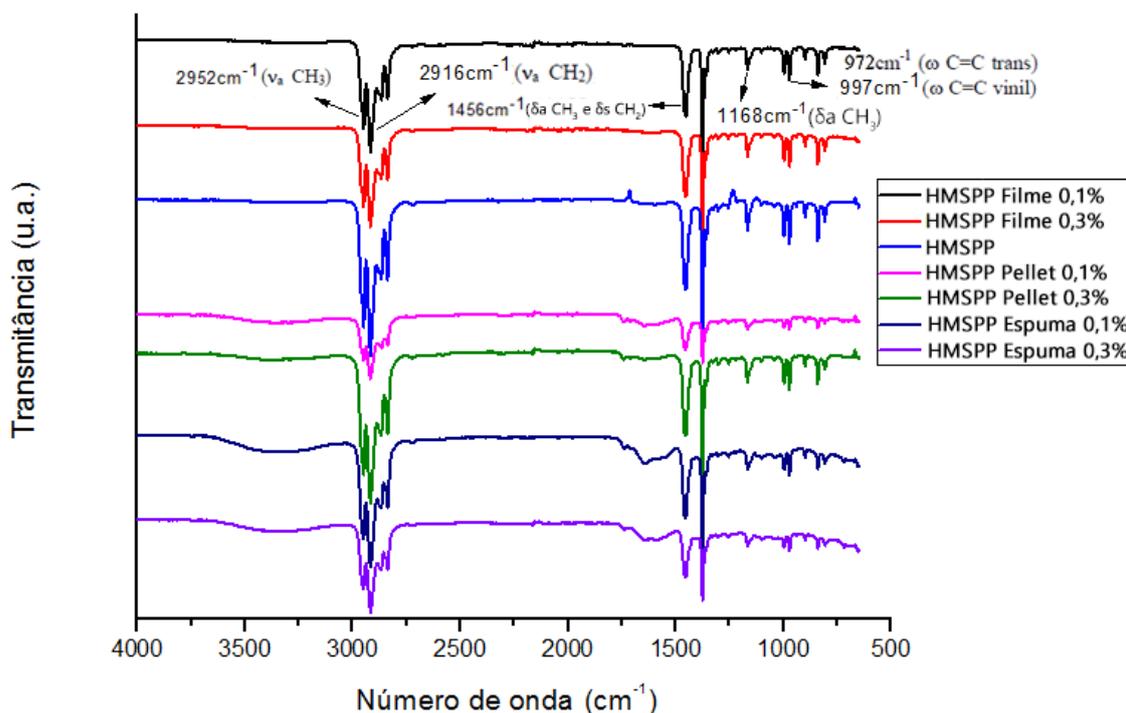
OLIANI et al. (2017), em suas análises de DSC verificaram que a curva correspondente aos filmes de PP mostrou um pico de fusão, enquanto dois picos são observados ou filmes de AgNPs-polipropileno com porcentagens iguais ou superiores a 1% de AgNPs, amostras E, F, G e H. O DSC avaliou a temperatura de cristalização (TC), temperatura da segunda fusão (Tf2) e o grau de cristalinidade (X%), e os resultados mostraram um pequeno pico na região 143,7-148,5 °C, seguido por um pico forte na região 159,5- 163,4 °C. Comparados aos PP sem AgNPs, os autores mostram que os nanocompósitos apresentaram, um aumento na temperatura de cristalização.

#### 4.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) é um método versátil para visualizar modificações químicas em um material polimérico. Os resultados da FTIR foram obtidos a partir de análise de refletância total diretamente na superfície da amostra. O espectro obtido por transmissão indica a presença da poliolefina, no caso o polipropileno modificado.

Assim foram observadas na Figura 16, em todas as amostras, a banda  $2951\text{ cm}^{-1}$  do estiramento assimétrico  $\text{CH}_3$ ,  $2916\text{ cm}^{-1}$  do estiramento assimétrico  $\text{CH}_2$ ,  $2869\text{ cm}^{-1}$  do estiramento simétrico  $\text{CH}_3$ ,  $2860\text{ cm}^{-1}$  do estiramento simétrico  $\text{CH}_2$ ,  $1456\text{ cm}^{-1}$  da deformação angular assimétrica do  $\text{CH}_3$  e simétrico do  $\text{CH}_2$ . A banda  $1168\text{ cm}^{-1}$  da deformação angular assimétrica do  $\text{CH}_3$ , o estiramento  $997\text{ cm}^{-1}$  da ligação vinil  $\text{C}=\text{C}$  e o pico a  $973\text{ cm}^{-1}$  da ligação trans  $\text{C}=\text{C}$  são mais características do HMSPP que difere o polipropileno do polietileno.

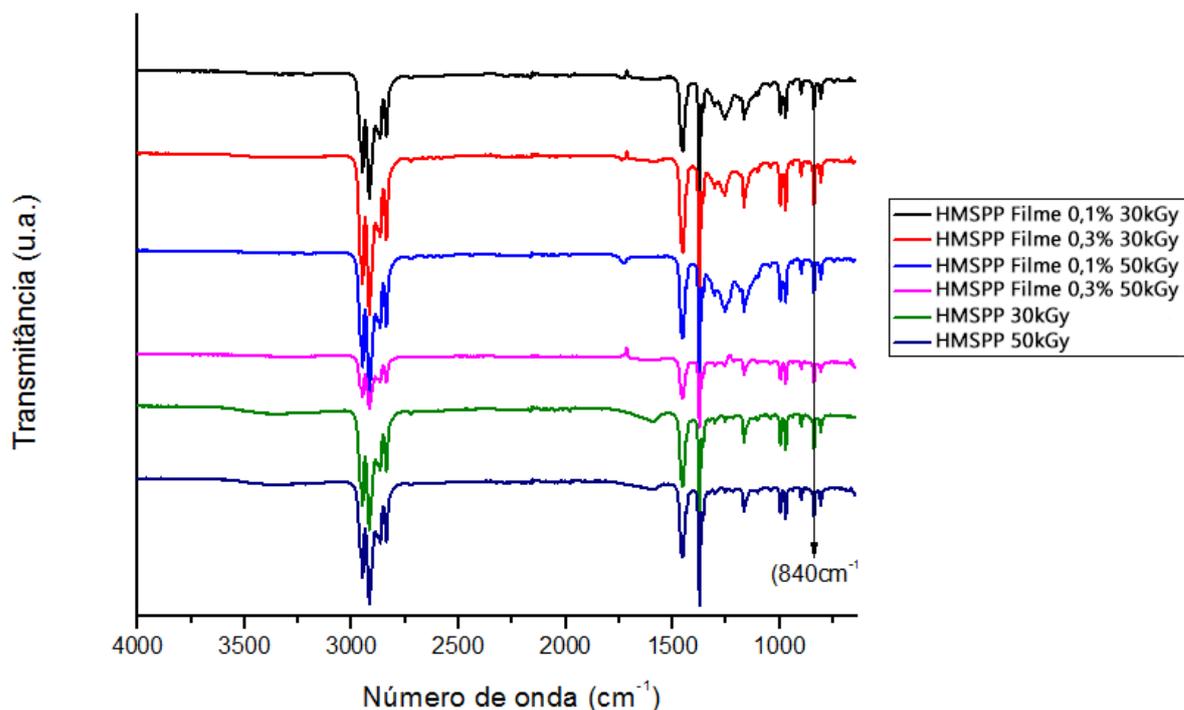
Figura 16- Espectro no infravermelho (FTIR) das amostras não irradiadas



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Os espectros de infravermelho das amostras irradiadas apresentam pequenas diferenças em relação à amostra não irradiada. Pode-se notar a intensidade relativa das bandas em 840 e 800  $\text{cm}^{-1}$  que na amostra irradiada são maiores do que na não irradiada. Esse fato é indicativo de uma maior cristalinidade no polímero irradiado, conforme descrito na literature por KOENIG, (1992), Figura 17.

Figura 17- Espectro no infravermelho (FTIR) das amostras irradiadas

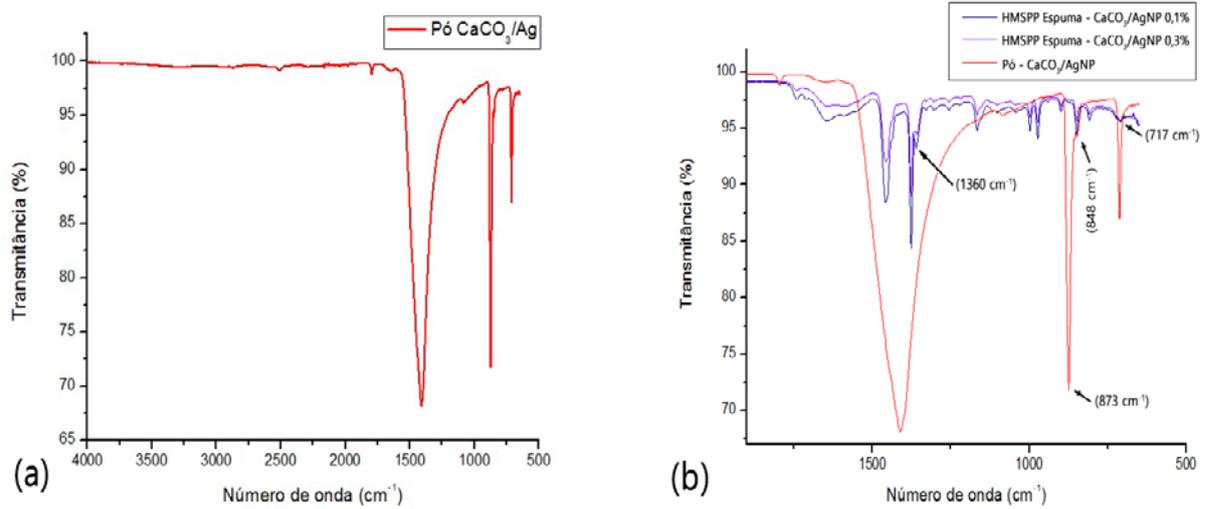


Fonte: Próprio Autor, 2019.

A caracterização por infravermelho foi realizada para obter algumas informações sobre a composição química das cascas dos ovos. A Figura 17 mostra o espectro do pó da casca de ovo na forma de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  com picos característicos como descrito na literatura (BUSCA e RESINI, 2000).

Na Figura 18(a) é apresentado o gráfico do  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  e 18(b) com sobreposição dos espectros das amostras HMSPP Espuma 0,1% e 0,3%. Pode-se verificar que o surgimento de picos distintos nessas duas amostras corrobora para o aparecimento da nanopartícula de carbonato de cálcio nas espumas em seus respectivos espectros. No caso o pico em  $712\text{cm}^{-1}$  no espectro do pó de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  com o pico da amostra HMSPP Espuma 0,3% aproximadamente em  $717\text{cm}^{-1}$ , outros dois em  $873\text{cm}^{-1}$  e  $848\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Há também um estiramento na amostra HMSPP Espuma 0,3% em  $1360\text{cm}^{-1}$  próximo ao pico em  $1406\text{cm}^{-1}$  no espectro do  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  mostrada na Figura 18.

Figura 18- (a) Espectro de infravermelho  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ ; (b) Sobreposição  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  com as amostras PP-E1 e PP-E3

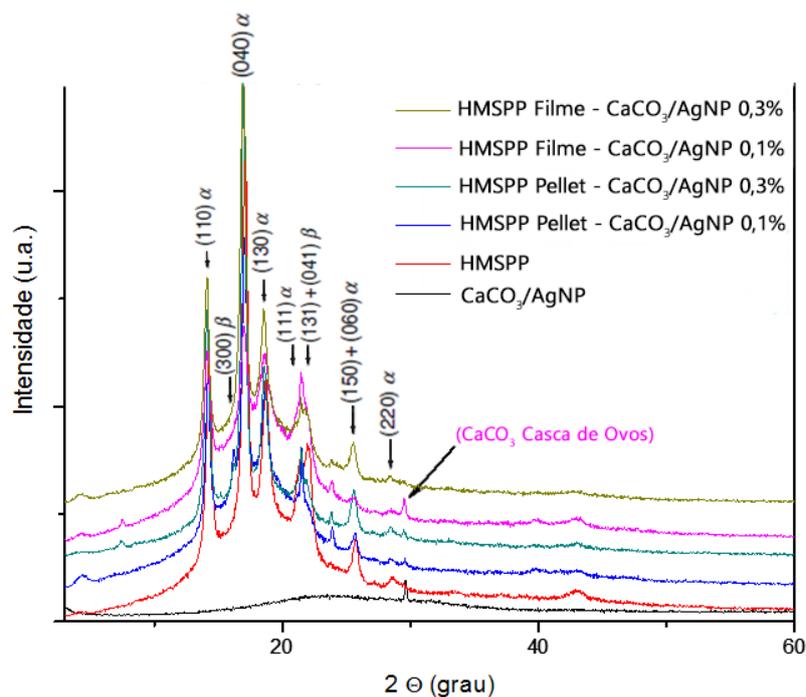


Fonte: Próprio Autor, 2019.

#### 4.5 Difração de raios X (DRX)

O PP pode cristalizar em três formas polimórficas, ou fases,  $\alpha$  (monoclínica),  $\beta$  (pseudo-hexagonal) e  $\gamma$  (triclínico), dependendo da composição do PP e das condições de cristalização. Para ambos os agrupamentos estudados apresentaram picos de difração característico do PP virgem em  $2\theta = 14,5^\circ$ ;  $16,5^\circ$  e  $19^\circ$  e seus respectivos planos (110), (040) e (130), conforme a Figura 19.

Figura 19 - Resultados DRX para filmes e pellets não irradiados

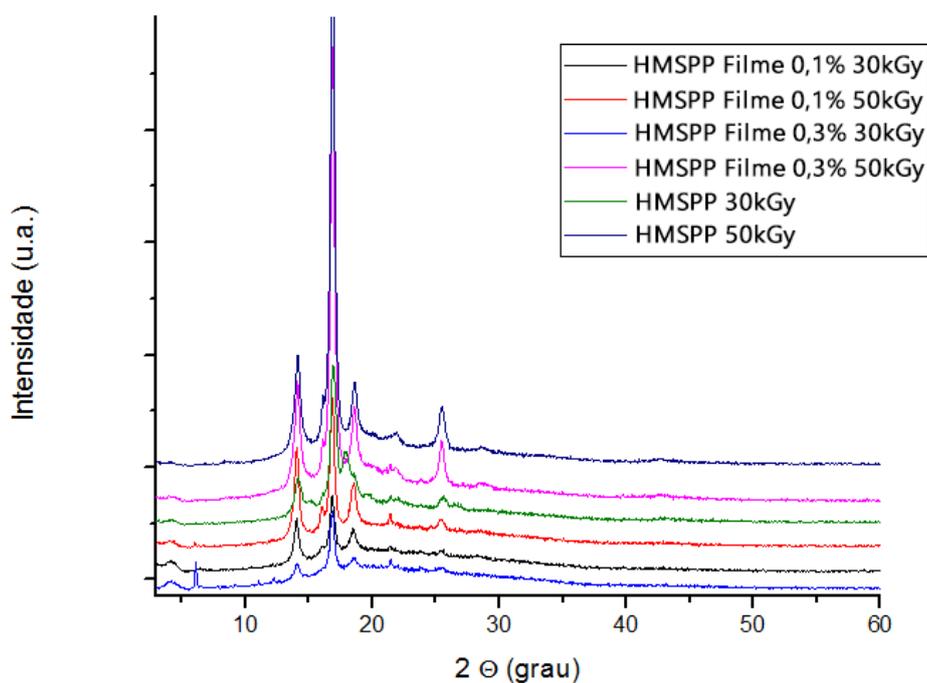


Fonte: Próprio Autor, 2019.

De acordo com VITUS et al. (2019), foi observado na Figura 20 o padrão de difração de raios X (DRX) das amostras  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ . Os picos observados em  $2\Theta = 14,0^\circ$ ;  $16,0^\circ$ ;  $17,2^\circ$ ;  $18,4^\circ$ ;  $21,5^\circ$ ;  $25,6^\circ$ ; e  $28,7^\circ$ , correspondem aos planos (110), (040), (130), (111), (150) + (060), (220), respectivamente, e foram atribuídos ao HMSPP (ZHANG, 2012).

Na amostra HMSPP Pellet 0,3%, na fase  $\beta$  aparece o plano (300) de pico em  $2\Theta = 16,2^\circ$  e o plano (131) + (041) pico em  $2\Theta = 22^\circ$  (OLIANI, 2015). Para amostra HMSPP Filme 0,1% ( $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  0,1%) o aparecimento de um pico em  $30^\circ$ , corresponde ao  $\text{CaCO}_3$  das cascas de ovos.

Figura 20- Resultados DRX para filmes irradiados



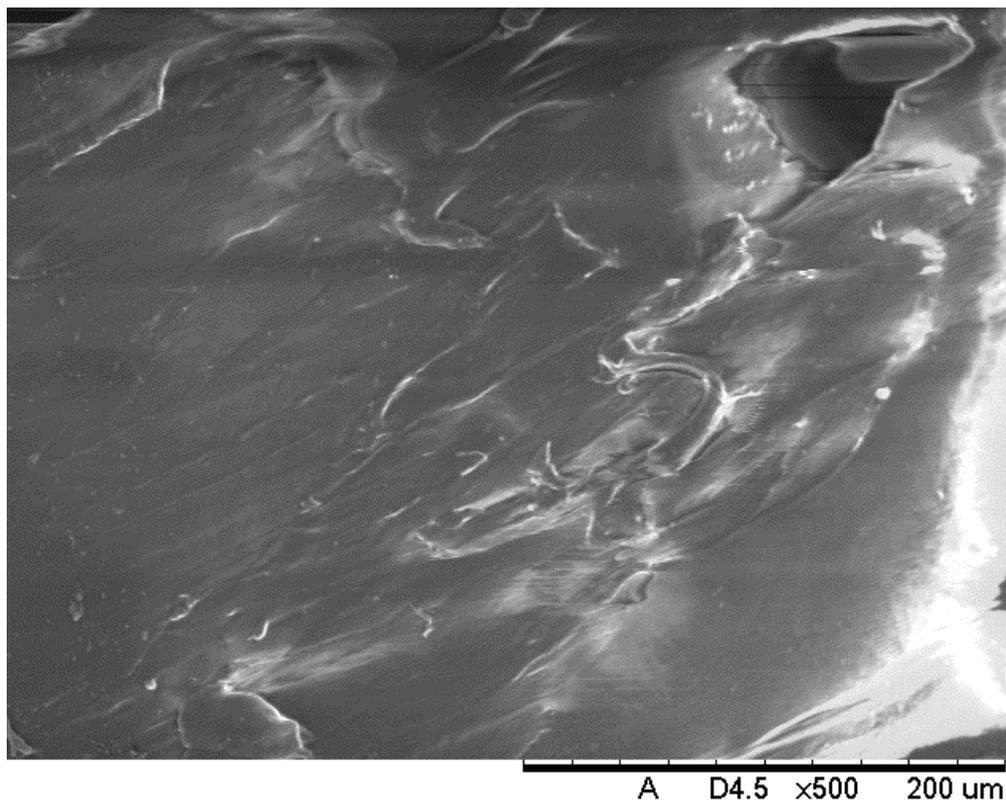
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Com a radiação das amostras foi evidenciado o pico em  $25^\circ$  nas amostras decorrentes de processo de nucleação de fase  $\beta$  apesar de não ser possível detectar a Ag pela análise de DRX, mas o padrão de difração é do  $\text{CaCO}_3$  das cascas de ovos de acordo com VITUS et al. (2014). Na concentração de nanopartículas de 0,1% foi identificada a casca de ovo  $\text{CaCO}_3$  por DRX diretamente em filmes.

#### 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de energia dispersiva

O desempenho da espuma na microscopia eletrônica de varredura é apresentado na micrografia da Figura 21. Essa imagem é típica de espumas estruturais de células fechadas com alta densidade.

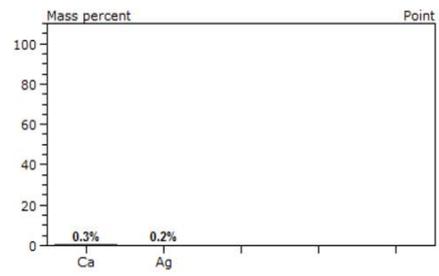
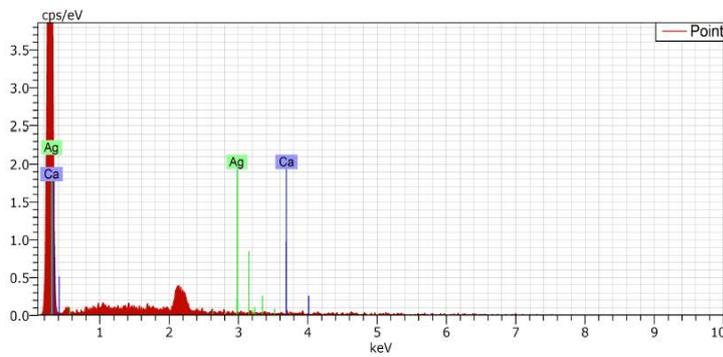
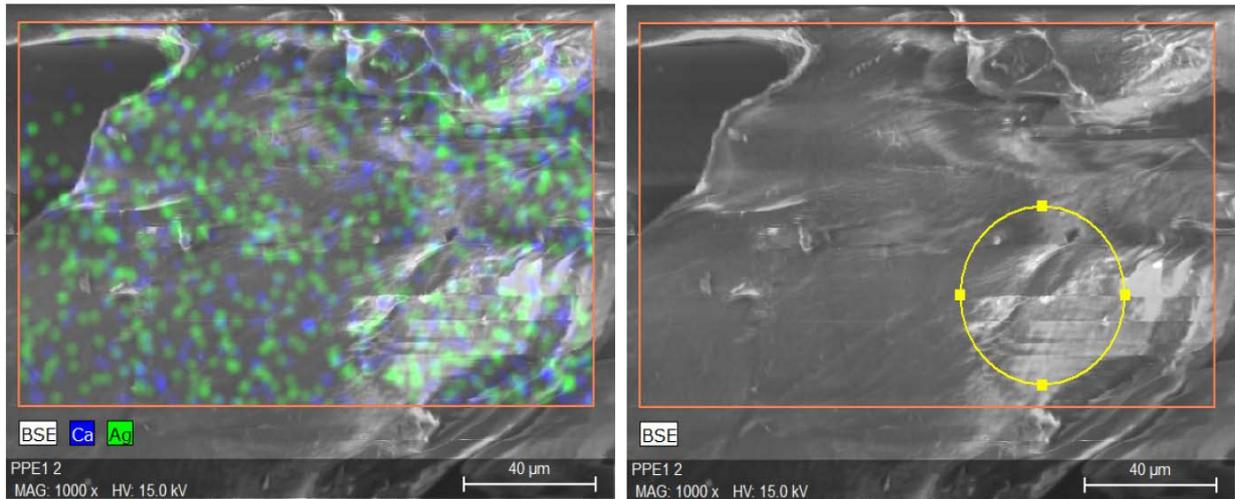
Figura 21- Micrografia da amostra de espuma HMSPP Espuma 0,1% com um aumento de x500 200  $\mu\text{m}$



Fonte: Autor, 2019.

As Figuras a seguir, mostram imagens de MEV-EDS com identificação e quantificação dos componentes químicos

Figura 22 - Micrografia de superfície da espuma de HMSPP com 0,1% de CaCO<sub>3</sub>/AgNP

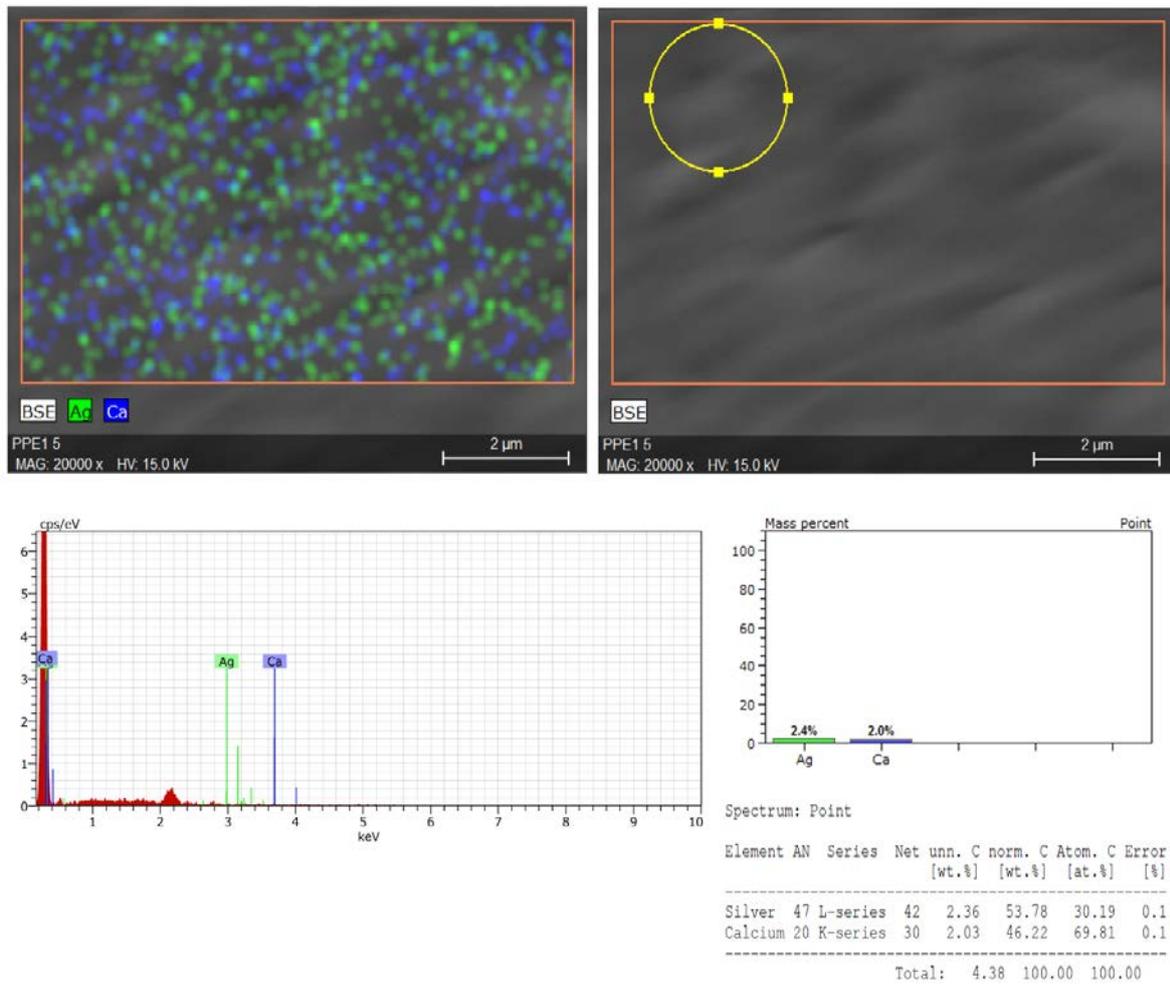


Spectrum: Point

Element	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Calcium	20	K-series	11	0.32	59.85	80.04 0.0
Silver	47	L-series	8	0.21	40.15	19.96 0.0
Total:			0.53	100.00	100.00	

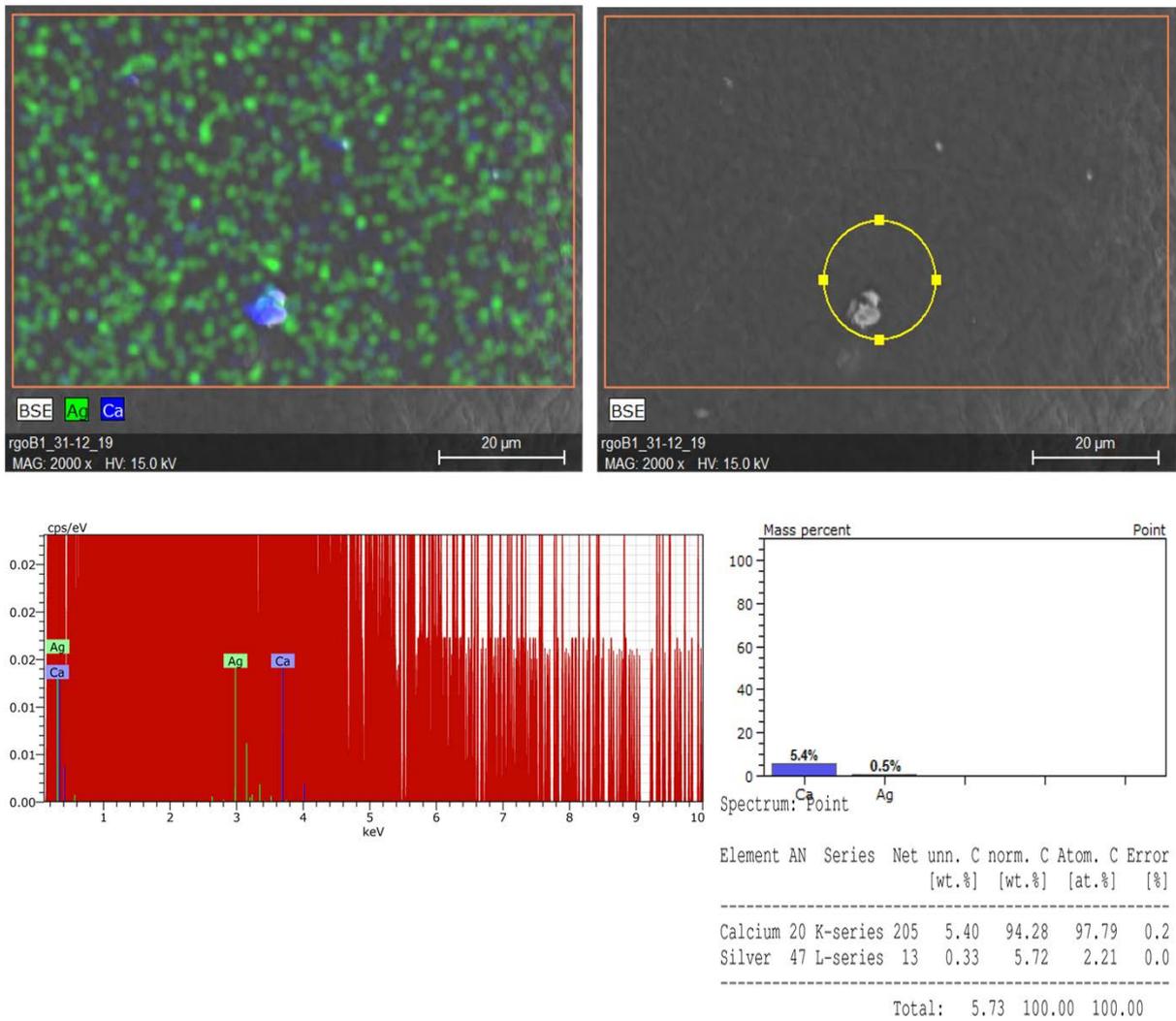
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 23 - Micrografia de superfície da espuma de HMSPP com 0,1% de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  em escala de 2  $\mu\text{m}$



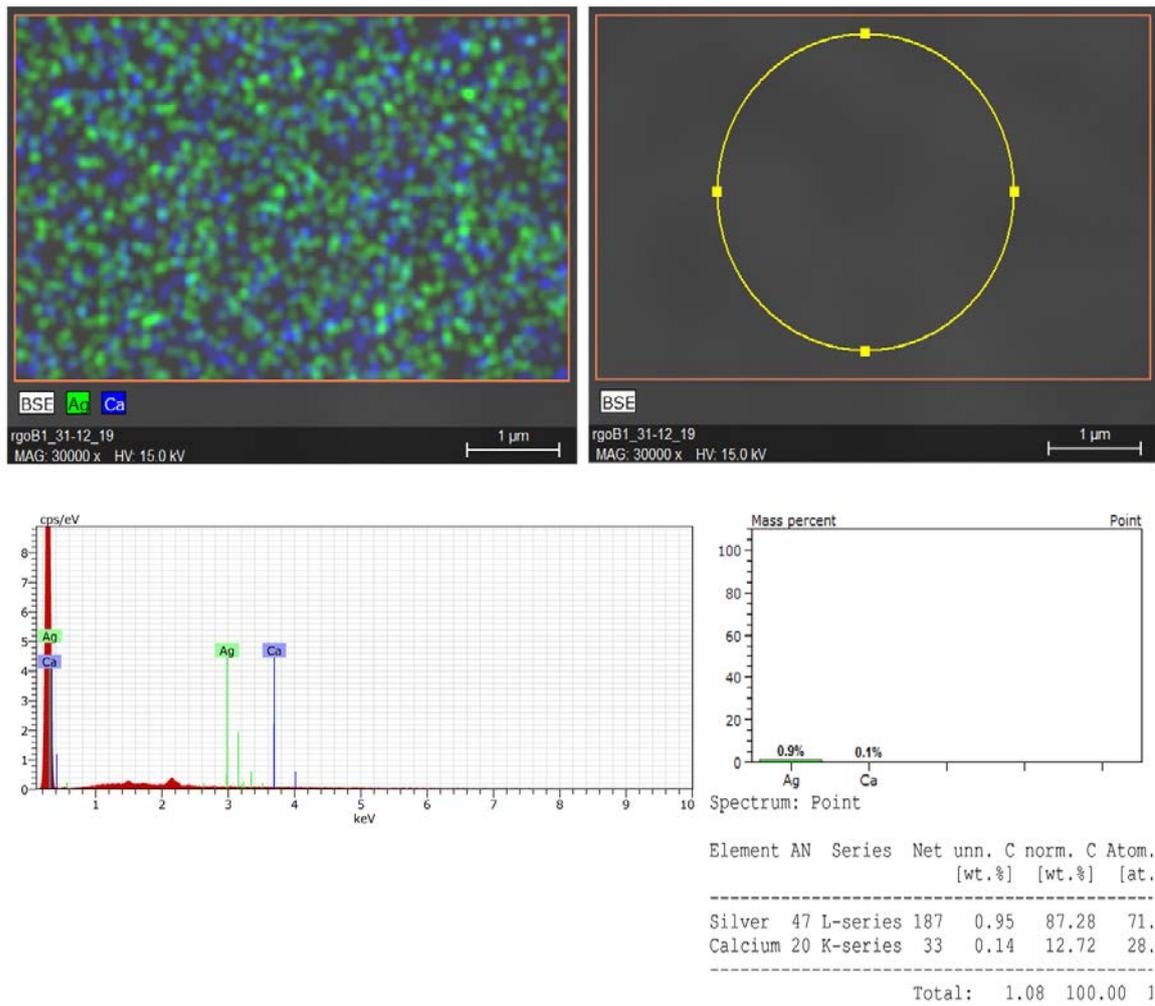
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 24 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  com 30 kGy



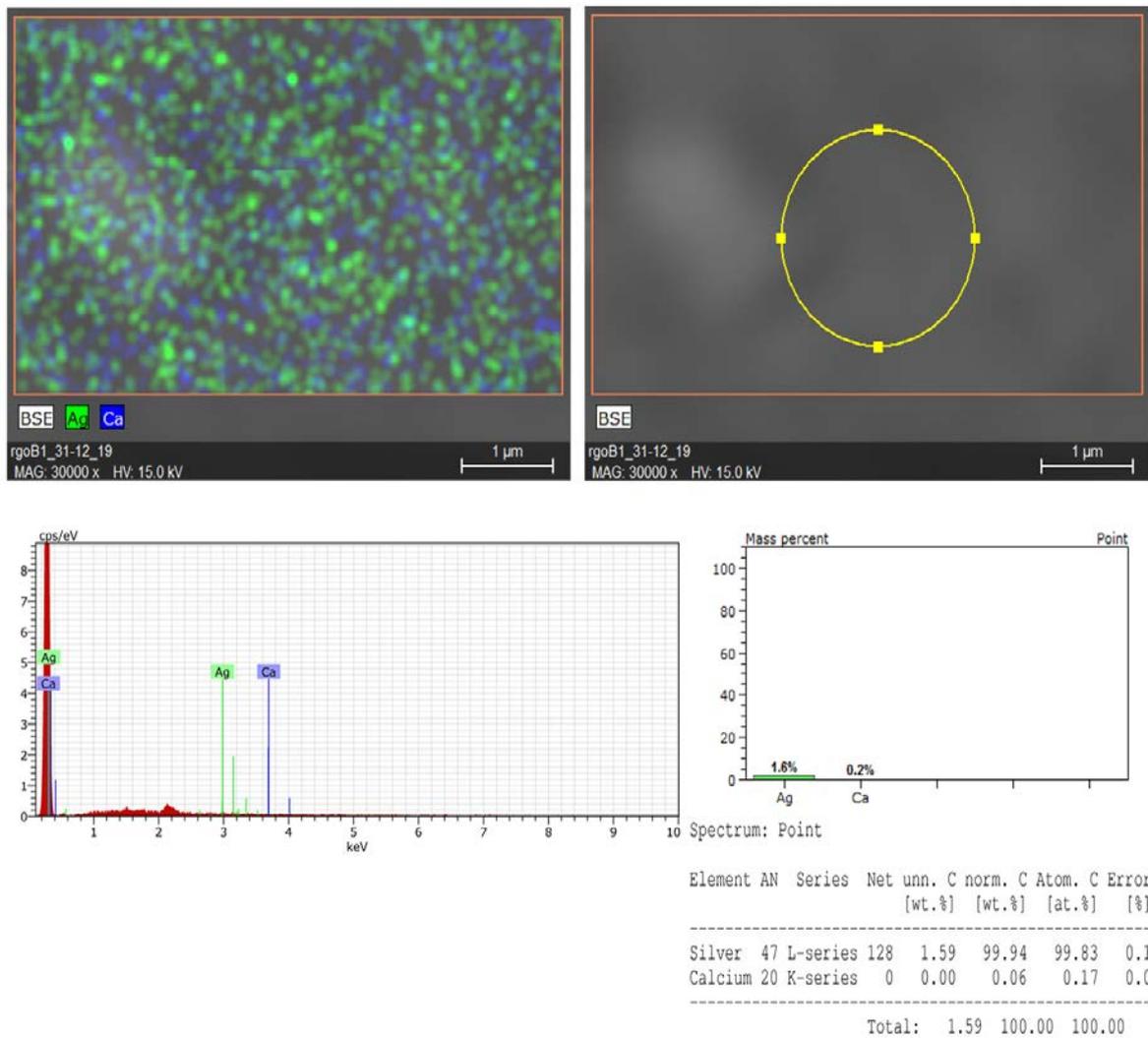
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 25 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  com 30 kGy de outro ponto



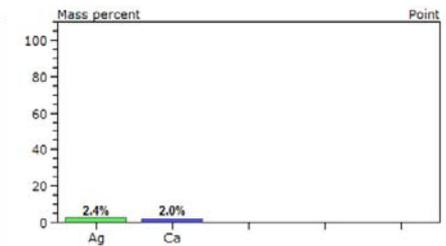
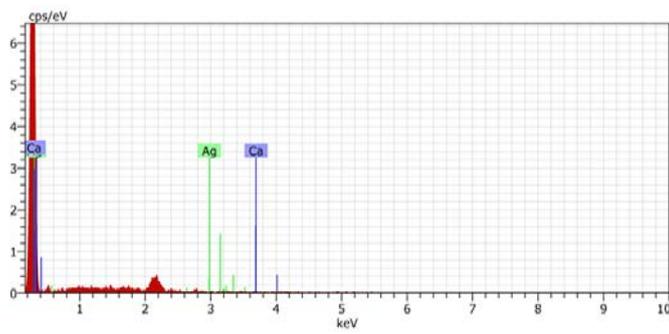
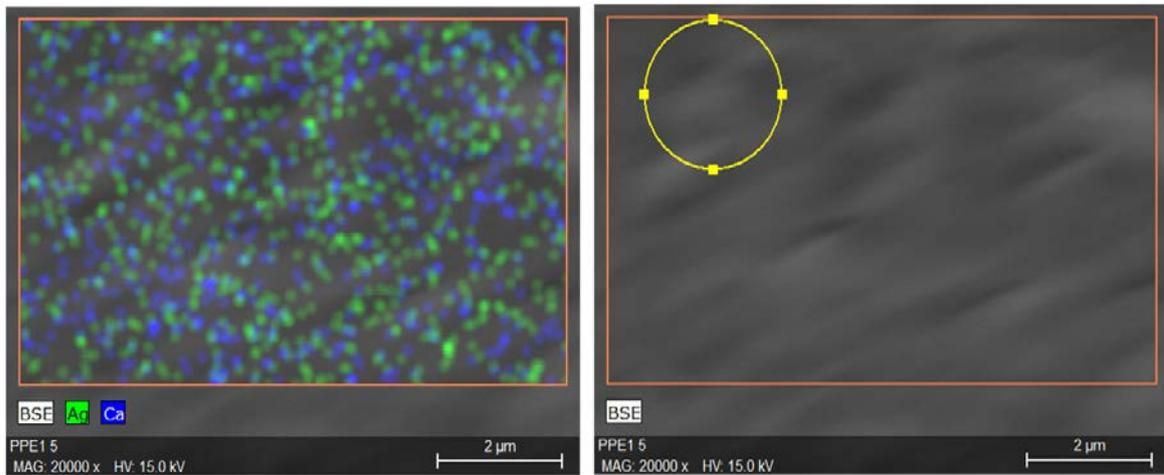
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 26 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  com 30 kGy de outro ponto



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 27- Micrografia de superfície da espuma de HMSPP com 0,1% de CaCO<sub>3</sub>/AgNP

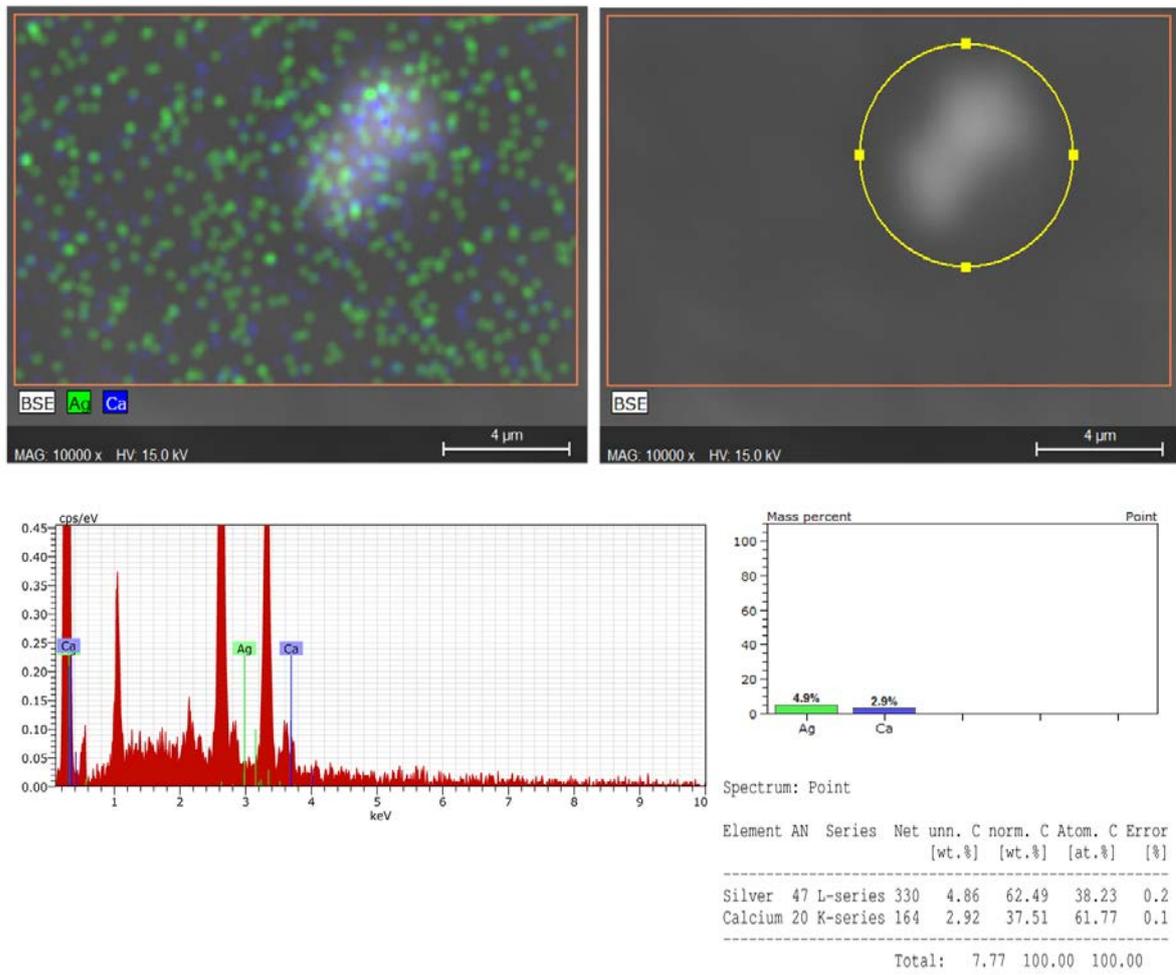


Spectrum: Point

Element	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Silver	47	L-series	42	2.36	53.78	30.19
Calcium	20	K-series	30	2.03	46.22	69.81
Total:			4.38	100.00	100.00	

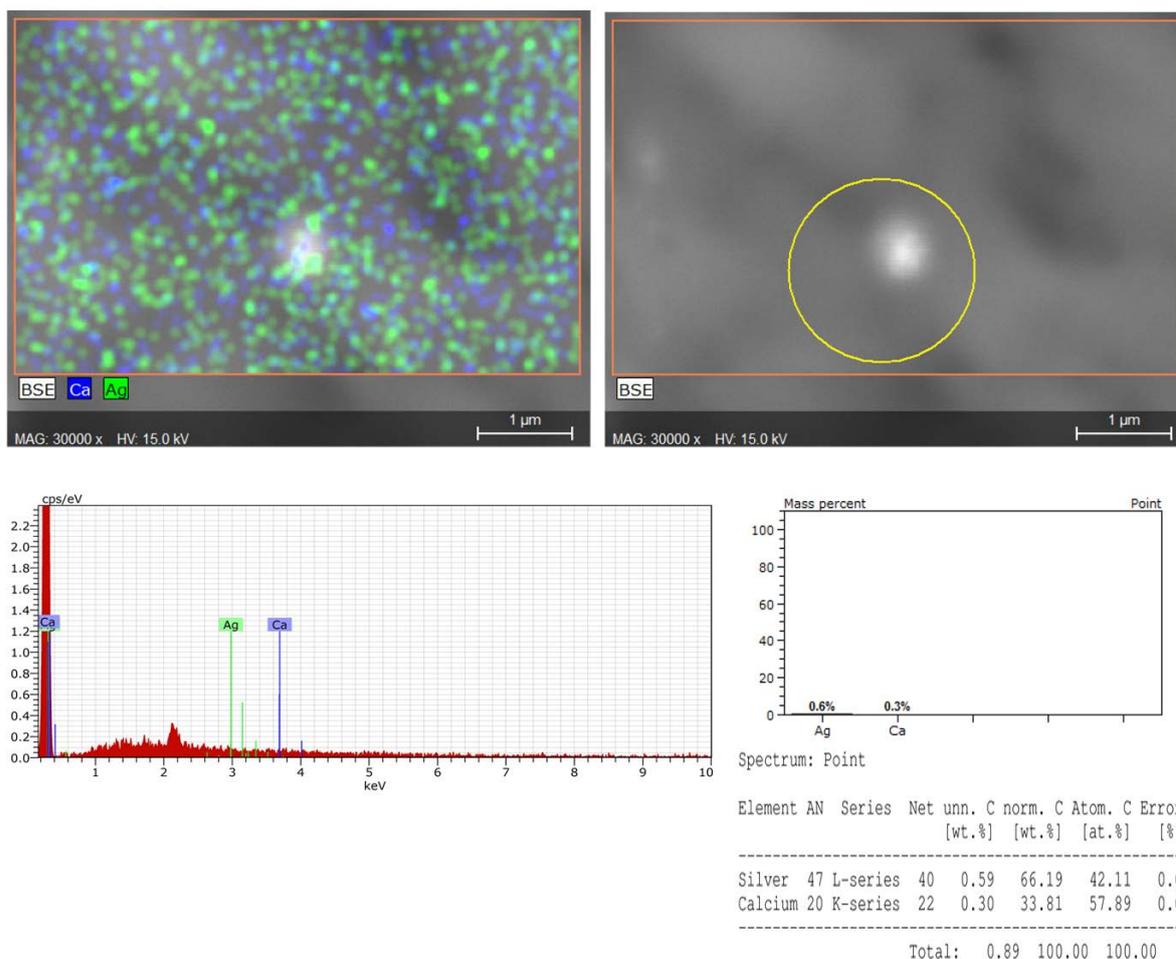
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 28 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  sem radiação



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 29 - Micrografia de superfície do filme de HMSPP com 0,3% de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  sem radiação outro ponto



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Observa-se na amostra do compósito com 0,1% de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNPs}$ , a identificação de cálcio e prata, realizado por EDS. Encontrou-se na superfície da amostra uma distribuição homogênea de AgNPs e a presença de cálcio.

OLIANI et al. (2017), realizaram microscopia de superfície para filmes de PP com diferentes porcentagens de nanopartículas de prata. A análise semi-quantitativa dos dados de EDS mostrou o aumento do conteúdo de AgNPs no filme, de acordo com a formulação. Para análise elementar de AgNPs foram utilizados filmes com espessura variando de 0,39 a 0,56 mm. As micrografias mostradas por esses autores mostraram pontos referentes ao carbono e pontos que são aglomerados de nanopartículas de prata. Os autores também mostraram os espectros de EDS nos quais observaram picos em 3,40 keV correspondentes às bandas de energia do AgL, o que confirmaram a presença de prata. Foi encontrado na superfície dos filmes, distribuição homogênea de AgNPs em diferentes regiões.

#### 4.7 Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS

Por meio dessa técnica foi possível observar o tamanho das nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaCO}_3/\text{AgNPs}$  sintetizadas em meio de água destilada, os tamanhos das nanopartículas analisadas foram dispersos em água destilada e sonicadas. A partir dessa técnica foram obtidos o tamanho médio de 143,75 e 57,01 nm.

#### 4.8 Teste Bactericida da nanopartícula $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$

Na Tabela 2 é mostrados os resultados bactericidas obtidos para *P. aeruginosa* (Gram-negativa) (ATCC 25923e) e *S. aureus* (Gram-positiva) (ATCC 6538p) em placas de petri.

Tabela 2 - Resultados bactericidas da nanopartícula  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  em filmes de HMSPP para *S.aureus* e *E.coli*.

Amostra	Tempo zero <i>S.aureus</i>	T = 24 h <i>S.aureus</i>	Tempo zero <i>E.coli</i>	T = 24 h <i>E.coli</i>
<b>HMSPP Filme 0,3% <math>\text{CaCO}_3</math> sem prata</b>	$2,1 \times 10^5$	$7,6 \times 10^4$	$2,3 \times 10^5$	$9,1 \times 10^4$
<b>HMSPP Filme 0,3% <math>\text{CaCO}_3/\text{AgNP}</math></b>	$2,1 \times 10^5$	$8,6 \times 10^4$	$2,3 \times 10^5$	$9,4 \times 10^4$

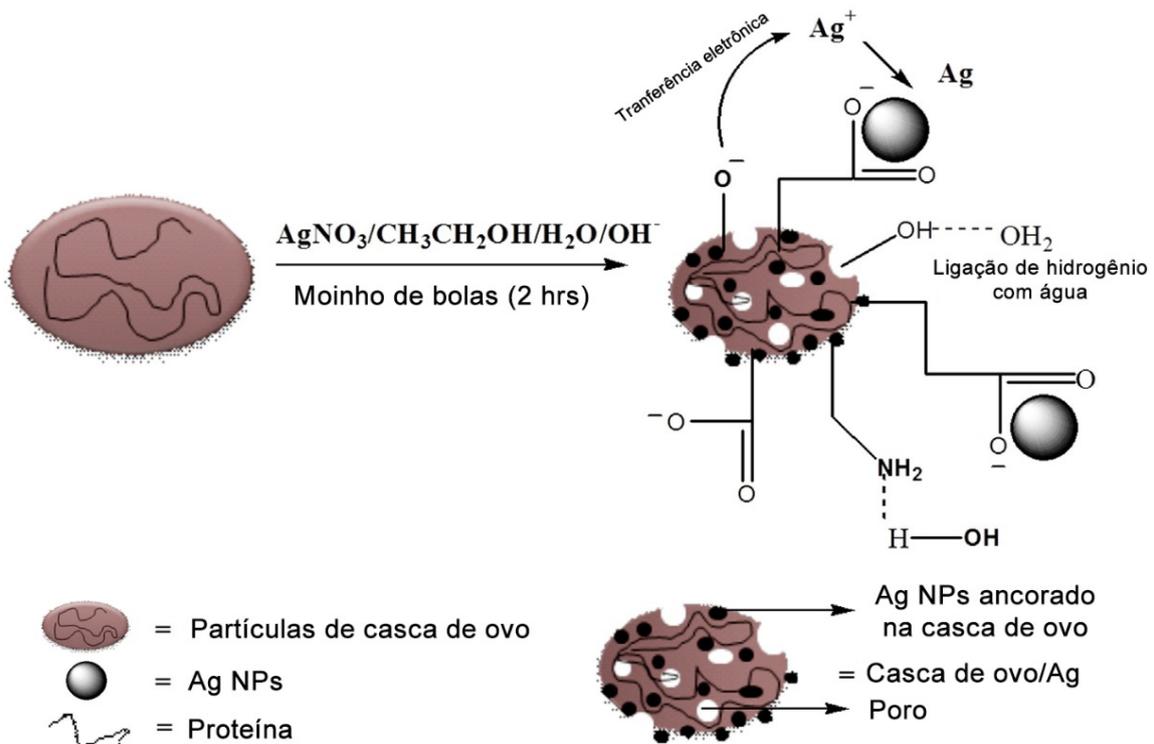
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Os resultados foram similares para ambas amostras analisadas, não mostrando maior atividade bactericida para nenhuma em particular, porém o resultado de redução de 10 vezes da contagem de bactérias mostra que o  $\text{CaCO}_3$  possui atividade bactericida. Porém não se observou sinergismo para  $\text{CaCO}_3$  em presença de nanoprata.

OLIANI et al. (2017) realizaram testes bactericidas utilizando discos com testes de difusão de amostras de PPNs AgNPs a 1% (método de KirbyBauer) para *P. aeruginosa* e *S. aureus* em comparação com ciprofloxacina como controle positivo. Os autores observaram a formação de halo de bactéria, não ocorrendo morte de bactérias. Os resultados sugeriram que não houve difusão de prata para o meio de cultura. Testes de proliferação foram realizados para amostras com gotas de solução bacteriana ( $400 \mu\text{L}$  a  $10^6$  células  $\text{mL}^{-1}$ ) em contato com os discos. Após o tempo de incubação, os autores demonstraram que o material da superfície do disco PP1% AgNPsPVP não mostrou crescimento de nenhuma colônia, indicando que o filme com prata mostrou 100% de atividade biocida. Nestes resultados, os autores demonstraram que o teste de proliferação, mostrou atividade bactericida de contato.

APALANGYA et al. (2014), estudaram a atividade antimicrobiana das partículas de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  usando um método de ensaio de difusão em disco Kirby – Bauer modificado. O efeito inibitório com e sem  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ , nanopartículas de prata, partículas de casca de ovo e penicilina contra *E. coli* mostraram que o nanocompósito de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  possui atividade antimicrobiana superior em comparação com a pristina NPs de prata. Os autores também testaram os efeitos antibacterianos das partículas individuais da casca de ovo que foram produzidas usando o mesmo método que o compósito e a casca de ovo não mostrou efeito inibitório antibacteriano para *E. coli*, facilitando assim interação prata-bactéria, aumentando a atividade antibacteriana. A natureza porosa das partículas de casca de ovo do compósito também permitem a livre circulação de água e maximiza o contato com as nanopartículas de prata, conforme representada na Figura 30.

Figura 30 - O possível mecanismo de formação de nanocompósitos  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$



Fonte: Apalangya et al (2014)

O tamanho micro das partículas da casca do ovo é uma vantagem se há porosidade nas partículas. As nanopartículas de prata são distribuídas uniformemente na superfície das partículas da casca do ovo, exceto em alguns poucos lugares onde há aglomeração de partículas. Porém, à medida que o tamanho das partículas da casca do ovo é reduzido para o tamanho nano, é exposta uma proporção maior da área da superfície do volume do carbonato de cálcio, revelando mais grupos hidrofílicos de proteínas.

Conseqüentemente, as nanopartículas de prata aproximadas das bactérias, resultam em interação direta entre elas. A redução no tamanho das partículas da casca do ovo do tamanho de escala médio para micron ou nanômetro garante que os grupos funcionais de proteínas hidrofílicas sejam capazes de superar a natureza hidrofóbica das partículas da casca de ovo, resultando em dispersão uniforme das nanopartículas de prata. Bactérias como a *E.coli* interagem prontamente com superfícies hidrofílicas; como resultado, as bactérias podem aderir facilmente à superfície hidrofílica do nanocompósito, onde as partículas de prata do compósito podem matar as bactérias (APALANGYA et al 2014).

KOMATSU et al. (2019) realizaram testes com nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ , de casca de ovo e  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ , como candidatas a nanopartículas biocidas em uma mistura de elastômero termoplástico, estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS) e poliolefina, polipropileno de alta resistência do fundido (HMSPP). Os autores descreveram que o ponto chave a ser observado relacionado à atividade microbiológica na presença de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  e  $\text{CaCO}_3$  antes e após o processamento deve-se a formação da zona de inibição observada no teste microbiológico da partícula sozinha. Porém eles constataram que a mesma atividade bactericida não ocorreu nas partículas moldadas por injeção na composição do polímero.

## 5 Conclusões

Os resultados iniciais do uso de carbonato de cálcio com nanopartículas de prata 12,5 kGy em HMSPP demonstram a homogênea distribuição das nanopartículas de  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$ . Houve um aumento no índice de fluidez decorrente do tamanho de partículas e sua influência na reologia do material.

O DLS indica o tamanho de partícula em escala nano e a dispersão da nanopartícula, assim como as imagens de MEV-EDS possibilitaram detectar as nano partículas do nanocompósito. Testes de caracterizações como o FTIR e DRX comprovam a presença de carbonato de cálcio.

As amostras irradiadas demonstram estabilidade do compósito, pois foi verificado que a alteração na cristalinidade foi bastante sutil. Para estudos adicionais, é importante verificar o aumento de concentração do  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  em testes microscópicos para observar melhor a dispersão da prata no carbonato de cálcio.

A atividade bactericida foi observada para *S.aureus* e *E.coli*, com a redução de 10 vezes da contagem inicial de bactéria, embora esperava-se que o composto com  $\text{CaCO}_3/\text{AgNP}$  pudesse promover uma maior atividade bactericida devido as propriedades antibacterianas da Prata, o que induz a confirmar que a nanopartícula não está suficientemente exposta para apresentar uma atividade superior.

## Referencias Bibliográficas

ALMEIDA J. C. B. Síntese e caracterização de nanopartículas de prata. Anais... XXXVII ENEMP, 18 a 21 de Outubro de 2015. *Universidade Federal de São Carlos*, São Carlos/SP.

ANDRADE, C. F. Compósito a base de matriz polimérica de polietileno de alta densidade e talco. *I encontro de engenharia e ciência de materiais e inovação do Estado do Rio de Janeiro*, Nova Friburgo/RJ, 2015. Disponível em: <<http://www.metaeventos.net/userfiles/file/iencontrodeengenharia,CienciadeMateriaiseinovacaodoestadodoRiodeJaneiro/pdfs/352.pdf>>. Acesos em: 10 de set. 2019.

AZIZI, H., GHASEMI, I., 2004. Reactive extrusion of polypropylene? Production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide promoted degradation. *Polym. Test.* 23, 137–143.

BALLOTTIN, Daniela Pott Marinho. *Caracterização de nanopartículas de prata e sua aplicação na produção de tecidos antimicrobianos* / Daniela Pott Marinho Ballottin. TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

BECHTOLD, M. *Síntese e caracterização de nanopartículas de prata e aplicação como agente biocida em tinta poliuretânica hidrossolúvel*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina/SC, 2011.

BOREALIS - *Daploy hms polypropylene for foam extrusion*, 2004.

BRAGA, F. C. F. et. al. - Influência do teor de polipropileno modificado com anidrido maleico nas propriedades do nanocompósito PP/EPDM/argila organofílica. *Polímeros [online]*. 2012, vol.22, n.3, pp.267-272.

CAIADO, A. R. *Contribuição ao Estudo da Rotulagem Ambiental dos Materiais de Construção Civil*. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo/USP. 2014.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 1ª ed. LTC. 2000.

CHEN L., H. SHETH, R. KIM. *Gas Absorption with Filled Polymer Systems*. 2000. Disponível em: <[www.trexel.com](http://www.trexel.com)>. Acesos em: 10 de set. 2019.

CHO, J.; DANIEL, I. M. Reinforcement of carbon/epoxy composites with multi-wall carbon nanotubes and dispersion enhancing block copolymers. *Scripta. Mater.*, v.58, p. 533-536, 2008.

DALLAS, P. et al. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.166, n.1-2, p.119-135, 2011.

DUBEY, M.; BHADAURIA, S.; et al. Green synthesis of nanosilver particles from extract of *Eucalyptus hybrida* (Safeda) leaf. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v. 4, n. 3, p. 537–543, 2009. 7.

DURAN, et al. Nanotoxicologia de nanopartículas de prata: toxicidade em animais e humanos. *Quim. Nova*, Vol. 42, No. 2, 206-213, 2019.

ESTEVENS, M.J.; COVAS, J.A. *Extruder principles and operation*. 2 ed. London, Chapman & Hall; 1995

FERMINO, D. M. *Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de hmspp (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita brasileira*. 108 p. Dissertação de mestrado. IPEN. São Paulo/SP, 2011.

FUNDACENTRO. *Nanopartículas de prata*. Disponível em: Disponível em: <<http://www.fundacentro.gov.br/nanotecnologia/nanoparticulas-de-prata>>. Acesso em: 11/08/19.

GONÇALVES, Ana Raquel Pinheiro. *Desenvolvimento de novos polímeros biocompatíveis para utilização em ambiente aquático*. 2019. Tese de Doutorado.

GOODE, W. J., HATT, P. K. *Método de pesquisa social: Tradução de Carolina Martusceli Bori*. 6. ed. São Paulo. Nacional, 1996. p. 172-180.

GUIMARÃES, B. DA S.; MORAI, J. P. S. et al. Síntese de nanop prata via química verde e caracterização por potencial Zeta. *Biofarm*, v. 10, n. 1, p. 1–5, 2014.

GUTIÉRREZ, G. et al. Thermal oxidation of clay-nanoreinforced polypropylene. *Polymer degradation and stability*, 95, 1708-1715. 2010.

HEMAIS, C. *Polímeros e a indústria automobilística*. Disponível em Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282003000200008](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000200008)>. Acesso em: 11/08/19.

JIA, X.; KIICK, L. K. MACROMOL. *BIOSCI*. 2009, 9, 140.

KELLY, K. L.; CORONADO, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 668-677.

KIM, B., LEE, S., LEE, D., HA, B., PARK, J., CHAR, K. Crystallization kinetics of maleated polypropylene/clay hybrids. *Ind. Eng. Res.* v.43, p.6082-6089, 2004.

KOMATSU, L. G. H. et al. *Nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> e Ag/CaCO<sub>3</sub> aplicados em matrizes poliméricas de HMSPP/SEBS visando atividade biocida*. 2019.

LLAMAZARES, S. R. et al. The effect of Clay type and Clay-masterbatch product on the preparation of polypropylene/Clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 2013-2025. 2011.

LIMA, V. F. G. *Preparação e caracterização de nanopartículas magnéticas de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt pelo método de agregação gasosa*. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo/SP, 2013.

MARCONI, Marina de Andrade, LAKATOS, Eva Maria. *Fundamentos de metodologia científica*. São Paulo: Atlas, 2006.

MELO JR. M. A. et al. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Quím. Nova*, vol.35 n.9 São Paulo 2012.

MIRANDA, L. F. et al. *Estudo comparativo do polipropileno modificado pela presença de talco e de sílica*. Anais... CBECIMAT, 2002. Natal/RN. Disponível em: <[https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2002/arqs\\_pdf/pdf\\_400/tc403-003.pdf](https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2002/arqs_pdf/pdf_400/tc403-003.pdf)>. Acesso: 25 jan. de 2020.

MORAES, S. B. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar *Quím. Nova*, Vol. 37, n. 1, 18-21, 2014.

NOWACK, B.; KRUG, H. F.; HEIGHT, M. 120 years of nanosilver history: implications for policy makers. *Environ. Sci. Technol.*, v.45, p. 1177-1183, 2011.

OLIANI, W.L.; Parra, D.F.; Komatsu, L.G.H.; Lincopan, N.; Rangari, V.K.; Lugao, A.B. Fabrication of polypropylene/silver nanocomposites for biocidal applications. *Mater. Sci. Eng.*, 75, 845–853, 2017.

OLIVEIRA, C. F. P. *Melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargilas*. 100 p. Dissertação de mestrado. PUC. São Paulo/SP, 2010.

OSMAN, M. A., RUPP, J. E., SUTER, P. U. W. Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Polymer*, v. 46, p. 8202-8209, 2005.

OTAGURO, H. et al. Comportamento do polipropileno em presença de monômeros trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14, 99-104, 2004.

PEIXOTO, L. S. *Preparation of in situ polymeric composites and Nanocomposites*. 246 p. Dissertação de mestrado. COPPE. Rio de Janeiro, 2012.

SANTIAGO, B. H. S. *Utilização de espuma de poliuretano (pu) rígido de alta densidade pós-consumo na fabricação de blocos de vedação de baixo custo para área habitacional*. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2015.

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*, v.3, p.168-171, 2007.

SILVA, E. R. P. *Formulação e caracterização de um nanocompósito polimérico eco-amigável*. 76 p. Dissertação de mestrado. Universidade estadual do norte fluminense. Campos dos Gózarzes/RJ, 2012.

SÔNIA, M. B. et al. *Efeito compatibilizante de polipropileno modificado com viniltriétoxisilano*. Anais...Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 14., 2000, São Pedro /SP. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2000/Docs/TC407-018.pdf>>. Acesso: 25 jan. de 2020.

SOUZA, M.A, PESSAN, L.A., RODOLFO JR., A. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 257-262, 2006.

TIIMOB, Boniface Jabik; JEELANI, Shaik; RANGARI, Vijaya Kumar. Eggshell reinforced biocomposite—An advanced “green” alternative structural material. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 11, 2016.

TORO, P., QUIJADA, R., PERALTA, R., YAZDANI-PEDRAM, M. Influence of grafted polypropylene on the mechanical properties of mineral-filled polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, p. 2343-2350, 2007.

UTRACKI, A.L. Polymer Nanocomposites Handbook: Cap. 13 – Mechanical Properties of Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. *CRC Press, Taylor & Francis Group*, 2010.

YEO, S.Y.; JEONG, S.H. Preparation and characterization of polypropylene/silver nanocomposite fibers. *Polym*, 52, 1053–1057, 2003.

YOSHIGA, A. et al. Controlled degradation and crosslinking of polypropylene induced by gamma irradiation and acetylene. *Polymer Bulletin*, 63, 397- 409. 2009.

WALTON, H. V.; COTTERIL, O. J.; VANDEPOP, J. M. *Poult. Sci.* 973, 52, 1836.

ZACAN, N. L. B. *Terapia fotodinâmica e nanopartículas no controle de X campestris pv. in vitro e em sementes de canola contaminadas*. Dissertação de mestrado. Universidade federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2018.

## 6 ANEXO A – Espectros de espalhamento de luz dinâmica

### Size Distribution Report by Volume

v2.2



#### Sample Details

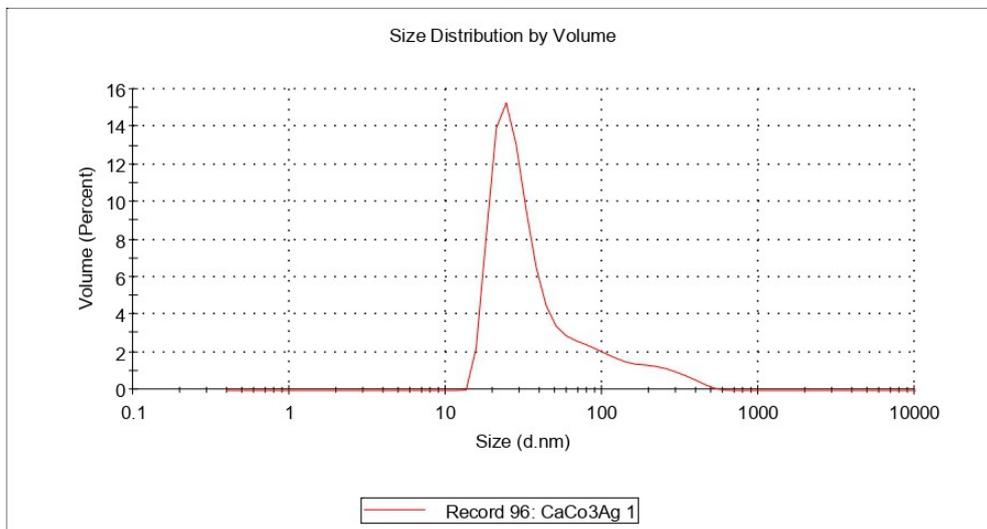
<b>Sample Name:</b>	CaCo3Ag 1	<b>Dispersant Name:</b>	Water
<b>SOP Name:</b>	mansettings.nano	<b>Dispersant RI:</b>	1.330
<b>General Notes:</b>	Apenas 12h de reacao Centrifugado 3260g 5min filtrado 0,45um		
<b>File Name:</b>	Hiroki_IPEN.dts	<b>Viscosity (mPa.s):</b>	0.8872
<b>Record Number:</b>	96	<b>Measurement Date and Time:</b>	Friday, April 6, 2018 3:30:...
<b>Material RI:</b>	1.49		
<b>Material Absorbtion:</b>	0.001		

#### System

<b>Temperature (°C):</b>	25.0	<b>Duration Used (s):</b>	60
<b>Count Rate (kcps):</b>	339.4	<b>Measurement Position (mm):</b>	5.50
<b>Cell Description:</b>	Clear disposable zeta cell	<b>Attenuator:</b>	5

#### Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 111.4	<b>Peak 1:</b> 55.57	100.0	68.98
<b>Pdl:</b> 0.289	<b>Peak 2:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Intercept:</b> 0.812	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Result quality</b> Good			



# Size Distribution Report by Volume

v2.2



## Sample Details

**Sample Name:** CaCo3Ag 1  
**SOP Name:** mansettings.nano  
**General Notes:** Apenas 12h de reacao  
 Centrifugado 3260g 5min  
 filtrado 0,45um  
**File Name:** Hiroki\_IPEN.dts      **Dispersant Name:** Water  
**Record Number:** 99      **Dispersant RI:** 1.330  
**Material RI:** 0.14      **Viscosity (mPa.s):** 0.8872  
**Material Absorbtion:** 3.999      **Measurement Date and Time:** Friday, April 6, 2018 3:36:...

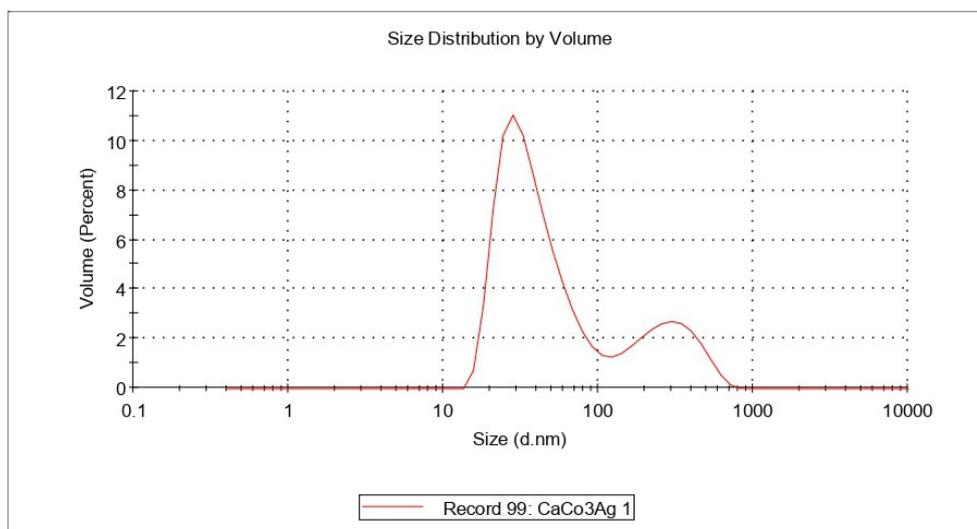
## System

**Temperature (°C):** 25.0      **Duration Used (s):** 60  
**Count Rate (kcps):** 343.8      **Measurement Position (mm):** 5.50  
**Cell Description:** Clear disposable zeta cell      **Attenuator:** 5

## Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 110.8	<b>Peak 1:</b> 40.20	77.4	21.59
<b>Pdl:</b> 0.345	<b>Peak 2:</b> 296.3	22.6	127.9
<b>Intercept:</b> 0.806	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000

**Result quality** **Good**



# Size Distribution Report by Volume

v2.2



## Sample Details

**Sample Name:** CaCo3Ag 2  
**SOP Name:** mansettings.nano  
**General Notes:** Apenas 12h de reacao  
 Centrifugado 3260g 5min  
 filtrado 0,45um  
**File Name:** Hiroki\_IPEN.dts  
**Dispersant Name:** Water  
**Record Number:** 100  
**Dispersant RI:** 1.330  
**Material RI:** 0.14  
**Viscosity (mPa.s):** 0.8872  
**Material Absorbtion:** 3.999  
**Measurement Date and Time:** Friday, April 6, 2018 3:38:...

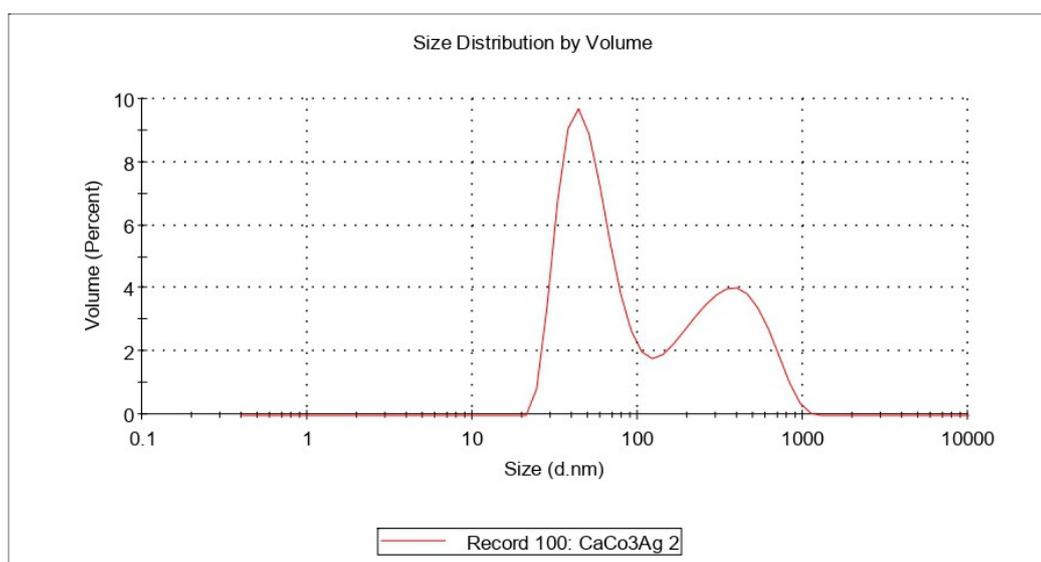
## System

**Temperature (°C):** 25.0  
**Duration Used (s):** 60  
**Count Rate (kcps):** 349.6  
**Measurement Position (mm):** 5.50  
**Cell Description:** Clear disposable zeta cell  
**Attenuator:** 5

## Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 113.1	<b>Peak 1:</b> 54.01	60.4	22.29
<b>Pdl:</b> 0.355	<b>Peak 2:</b> 369.0	39.6	187.6
<b>Intercept:</b> 0.807	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000

**Result quality** Good



# Size Distribution Report by Volume

v2.2



## Sample Details

<b>Sample Name:</b>	CaCo3Ag 2	<b>Dispersant Name:</b>	Water
<b>SOP Name:</b>	mansettings.nano	<b>Dispersant RI:</b>	1.330
<b>General Notes:</b>	Apenas 12h de reacao Centrifugado 3260g 5min filtrado 0,45um		
<b>File Name:</b>	Hiroki_IPEN.dts	<b>Viscosity (mPa.s):</b>	0.8872
<b>Record Number:</b>	97	<b>Measurement Date and Time:</b>	Friday, April 6, 2018 3:32:...
<b>Material RI:</b>	1.49		
<b>Material Absorbtion:</b>	0.001		

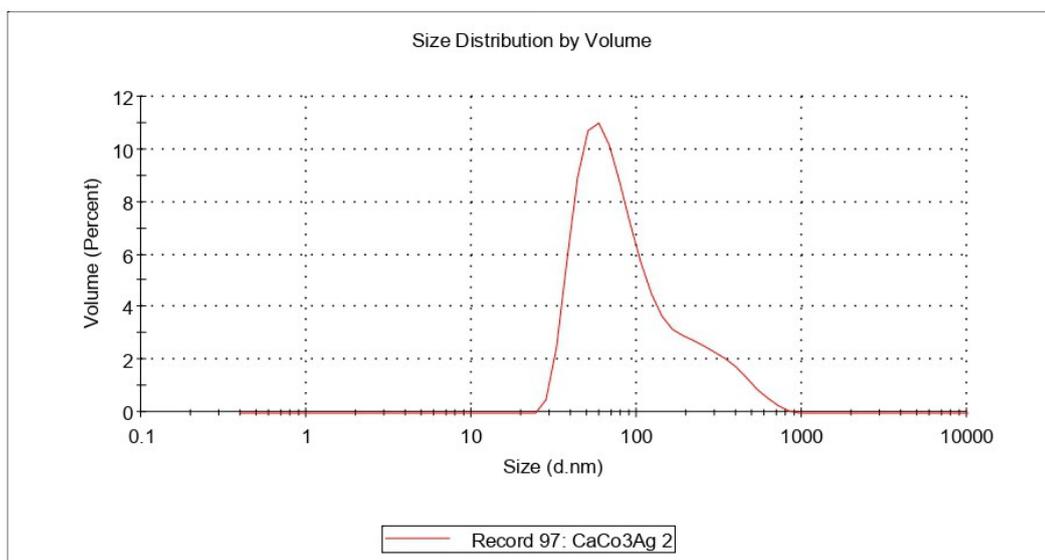
## System

<b>Temperature (°C):</b>	25.0	<b>Duration Used (s):</b>	60
<b>Count Rate (kcps):</b>	340.7	<b>Measurement Position (mm):</b>	5.50
<b>Cell Description:</b>	Clear disposable zeta cell	<b>Attenuator:</b>	5

## Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b>	112.3		
<b>Pdl:</b>	0.287		
<b>Intercept:</b>	0.812		
<b>Peak 1:</b>	117.4	100.0	111.9
<b>Peak 2:</b>	0.000	0.0	0.000
<b>Peak 3:</b>	0.000	0.0	0.000

Result quality **Good**



# Size Distribution Report by Volume

v2.2



## Sample Details

**Sample Name:** CaCo3Ag 3  
**SOP Name:** mansettings.nano  
**General Notes:** Apenas 12h de reacao  
 Centrifugado 3260g 5min  
 filtrado 0,45um  
**File Name:** Hiroki\_IPEN.dts  
**Record Number:** 101  
**Material RI:** 0.14  
**Material Absorbtion:** 3.999  
**Dispersant Name:** Water  
**Dispersant RI:** 1.330  
**Viscosity (mPa.s):** 0.8872  
**Measurement Date and Time:** Friday, April 6, 2018 3:40:...

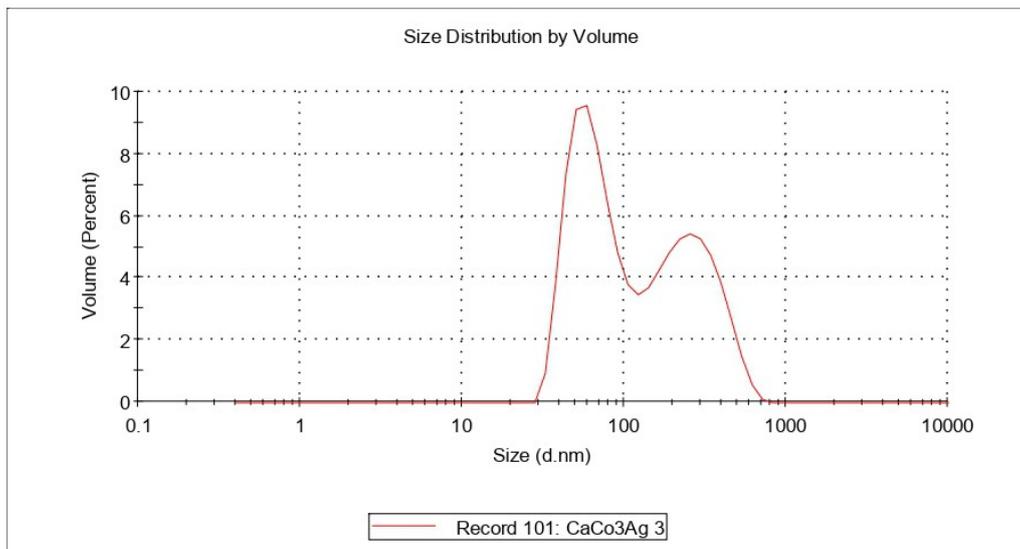
## System

**Temperature (°C):** 25.0  
**Count Rate (kcps):** 354.3  
**Cell Description:** Clear disposable zeta cell  
**Duration Used (s):** 60  
**Measurement Position (mm):** 5.50  
**Attenuator:** 5

## Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 112.4	<b>Peak 1:</b> 66.91	55.9	23.34
<b>Pdl:</b> 0.280	<b>Peak 2:</b> 268.7	44.1	115.2
<b>Intercept:</b> 0.806	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000

**Result quality** **Good**



# Size Distribution Report by Volume

v2.2



## Sample Details

**Sample Name:** CaCo3Ag 3  
**SOP Name:** mansettings.nano  
**General Notes:** Apenas 12h de reacao  
 Centrifugado 3260g 5min  
 filtrado 0,45um  
**File Name:** Hiroki\_IPEN.dts  
**Dispersant Name:** Water  
**Record Number:** 98  
**Dispersant RI:** 1.330  
**Material RI:** 1.49  
**Viscosity (mPa.s):** 0.8872  
**Material Absorbtion:** 0.001  
**Measurement Date and Time:** Friday, April 6, 2018 3:34:...

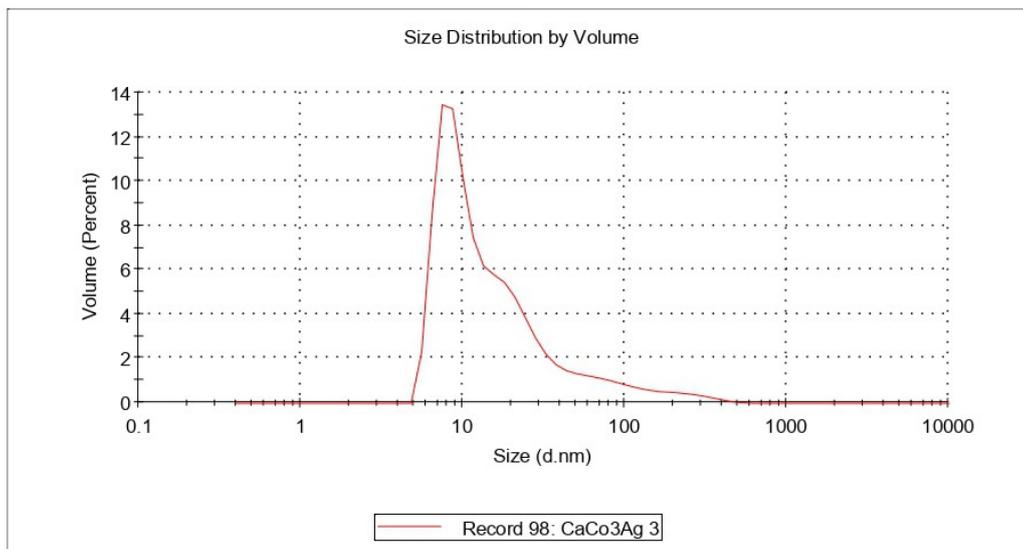
## System

**Temperature (°C):** 25.0  
**Duration Used (s):** 60  
**Count Rate (kcps):** 344.9  
**Measurement Position (mm):** 5.50  
**Cell Description:** Clear disposable zeta cell  
**Attenuator:** 5

## Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 109.5	<b>Peak 1:</b> 25.62	100.0	45.74
<b>PdI:</b> 0.291	<b>Peak 2:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Intercept:</b> 0.811	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000

**Result quality** Good



**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, Inovações e Comunicações.**