

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

Marcos Antônio Guerra

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
PET COM PARTÍCULAS METÁLICAS COM ATIVIDADE
ANTIMICROBIANA**

Poços de Caldas/MG
2015

MARCOS ANTÔNIO GUERRA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
PET COM PARTÍCULAS METÁLICAS COM ATIVIDADE
ANTIMICROBIANA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas, *Campus* de Poços de Caldas - MG. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos

Poços de Caldas/MG
2015

G934d Guerra, Marcos Antônio.

Desenvolvimento e caracterização de compósitos de PET com partículas metálicas com atividade antimicrobiana / Marcos Antônio Guerra. – Poços de Caldas, 2015.

107 f. -

Orientadora: Maria Gabriela Nogueira Campos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.

Bibliografia.

1. Compósitos poliméricos. 2. Nanopartículas. 3. Poliésteres. I. Campos, Maria Gabriela Nogueira. II. Título.

CDD: 620.192

MARCOS ANTÔNIO GUERRA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
PET COM PARTÍCULAS METÁLICAS COM ATIVIDADE
ANTIMICROBIANA**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 23 de junho de 2015.



Profa. Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profa. Dra. Mariana Altenhofen da Silva

Instituição: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar



Prof. Dr. Laos Alexandre Hirano

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

AGRADECIMENTOS

Ao Lineu Frayha, CEO da M&G Fibras Brasil, pelo apoio e incentivo na realização desse trabalho.

À professora Dra. Maria Gabriela pela orientação e pelo constante estímulo no desenvolvimento das pesquisas.

Aos analistas do CDPes da M&G Fibras Brasil, Ideraldo, Marcelo e Marco pelo intenso suporte na realização das análises e sugestões enriquecedoras.

Ao Instituto de Química da Unesp – *campus* de Araraquara, pela disponibilidade dos equipamentos para as análises de MEV e raios-X.

Ao Centro de Pesquisa de Paulínia (CPP) pelas análises de micrografia e termogravimetria.

Aos professores Dra. Neide Mariano, Dr. Gunther Brucha, Dr. Laos Hirano e Dra. Mariana Altenhofen da Silva pelas pertinentes sugestões.

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi desenvolver compósitos com micropartículas de cobre na forma esférica (MPCu-esf) e na forma de *flake* (MPCu-*flake*), com nanopartículas de cobre (NPCu) e com nanopartículas de prata + sílica (NPAg-Si), com diferentes concentrações, em matriz de poli(tereftalato de etileno)- PET. A partir dos compósitos, foram produzidos filamentos, cuja atividade antimicrobiana *in vitro* foi avaliada e comparada entre os compósitos. Foi utilizada a metodologia conforme norma AATCC-100 para avaliação do efeito bactericida das micro e nanopartículas metálicas nas bactérias *S.aureus* e *Klebsiella pneumoniae* para um tempo de incubação de 24 horas. As propriedades mecânicas como tenacidade e alongamento, as propriedades térmicas e ópticas também foram avaliadas com a finalidade de garantir que essas propriedades não foram afetadas de forma impedir a produção das fibras em escala industrial. Os resultados permitiram confirmar as características antimicrobianas de forma satisfatória para os nanocompósitos produzidos a partir das MPCu-esférica e das NPCu, ambos na concentração mínima de 0,022% m/m e para as NPAg+Si na concentração mínima de 0,045% m/m. Com relação às propriedades mecânicas, constatou-se pequena queda na tenacidade e aumento do alongamento para todos os compósitos. Nas propriedades térmicas, constatou-se leve redução das temperaturas de cristalização e de fusão cristalina dos compósitos com o aumento da concentração das partículas metálicas. Quanto às propriedades ópticas, observou-se que a cor a* (verde - vermelha) aumentou na direção da cor vermelha e a cor b* (azul – amarela) aumentou na direção da cor amarela com o aumento da concentração das partículas e a cor L* (opacidade) foi reduzida com o aumento da concentração das partículas. As informações obtidas a partir desse estudo serão relevantes para produção de tecidos e não tecidos para utilização médica, hospitalar, higiênicos e em vestuários. Além dessas aplicações, como o PET é utilizado também para a fabricação de embalagem de alimentos na forma de garrafas e filmes, os compósitos poderão ser explorados para obtenção de maior tempo de conservação dos alimentos.

Palavras-chave: Fibra antimicrobiana. PET antimicrobiano. Compósitos de PET. Nanopartículas de cobre. Nanopartículas de prata. Poliéster.

ABSTRACT

The aim of this study was to develop composites with copper microparticles in spherical form (MPCu-esf) and flake form (MPCu-flake), with copper nanoparticles (NPCu) and silver nanoparticles (NPAg+Si) in different concentrations in the poly(ethylene terephthalate)–PET matrix. Filaments were produced from these composites, whose the antimicrobial activity *in vitro* was characterized and compared between the composites. The standard method was according to AATCC-100 for assessment of the bactericidal effect metallic particles in bacteria *S. aureus* and *Klebsiella pneumoniae*. A time of 24 hours for incubation was used. The mechanical properties such as tenacity and elongation, thermal and optical properties were also evaluated for the purpose of ensuring that these properties for fiber production, were not affected so as to prevent fiber production on an industrial scale. The results confirm the satisfactory antimicrobial characteristics to the nanocomposites produced from the MPCu-spherical and NPCu, both the minimum concentration of 0.022% m/m and the NPAg-Si at minimum concentration of 0.045% m/m. Regarding to mechanical properties, there was little decrease in tenacity and elongation increase for all nanocomposites. Regarding to mechanical properties, there was little decrease in tenacity and elongation increase for all composites. With respect to thermal properties, there was reduction in the crystallization and crystalline melting temperature for the composites with increasing concentration of the metal particles. For to optical properties, it was observed that the color a * (green - red) increased toward the red color and the b * color (blue - yellow) increased toward yellow color with increasing concentration of the particles and the color L* (brightness), reduced with increasing particle concentration. Information obtained from this study will be relevant for the production of fabrics and nonwovens for medical application, hospital, hygiene and clothing. In addition to these applications, as PET is also used for manufacturing food packaging in the form of bottles and films, the composites can be exploited for greater shelf-life of food.

Keywords: Antimicrobial fiber. Antimicrobial PET. PET composites. Copper nanoparticles. Silver nanoparticles. Polyester.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidade repetitiva do PET com destaque para o grupo éster.....	17
Figura 2 - Estrutura das macromoléculas formadas por uma combinação de regiões cristalinas e amorfas.....	19
Figura 3 - Etapas do desenvolvimento da estrutura de fibras na linha de fiação.....	20
Figura 4 - Representação esquemática da fiação do PET.....	23
Figura 5 - Fatores que influenciam na birrefringência do PET.....	24
Figura 6 - Esquema geral da mudança de orientação molecular no processo de formação fibra.....	26
Figura 7 - Esquema da estrutura na região do pescoço durante o estiramento de um fio de polietileno.....	27
Figura 8 - Curvas de tensão x deformação de fibra PET com diferentes relações de estiragem “R”.....	28
Figura 9 - Curvas obtidas do ensaio tensão x deformação para polímeros....	31
Figura 10 - Gráfico de tensão x deformação ilustrando a deformação do corpo de prova ao longo do ensaio	31
Figura 11 - Fases da deformação de um polímero semicristalino.....	32
Figura 12 - Gráfico de tensão x deformação ilustrando a área sob a curva como tenacidade.....	33
Figura 13 - Curva representativa das principais transições numa análise de DSC.....	34
Figura 14 - Principais tipos de curvas de TG.....	35
Figura 15 - Comparação entre as curvas de TG e DTG.....	36
Figura 16 - Mecanismos de ação antimicrobiana exercidas pelas partículas de cobre e prata.....	46
Figura 17 - Mini extrusora utilizada para a produção de concentrados.....	50
Figura 18 - Sistema de extrusão para a produção dos filamentos.....	52

Figura 19 - Detalhe do cabeçote da extrusora com feixe de filamentos.....	52
Figura 20 - Prensa utilizada para confecção dos corpos de prova.....	53
Figura 21 - Avaliação da quantitativa da cor de acordo com a CIE.....	54
Figura 22 - Aparato para medição de viscosidade intrínseca.....	55
Figura 23 - Equipamento Vibromat para medidas do título dos filamentos	56
Figura 24 - Equipamento Fafegraph para medidas propriedades mecânicas da fibra.....	57
Figura 25 - Difratoograma da matriz PET sem a presença de pico característico de estrutura cristalina de metais.....	63
Figura 26 - Difratoograma do concentrado contendo 4,5% em peso de micropartículas de Cu da forma esférica	64
Figura 27 - Difratoograma do concentrado contendo 4,5% em peso de micropartículas de Cu da forma de <i>flake</i>	64
Figura 28 - Difratoograma do concentrado contendo 4,5% em peso de nanopartículas de cobre.....	65
Figura 29 - Difratoograma para partículas de cobre.....	65
Figura 30 - Difratoograma contendo 4,5% em peso de nanopartículas de sílica e prata.....	66
Figura 31 - Difratoograma da sílica dopada com íons de prata.....	67
Figura 32 - Corpos de prova produzidos com micropartículas de cobre na forma esférica variando de concentração no compósito.....	68
Figura 33 - Corpos de prova produzidos com micropartículas de cobre na forma de <i>flakes</i> variando de concentração no compósito.....	68
Figura 34 - Corpos de prova produzidos com nanopartículas de cobre variando de concentração no compósito.....	69
Figura 35 - Corpos de prova produzidos com nanopartículas de prata variando de concentração no compósito.....	69
Figura 36 - Comparação da variação da cor L em função da concentração de partículas para os diferentes compósitos.....	71
Figura 37 - Comparação da variação da cor a* em função da concentração de partículas para os diferentes compósitos.....	72

Figura 38 - Comparação da variação da cor b* em função da concentração de partículas para os diferentes compósitos.....	73
Figura 39 - Comparação da variação da viscosidade intrínseca em função da concentração de partículas para os diferentes compósitos	74
Figura 40 – Propriedades mecânicas dos filamentos produzidos com compósitos de MPCu-esférica	75
Figura 41 – Propriedades mecânicas dos filamentos produzidos com compósitos de MPCu- <i>flake</i>	76
Figura 42 – Propriedades mecânicas dos filamentos produzidos com compósitos de NPCu.....	77
Figura 43 – Propriedades mecânicas dos filamentos produzidos com compósitos de NP Ag + Si	77
Figura 44 - Curvas de DSC dos compósitos com diferentes concentrações de MPCu-esférica.....	79
Figura 45 - Curvas de DSC dos compósitos com diferentes concentrações de MPCu- <i>flake</i>	80
Figura 46 - Curvas de DSC dos compósitos com diferentes concentrações de NPCu.....	81
Figura 47 - Curvas de DSC dos compósitos com diferentes concentrações de NP Ag+Si.....	82
Figura 48 - Taxa de redução microbiana avaliada nos filamentos do compósito com o aumento da concentração de MPCu esférica....	85
Figura 49 - Taxa de redução microbiana avaliada nos filamentos do compósito com o aumento da concentração de MPCu <i>flake</i>	86
Figura 50 - Taxa de redução microbiana avaliada nos filamentos do compósito com o aumento da concentração de NPCu.....	86
Figura 51 - Taxa de redução microbiana avaliada nos filamentos do compósito com o aumento da concentração de NP Ag+Si.....	87
Figura 52 - Micrografia de superfície para as micropartículas de cobre na forma esférica.....	88
Figura 53 - Micrografia de superfície para as micropartículas de cobre na forma de <i>flake</i>	89
Figura 54 - Micrografia de superfície para as nanopartículas de cobre.....	89

Figura 55 - Micrografia da superfície dos filamentos produzidos com compósito de Ag contendo 0,180% de nanopartículas de Ag+Si e micropartículas de TiO ₂	90
Figura 56 - Micrografia da superfície dos filamentos produzidos com compósito de Cu contendo 0,180% de nanopartículas de Cu e micropartículas de TiO ₂	91
Figura 57 - Micrografia da distribuição e identificação das NP's de Cu e Ti nos corpos de prova do compósito com NPCu.....	92
Figura 58 - Identificação de partículas no compósito com NPCu.....	92
Figura 59 - Micrografia da distribuição e identificação das NP's de Ag e Ti nos corpos de prova do compósito com NPAg+Si.....	93
Figura 60 - Identificação de partículas de Ag no compósito com NPAg+Si.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre processos de aplicação de aditivos antimicrobianos.....	15
Tabela 2 - Micro-organismos envolvidos na maioria das infecções nosocomiais.....	37
Tabela 3 - Proporções entre o polímero têxtil e o concentrado para produção dos compósitos em forma de filamentos	51
Tabela 4 - Resultado da porcentagem de cinzas obtidas concentrados de cobre e de prata.....	61
Tabela 5 - Propriedades viscosimétricas e mecânicas da fibra PET.....	78
Tabela 6 - Resíduo final obtido das análises termogravimétrica dos compósitos.....	83

ABREVIATURAS

ABRAFAS	Associação Brasileira de Fibras Artificiais e Sintéticas
ABRAPA	Associação Brasileira de Produtores de Algodão
CIE	Comissão Internacional em Iluminação (<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>)
DMT	Dimetil Tereftalato
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria diferencial (<i>Derivative Thermogravimetric</i>)
DTEX	Decitex. Unidade de título da fibra. 1 dtex = peso em g de 10000 m de filamento
MEG	Monoetileno Glicol
NP, NPs	Nanopartícula, Nanopartículas
NPAg	Nanopartícula de Prata
NPCu	Nanopartícula de Cobre
MIC	Concentração Mínima Inibitória
MBC	Concentração Mínima Bactericida
MPCu-esférica	Micropartícula de Cobre na forma esférica
MPCu-flake	Micropartícula de Cobre na forma de <i>flake</i>
PBT	Poli (tereftalato de butileno)
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PET-MPCu-esf	Compósito de PET com partículas de cobre na forma esférica
PET-MPCu-flake	Compósito de PET com partículas de cobre na forma de flakes
PET-NPCu	Compósito de PET com nanopartículas de cobre
PET-NPAg+Si	Compósito de PET com nanopartículas de prata e sílica
PTA	Ácido Tereftálico Purificado
Tg	Temperatura de Transição Vítreá
TGA	Análise termogravimétrica
Tc	Temperatura de cristalização
Tm	Temperatura de fusão cristalina
TNT	Tecido não-tecido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3	MOTIVAÇÃO.....	14
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
4.1	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET.....	16
4.1.1	As fibras de PET.....	17
4.1.2	O processo de fabricação de fibras de PET.....	18
4.1.2.1	Síntese.....	21
4.1.2.2	Fiação.....	22
4.1.2.3	Estiragem.....	24
4.1.2.4	Tratamento térmico.....	29
4.1.3	Propriedades finais importantes das fibras de PET.....	29
4.1.3.1	Propriedades viscosimétricas.....	29
4.1.3.2	Propriedades mecânicas.....	30
4.1.3.3	Propriedades térmicas.....	34
4.2	OS MICRO-ORGANISMOS COMO AGENTES DE INFECÇÕES E DOENÇAS.....	36
4.3	AS FIBRAS ANTIMICROBIANAS: O ESTADO DA ARTE.....	38
4.4	NANOTECNOLOGIA: ESTUDOS E TENDÊNCIAS.....	38
4.5	NANOCOMPÓSITOS E COMPÓSITOS DE METAIS EM MATRIZ POLIMÉRICA.....	40
4.6	PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS DAS MICRO E NANOPARTÍCULAS.....	40

4.7	MICRO E NANOPARTÍCULAS DE COBRE.....	41
4.8	NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	41
4.9	MECANISMOS DE AÇÃO ANTIMICROBIANA DAS PARTÍCULAS DE COBRE E PRATA.....	45
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
5.1	MATERIAIS.....	48
5.1.1	Para as matrizes do concentrado e do compósito.....	48
5.1.2	Agente antimicrobiano.....	48
5.2	MÉTODOS.....	49
5.2.1	Produção dos concentrados.....	49
5.2.2	Metodologias utilizadas para caracterização dos concentrados.....	50
5.2.3	Produção de corpos de prova dos compósitos de cobre e prata e sílica.....	51
5.3	METODOLOGIA UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DOS FILAMENTOS.....	53
5.3.1	Propriedades ópticas.....	53
5.3.2	Propriedades viscosimétricas.....	54
5.3.3	Propriedades mecânicas.....	56
5.3.4	Propriedades térmicas.....	57
5.3.4.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	57
5.3.4.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	58
5.3.5	Dispersão das partículas.....	58
5.3.6	Ensaio de atividade antimicrobiana.....	59
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
6.1	CONCENTRADOS.....	61
6.1.1	Caracterização quantitativa do teor de cinzas.....	61

6.1.2	Caracterização dos concentrados através de raios-X.....	62
6.2	CORPOS DE PROVA.....	67
6.2.1	Corpos de prova com partículas de cobre.....	67
6.2.2	Corpos de Prova produzidos com nanopartículas de prata e sílica.....	69
6.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	70
6.3.1	Cor L*.....	70
6.3.2	Cor a*.....	71
6.3.3	Cor b*.....	72
6.4	VISCOSIDADE INTRÍNSECA.....	72
6.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILAMENTOS.....	75
6.6	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	78
6.6.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	78
6.6.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	83
6.7	ATIVIDADES ANTIMICROBIANAS.....	84
6.8	MICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS.....	88
6.9	DISPERSÃO E IDENTIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS NOS FILAMENTOS.....	90
6.10	IDENTIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS NOS COMPÓSITOS.....	91
6.10.1	Identificação de partículas de cobre no compósito com MPCu-esférica.....	91
6.10.2	Identificação de partículas de prata no compósito com NPAg+Si.....	93
6	CONCLUSÃO.....	94
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
	REFERÊNCIAS.....	96
	APÊNDICES.....	103

1 INTRODUÇÃO

A ideia de produzir fibras para aplicações têxteis com características antimicrobianas é antiga e desde muito tempo atrás tem despertado a curiosidade de vários pesquisadores em vários centros de pesquisas e universidades em todo mundo (1).

Particularmente, em fibras como o algodão, o poliéster, as poliamidas e as acrílicas despertou-se interesse ainda maior visto que tais fibras são utilizadas para produção de artigos têxteis que ficam em contato direto com a pele dos seres humanos. Esses artigos, uma vez que protegem a pele da flora transitória, podem também acumular em suas tramas micro-organismos nocivos à saúde. Muitos produtos químicos têxteis e arremates contêm substâncias que sustentam o crescimento microbiano. Além disso, muitas especialidades têxteis, quando diluídas, produzem um ambiente bastante favorável para crescimento microbiológico (2).

Com relação ao desenvolvimento de micro-organismos, as fibras sintéticas levam vantagens em relação às fibras naturais já que apresentam maior resistência à decomposição por ação de micro-organismos. Já as fibras naturais são mais propensas a serem degradadas por fungos e bactérias (3).

Quando se trata de fibras e tecidos, o que se espera é que o produto em utilização tenha a proteção antimicrobiana adequada. Isso quer dizer que a flora residente na pele humana deve ser preservada quando um artigo têxtil for utilizado por longo tempo em contato com a pele (4).

Atualmente, já existem fibras naturais e tecidos sintéticos com características antimicrobianas contendo cobertura externa "*coating*" para diferentes aplicações, com bons resultados. Porém, o tratamento "*coating*", embora tenha levado vantagem de não modificar as propriedades das fibras e tecidos, não oferecem resistência antimicrobiana duradoura, principalmente quando submetidos ao processo de lavagens e tratamentos químicos (como, por exemplo, para alvejamento e tingimento em altas temperaturas). Sob esse aspecto, um produto com características intrínsecas de proteção antimicrobiana seria desejável (5). Essa proteção torna-se especialmente viável no caso das fibras e tecidos sintéticos, já que o projeto de

síntese do polímero poderá contemplar a incorporação de aditivos específicos que conferem a característica desejada no interior à massa (6).

As atividades antimicrobianas tanto do cobre quanto da prata são conhecidas desde a antiguidade, porém, com o avanço da nanotecnologia, desenvolvimento de novos materiais e combinação de materiais (compósitos) foi possível aumentar a eficiência para a proteção microbiana em fibras e tecidos sintéticos, a partir da utilização desses compósitos (7).

Diante do que foi exposto, esse trabalho teve como objetivo a pesquisa experimental, isto é, o desenvolvimento e a caracterização de compósitos com partículas de cobre e prata com diferentes concentrações. A partir dos compósitos foram produzidos filamentos e com esses, os corpos de prova para a caracterização final. A relevância desse trabalho está na obtenção de nanocompósitos com atividade antimicrobiana duradoura, produzidos a partir da incorporação de partículas de cobre e de prata na matriz polimérica PET (compósitos), para aplicação industrial na fabricação de fibras e tecidos.

2 OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho foram definidos como objetivo geral e objetivos específicos.

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar compósitos de PET para produção de fibras, com ação antimicrobiana, a partir da incorporação de partículas de cobre e prata com diferentes concentrações.

2.2 Objetivos específicos

- a) Produzir os filamentos de compósitos de PET com diferentes concentrações de partículas de Cu e Ag através de extrusão com fiação contendo 25 orifícios com diâmetro de 400 micrômetros;
- b) Quantificar e avaliar distribuição das partículas nos filamentos;
- c) Analisar as propriedades viscosimétricas, mecânicas e térmicas dos filamentos;
- d) Elaborar os corpos de prova (feltro) de compósitos de PET com os filamentos produzidos com as diferentes concentrações de partículas de Cu e Ag;
- e) Analisar as propriedades ópticas e antimicrobianas dos compósitos;
- f) Avaliar comparativamente as propriedades dos compósitos para as diferentes concentrações utilizadas.

3 MOTIVAÇÃO

O interesse nessa linha de pesquisa surgiu diante da demanda crescente de fibras e tecidos com características antimicrobianas com caráter permanente. A busca por aditivos especiais é antiga, mas, só recentemente, com o desenvolvimento de partículas cada vez menores, é que sua utilização em matrizes poliméricas está sendo realizada com sucesso na obtenção de compósitos com diferentes polímeros (8).

O conhecimento do efeito antimicrobiano de partículas de Cu e Ag em matriz de PET para aplicação em fibras e tecidos visa atender a uma gama enorme de produtos utilizados pela sociedade (9). Das fibras sintéticas, o PET é a fibra mais utilizada para diferentes tipos de aplicações. Nesse contexto, tecidos com características antimicrobianas com longa duração para aplicação em peças que, em geral, são facilitadoras de acúmulo e proliferação de bactérias nocivas, cada vez mais serão aceitas e exigidas pela sociedade. No caso de micro-organismos patogênicos, a importância dos tecidos antimicrobianos está justamente na contribuição para higiene e saúde visando reduzir infecções causadas pelos mais diversos tipos de bactérias, fungos, vírus, etc. Os tecidos com atividades antimicrobianas poderão ter aplicações médicas e hospitalares em roupas de cama, toalhas, revestimentos de colchões, roupas profissionais e pessoais, em ambientes domésticos em carpetes, tapetes, cortinas, almofadas e forrações. Na indústria automotiva e aeronáutica em tecidos para forrações, enchimentos e carpetes. As fibras antimicrobiais também poderão ser utilizadas em filtros para equipamentos de ar condicionado e em indústrias de alimentos e cosméticos.

O conhecimento da ação antimicrobiana de nanocompósitos de PET poderá fomentar pesquisas para tornar o custo dos nanocompósitos antimicrobianos cada vez mais reduzidos buscando assim ampliar a sua utilização.

Na Tabela 1 estão apresentadas as vantagens e desvantagens entre os processos de aplicação de aditivos antimicrobianos em processos industriais de fabricação de fibras e tecidos.

Tabela 1- Comparação entre processos de aplicação de aditivos antimicrobianos

PROCESSO REVESTIMENTO	
VANTAGENS	DESVANTAGENS
Facilidade de aplicação Mantem as características originais das fibras, filamentos e tecidos Menor custo (produtor e cliente)	Proteção não duradoura Pode alterar o toque*
PROCESSO ADITIVAÇÃO EM MASSA	
Proteção duradoura Pouca interferência no toque Simplificação de processamento	Custo maior para o produtor Tem que ser compatível com o polímero Pode causar alterações no polímero

*Sensibilidade em contato com a pele

Fonte: Do autor.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica, foram considerados os principais temas envolvidos no trabalho.

4.1 O POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) –PET

Os poliésteres são uma das mais importantes classes de polímeros em uso na atualidade. Em sua forma mais simples, os poliésteres são produzidos pela reação de policondensação de um glicol (ou diálcool) com um ácido carboxílico difuncional (ou diácido). Centenas de poliésteres existem devido à grande possibilidade de combinações de diálcoois e diácidos, embora poucos têm importância comercial (10).

A humanidade vem utilizando poliésteres naturais desde os tempos antigos. Existem relatos do uso de goma-laca (um poliéster natural, segregada pelo inseto *coccus lacca*) pelos antigos egípcios para embalsamar múmias. Os poliésteres sintéticos tiveram início com o desenvolvimento de poliésteres alifáticos em 1928 nos laboratórios da DuPont, pela equipe do Dr. Carothers. Porém, devido ao baixo peso molecular e sem nenhuma propriedade importante, não tinham atratividade comercial. Com a continuidade da pesquisa e com a descoberta de poliésteres aromáticos pelos ingleses J.R. Whinfield e J.T. Dickson, em 1941, foi possível à obtenção do poli(tereftalato de etileno) - PET com propriedades mecânicas melhores e foi patenteado para sua utilização em fibras para aplicação têxteis. Porém, a produção em escala comercial somente iniciou-se em 1955 (10). Em 1962, surgiu o primeiro poliéster pneumático utilizado pela Goodyear e só nos anos 70 o processo de injeção e sopro permitiu a introdução do PET na aplicação de garrafas, revolucionando o mercado de embalagens, principalmente o segmento de bebidas. O PET para embalagem chegou ao Brasil aproximadamente em 1988 com a garrafa descartável (11).

Atualmente, o PET é o poliéster mais importante do ponto de vista de sua aplicação, e é usado para garrafas para refrigerantes e água, fibras e filamentos

para tecidos e enchimentos, filmes para embalagens e fotografia e fitas de arqueamento, entre outras. Algumas marcas tradicionais são Dacron®, Fortrel®, Terylene®, e Mylar®, demonstrando a extensa aplicação e abrangência do PET (10).

O processo de obtenção do PET é o mesmo tanto para fabricação de fibras quanto para resinas. A principal diferença entre o PET utilizado para aplicação têxtil e para aplicação em embalagens está na massa molar: para fibras, a massa molar avaliada através da viscosidade intrínseca é da ordem de 0,550 – 0,650 dl/g enquanto para aplicação em embalagens a viscosidade atinge valor de até 0,840 dl/g obtida através do processo de polimerização no estado sólido (12). De toda forma, a molécula apresenta a mesma estrutura química conforme Figura 1.

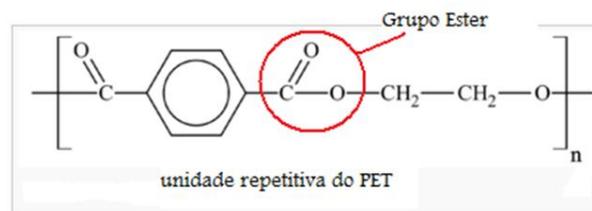


Figura 1- Unidade repetitiva do PET com destaque para o grupo éster

Fonte: Adaptado de SCHEIRS; LONG (2003)

4.1.1 As Fibras de PET

A fibra de PET ou poliéster é considerada a fibra sintética mais versátil entre todas as fibras manufaturadas. As propriedades físicas, mecânicas e químicas, a facilidade do processamento, a qualidade do produto final utilizada tanto pura quanto misturada com o algodão ou com outras fibras naturais e o baixo custo relativo torna a fibra de poliéster a fibra sintética mais consumida mundialmente. Estas características fazem com que a aplicação das fibras PET se estenda, além do vestuário, para aplicações técnicas e industriais (13-14). De acordo com a ABRAFAS – Associação Brasileira de Fibras Artificiais e Sintéticas (15), em 2014, o Brasil consumiu um total de 635,6 mil t de fibras e filamentos manufaturados, sendo que 616 mil t foram de fibras sintéticas (aproximadamente 97%) e das fibras sintéticas, 479,5 mil t foram de fibras PET (aproximadamente 75%). Isso mostra que, das fibras

sintéticas, o poliéster é de longe também a fibra mais consumida no Brasil depois do algodão que, segundo a ABRAPA - Associação Brasileira de Produtores de Algodão, em 2014 o consumo foi de 820 mil toneladas (16). E, conforme pode ser verificado nas publicações da ABRAFAS, o crescimento do consumo de fibras de poliéster entre 2000 e 2014 foi de 45%.

4.1.2 O Processo de fabricação de fibras de PET

A maioria das propriedades da fibra é determinada pela estrutura da fibra, isto é, pela composição química, constituição molecular do polímero, cristalinidade, orientação molecular e arranjo cristalino. Por outro lado, as características estruturais são determinadas pelo processo de manufatura, iniciando pela síntese do monômero, polimerização, fiação, estiragem, tratamento térmico e etapas complementares. Isso quer dizer que, deverá haver um compromisso entre as condições do processo, estrutura e propriedades finais desejadas (17).

As fibras de poliéster, assim como as demais fibras sintéticas, devem ter a combinação de características químicas e reológicas para que existam condições favoráveis à fiabilidade. As propriedades químicas poliméricas mais importantes para a produção de fibras são (17):

- a) Massa molar: Deve ser relativamente alta, para que o polímero possa originar fibras de maior extensão. O comprimento médio das moléculas da cadeia deve ser da ordem de 1000 Å, ou maior, para que o polímero tenha resistência necessária para que o filamento não se rompa durante o processamento;
- b) Linearidade: De maneira geral, somente polímero predominantemente lineares (e com alto grau de simetria) podem formar regiões cristalinas em grande quantidade. Um elevado percentual de cristalinidade permite uma maior interação entre as cadeias poliméricas, o que leva ao aumento da resistência da fibra;
- c) Forças de interação interfibras: Para que ocorra uma alta interação (*cross linking*) entre as fibras deve haver suficiente grau de união intermolecular, intensificado com a presença de ligações do tipo hidrogênio, forças de Van der Waals, ligações covalentes, ligações cruzadas e ou ligações iônicas;

d) Orientação: As fibras são formadas por um elevado número de cadeias, e é primordial que as moléculas que as compõem possuam alto grau de orientação. Essa orientação é responsável pela fibra apresentar boa resistência à tração.

As macromoléculas podem se arranjar formando regiões amorfas ou cristalinas. Conforme pode ser visualizado na Figura 2, as regiões onde as moléculas estão dispostas de maneira regular são definidas como cristalinas. Entre as regiões ordenadas, há moléculas que estão dispostas de maneira aleatória e desorganizadas, e estas são descritas como regiões amorfas (17).

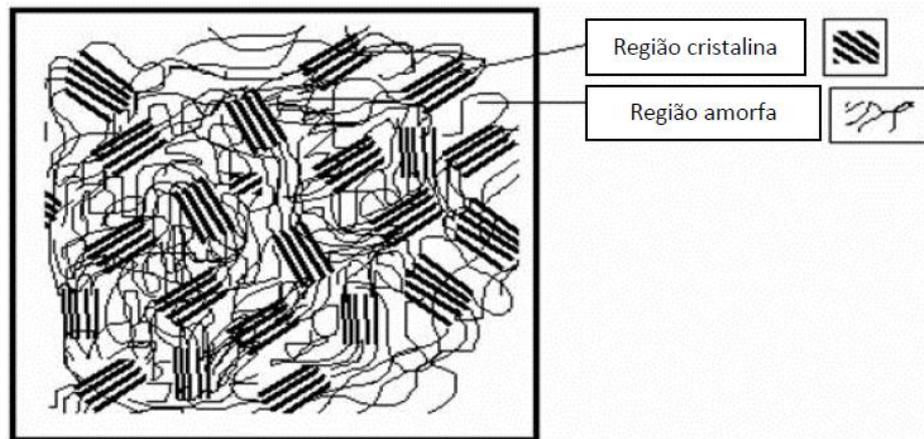


Figura 2 - Estrutura das macromoléculas formadas por uma combinação de regiões cristalinas e amorfas.

Fonte: Adaptado de GUPTA; KOTHARI (1997).

O grau de cristalinidade é a indicação da quantidade de regiões cristalinas em relação às regiões amorfas. A importância da cristalinidade está no fato de esta influenciar nas propriedades da fibra como, por exemplo, a dureza, módulo, tensão, rigidez e ponto de fusão. Dessa forma a cristalinidade do polímero é a propriedade chave no desenvolvimento de fibras de alto desempenho.

Para fabricação das fibras, o polímero selecionado é extrudado através de feiras, por onde ocorre a orientação das moléculas. A orientação dependerá de diversos fatores, como a força de estiramento, a velocidade da rosca, temperatura do material fundido, número de orifícios na feira. Durante a saída das feiras, os filamentos são solidificados ao entrar em contato com uma corrente de ar frio (10,17).

Na Figura 3 estão ilustradas de forma esquemática as etapas envolvidas no desenvolvimento da estrutura cristalina da fibra PET, através da passagem pela fieira.

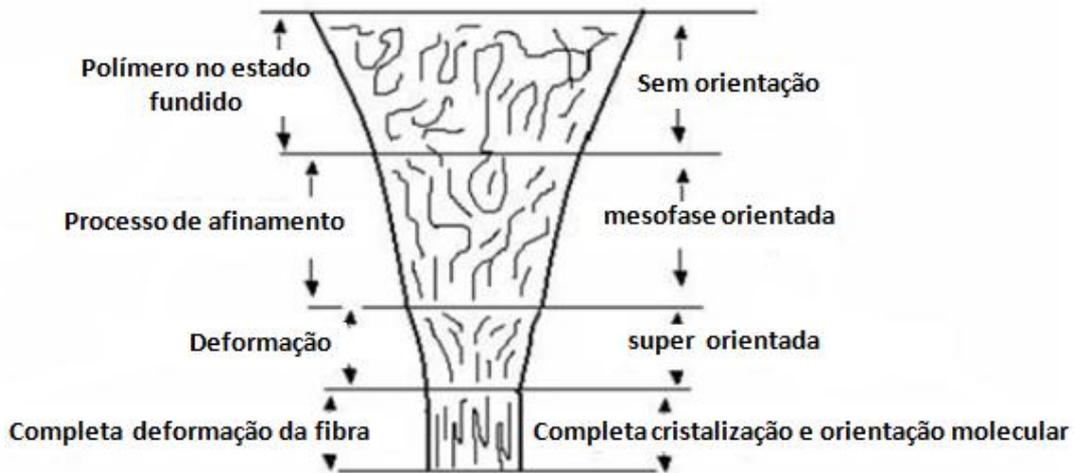


Figura 3 - Etapas de desenvolvimento da estrutura de fibras na linha de fiação.

Fonte: Adaptado de GUPTA; KOTHARI (1997).

- a) Polímero no estado fundido: Inicialmente o polímero se encontra no estado fundido e com suas moléculas desorientadas;
- b) Processo de afinamento: A partir de velocidades de estiramento entre 3000 e 4000 m/min, a tensão atinge níveis próximos a 1 N/mm². Nesse ponto, o polímero fundido sai do estado desorientado para um estado com alguma orientação. Com a continuidade do estiramento e com a diminuição do diâmetro em um processo de afinamento, haverá a formação de uma mesofase orientada (fase intermediária entre um líquido e um sólido);
- c) Deformação: Em seguida, há uma deformação em forma de “pescoço” na linha extrudada, na qual o filamento atingirá a sua máxima redução de diâmetro, não sofrendo mais nenhuma alteração;
- d) Completa deformação da fibra: Finalizada a deformação, há a completa cristalização e orientação das moléculas constituinte do polímero.

O processo de fabricação da fibra de PET é dividido nas seguintes etapas consecutivas: Síntese do PET, fiação, estiragem e tratamento térmico (10, 17).

4.1.2.1 Síntese

A síntese do PET é dividida em duas etapas: a esterificação e a polimerização.

A esterificação é a etapa na qual ocorre a reação entre o ácido tereftálico (PTA) ou dimetil tereftalato (DMT) com o monoetileno glicol (MEG). A reação via PTA é chamada de reação de esterificação direta. Essa reação é heterogênea e dispensa a adição de catalisadores e atualmente é utilizada em processos mais modernos e de larga escala. A reação ocorre em temperaturas entre 240 e 260 °C com a liberação de água como subproduto. A razão molar entre PTA e MEG, dependendo da tecnologia utilizada, situa-se entre 1,0 e 1,5. Por outro lado, a reação via DMT é chamada de reação de transesterificação. A reação de transesterificação ocorre com a utilização de catalisador em temperaturas entre 170 e 210°C, com a liberação de metanol como subproduto. A razão molar entre DMT e MEG situa-se entre 2,0 e 2,3 (10, 18, 19).

Na polimerização, as moléculas de monômero reagem quimicamente entre si, para formar o polímero PET. A reação de polimerização é por policondensação com a formação de MEG como subproduto. Ocorre em temperaturas de 280°C, com catalizador e vácuo. O vácuo utilizado em processos industriais retira o MEG formado, favorecendo a reação no sentido de formação dos produtos e conseqüentemente o aumento da massa molar (comprimento da cadeia polimérica) (12, 19). A massa molar obtida em processos industriais durante a polimerização chega até aproximadamente 28000 g/mol. O aumento da massa molar é acompanhado pelo aumento da viscosidade da massa em polimerização e é rigorosamente controlada por instrumentos instalados nas linhas de transferência para as máquinas de fiação (10).

A massa molar é monitorada frequentemente pela análise da viscosidade intrínseca, e a relação entre elas é definida pela equação de Mark-Houwink (10) descrita pela Equação 1:

$$\eta = K \cdot (Mn)^a \quad (1)$$

Onde:

η = Viscosidade intrínseca (dl/g)

K, a = Constantes determinadas para um sistema polímero/solvente numa determinada temperatura. Para o PET $K = 1,7 \cdot 10^{-4}$ e $a = 0,83$ na temperatura de 25 °C (10, 20).

A importância do controle de viscosidade é que ela pode prever o comportamento do processo de fiação e estiragem além das propriedades mecânicas finais da fibra (17).

4.1.2.2 Fiação

A produção de fibras e filamentos de PET envolve a fiação do polímero fundido, estiragem e tratamento térmico. As propriedades finais da fibra como tenacidade, alongamento e tingibilidade são determinados pelos parâmetros estruturais como a orientação molecular e cristalinidade (21).

A orientação desenvolvida no fio é o resultado da deformação sob tensão do fluxo de polímero no estado fundido. A orientação final do fio é determinada pela taxa relativa do escoamento e desorientação térmica promovida pelo fenômeno do relaxamento. Essa taxa é governada pela variação de velocidade e temperatura ao longo do fio, conforme representação esquemática na Figura 4-a. A Figura 4-b representa, de forma esquemática, o cabeçote contendo a bomba de polímero que pressuriza o polímero fundido através da fieira (placa metálica contendo orifícios) por onde passa o polímero, formando assim um feixe de filamentos contínuos. Esse feixe ao sair da fieira recebe um fluxo de ar que promove o resfriamento. Esse fluxo de ar tem temperatura, vazão e velocidade controladas e podem ser ajustados conforme o diâmetro e seção transversal dos filamentos a serem produzidos (21-22).

Na interpretação de Ziabicki, A. (1976) a fiabilidade de um polímero é definida pela formação de uma linha de fundido sem ruptura. E para haver fiabilidade do fundido é preciso haver viscoelasticidade.

Os fios se solidificam a uma distância da fieira conhecida como linha de congelamento. Quanto mais curta for essa distância, mais rápido será o resfriamento e mais orientado será o filamento (17).

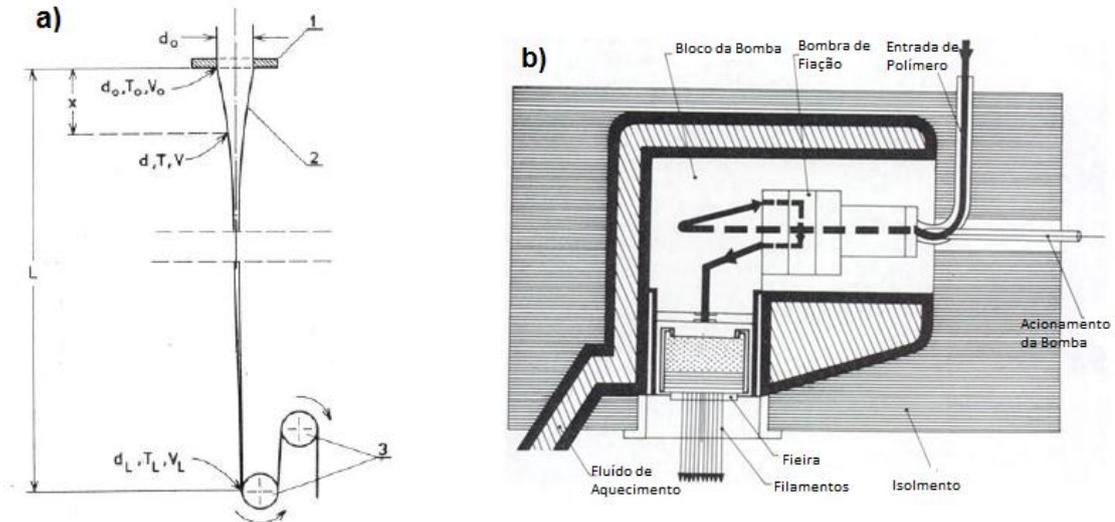


Figura 4 - Representação esquemática da fiação do PET:

- a) Esquema da fiação: 1 – fieira, 2 – filamento e 3 – conjunto de elementos de tração do filamento;

Fonte: ZIABICKI (1976 p.150)

- b) Representação esquemática do cabeçote contendo a bomba de polímero e a fieira

Fonte: Adaptado de GUPTA, KOTHARI (1997)

O grau de orientação axial das fibras é caracterizado pela birrefringência óptica. A birrefringência Δn pode ser interpretada como a soma das contribuições das regiões cristalinas e amorfas de acordo com a Equação 2 (22) :

$$\Delta n = \Delta n_{cr} + \Delta n_{am} + \Delta n_f = K_{cr}\theta_c f_{cr} + K_{am}(1 - \theta_c)f_{am} + \Delta n_f \quad (2)$$

Onde:

Δn = birrefringência total

Δn_{cr} = birrefringência da fase cristalina

Δn_{am} = birrefringência da fase amorfa

Δn_f = birrefringência de forma

K_{cr} = constante do material na forma cristalina

Θ_c = Grau de cristalinidade

f_{cr} = fator de orientação da fase cristalina

f_{am} = fator de orientação da fase amorfa

K_{am} = constante do material na forma amorfa

A Figura 5 ilustra alguns parâmetros que influenciam na birrefringência do PET.

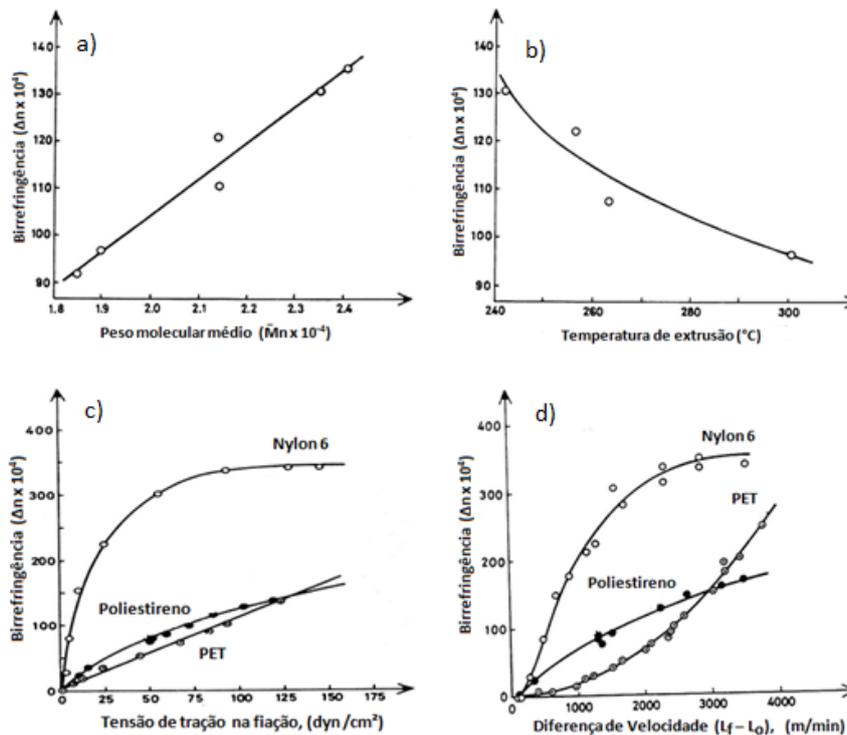


Figura 5: Fatores que influenciam na birrefringência do PET.

a) Peso molecular médio

b) Temperatura do polímero na extrusão

c) Tensão exercida pelo sistema de tracionamento nos filamentos da fiação

d) Diferença de velocidade entre o sistema de tracionamento e velocidade de extrusão

Fonte : ZIABICKI (1976 p. 206 e 210)

4.1.2.3 Estiragem

O processo de estiragem é subsequente à etapa da fiação. Características físicas e mecânicas das fibras obtidas na etapa da fiação são inferiores em relação às exigidas pela indústria têxtil (19). Em geral, a fibra não estirada exibe baixa tenacidade, alta deformação plástica e baixo módulo de elasticidade. A operação que melhora essas características é a “estiragem”, que consiste em alongar o material fiado sólido, de forma irreversível, entre 20 e 2000% do seu comprimento original. Esse alongamento é acompanhado pela extensão e paralelização das macromoléculas e cristalitos ao longo do eixo axial da fibra. Frequentemente, na orientação ocorre mudança na estrutura (cristalização ou parcial destruição das regiões cristalinas) em outras características estruturais (10, 22). O processo industrial de estiragem ocorre em máquinas denominadas estiradeiras, compostas por dois conjuntos de cilindros que giram com velocidades diferentes. A relação entre a velocidade do conjunto de cilindros posteriores (maior velocidade) e a velocidade do conjunto de cilindros anteriores (menor velocidade) é definida como a relação de estiragem “**R**”. Essa relação é fixada de acordo com as características finais desejadas para a fibra.

a) Efeitos da estiragem na estrutura fibra

Durante o processo de estiragem podem ser notados os seguintes os seguintes efeitos na estrutura do polímero componente da fibra:

a.1) Orientação das moléculas e dos cristais

Durante todas as fases de processamento da fibra ocorre variação na orientação molecular do filamento. A Figura 6 representa esquematicamente o fator de orientação para as principais fases do processo de produção de fibras. Pode ser notado que o grau de orientação produzido durante a estiragem é muito maior quando comparado com a fiação (22). Na fase de tratamento térmico, observa-se dois eventos: Se a filamento for mantido sob tensão, ainda ocorrerá um leve aumento de orientação. Por outro lado, se o filamento estiver livre, este sofrerá um pequeno encolhimento devido ao relaxamento das moléculas.

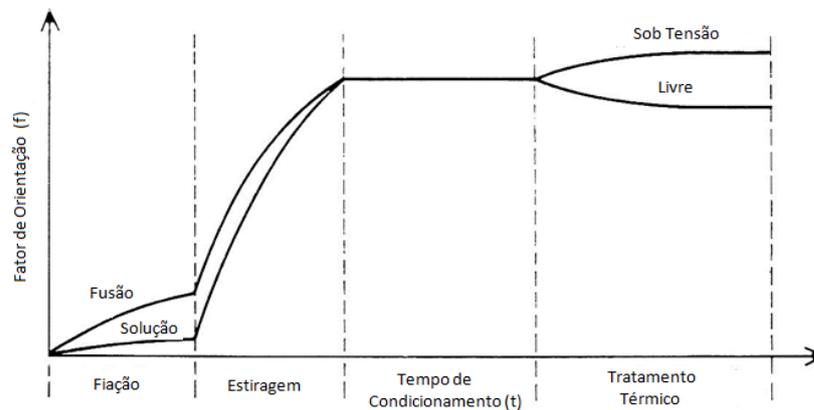


Figura 6 - Esquema geral da mudança de orientação molecular no processo de formação de fibras

Fonte: ZIABICKI (1976, p. 104)

a.2) Cristalinidade

O grau de orientação sempre aumenta com a estiragem e a cristalinidade pode mudar em ambas as direções. Três tipos de comportamento podem ser distinguidos (23):

- A deformação não afeta a estrutura da fase: uma porção amorfa não estirada permanece amorfa após a estiragem, a porção cristalina não muda seu grau de cristalinidade;
- A deformação é acompanhada pela destruição parcial da estrutura original e redução da cristalinidade;
- A deformação é acompanhada por cristalização adicional e um aumento da cristalinidade

a.3) Morfologia e mecanismo da estiragem

Durante a estiragem de polímeros, pequenas deformações já promovem deformações nas esferulitas (22). Esse fato pode ser observado diretamente através de microscópio óptico, através do ângulo do espalhamento de luz. Quando ocorrem elevadas deformações, as esferulitas são destruídas, as fibrilas são separadas e reconstruídas. A estrutura fibrilar resultante consiste, de acordo com o modelo de cadeias dobradas, cadeias paralelas ou inclinadas em relação ao eixo de estiramento. Durante o estiramento, a estrutura envolvida consiste na formação de “pescoço” e, nessa região, tanto a deformação quanto à tensão não é uniforme.

Enquanto a porção axial sofre simples extensão, as camadas periféricas são alongadas e cisalhadas em graus diferentes. Estudos de raios-X revelam diferenças nas estruturas intermediárias entre a região axial e as camadas periféricas do filamento. A Figura 7 ilustra a transformação estrutural de um filamento durante o processo de estiragem evidenciando a formação do “pescoço” (22).

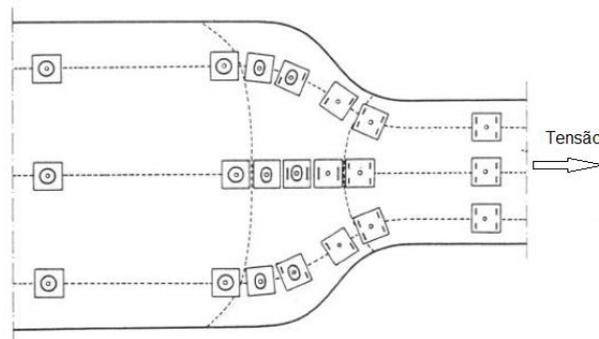


Figura 7 - Esquema da estrutura na região do pescoço durante o estiramento de um fio de polietileno, relevado por pequenos ângulos de difração de raios-X
Fonte: ZIABICKI (1976, p. 423)

b) Efeitos da estiragem nas propriedades da fibra PET

Modelos do comportamento visco-elástico das fibras de PET mostram que os efeitos nas propriedades físicas das fibras são determinados unicamente pela sua estrutura. As características do material e as condições de processamento, aqui definida pelas condições de estiragem, definirão sua estrutura final (22).

A consequência estrutural mais importante da estiragem é a orientação axial de macromoléculas, cristallitos e outras unidades estruturais. Esta orientação conduz à anisotropia de várias características físicas. Além de propriedades mecânicas, a estiragem das fibras induz anisotropia das propriedades ópticas (birrefringência, dicroísmo dos espectros de absorção), anisotropia da condutividade térmica e dilatação. Outros efeitos estruturais da estiragem estão associados com a transição de fase: cristalização, destruição de cristais e transformação dos cristais. As características físicas como densidade, calor de fusão, propriedades dielétricas e permeabilidade ao vapor de gases são alteradas com a estiragem.

As propriedades mecânicas das fibras estiradas são determinadas pela orientação, cristalinidade e estrutura morfológica produzida durante o estiramento. A resistência à tração, o módulo de elasticidade, e o limite de resistência aumentam

monotonicamente com taxa de estiramento. O alongamento até a ruptura e a deformação total, diminuem monotonicamente com o aumento da relação de estiragem “R”. Por outro lado, a parte elástica da deformação de trabalho é maior com o aumento da relação de estiragem. A parte elástica da deformação de trabalho é uma característica mecânica essencial de fibras para aplicação em produtos têxteis, muito mais importante que a resistência à tração, alongamento até a quebra e módulo (21, 22).

A Figura 8 mostra o comportamento tensão-deformação de fibras de PET, que foram ensaiadas a partir do mesmo fio fiado. As curvas representam a tensão e o alongamento em termos do título da fibra inicial (dtex). Os círculos abertos representam os valores verdadeiros de tensão, onde os valores de tensão na ruptura são corrigidos para a diminuição da área da fibra após a extensão no dispositivo de ensaio.

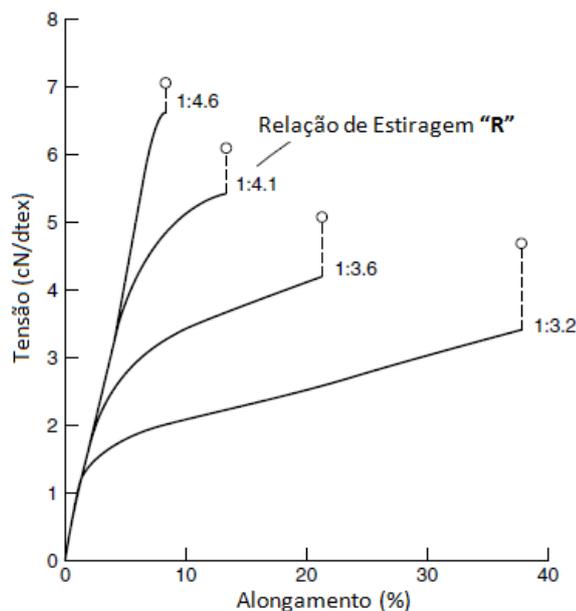


Figura 8 - Curvas de tensão x deformação de fibra PET com diferentes relações de estiragem “R”

Fonte: SCHEIRS; LONG (2003, p.419)

4.1.2.4 Tratamento térmico

O tratamento térmico das fibras estiradas é a última etapa do processo de fabricação das fibras (22). Os objetivos do tratamento térmico são:

- a) Estabilização dimensional das fibras (redução do encolhimento residual ou redução do alongamento até a quebra);
- b) Equilíbrio da estrutura cristalina e melhoria das propriedades mecânicas (tenacidade e alongamento).

4.1.3 Propriedades finais importantes das fibras de PET

Para garantir uma boa processabilidade das fibras no processo de tecelagem, as seguintes propriedades devem ser monitoradas:

4.1.3.1 Propriedades viscosimétricas

A viscosidade é definida como “a resistência de um líquido ao escoamento e, como a maioria das propriedades dos líquidos, é causada por forças de atração intermoleculares”. Para uma ideia de viscosidade, pode-se comparar o escoamento de líquidos como a água (que tem viscosidade moderada), éter e benzeno (pouco viscosa) e óleos (alta viscosidade). Como a viscosidade está relacionada com as forças intermoleculares é fácil observar que também é fortemente dependente da temperatura (21, 23).

No caso de polímeros (que apresentam longas cadeias moleculares), essa capacidade de escoamento, além do tamanho e distribuição da cadeia molecular (peso molecular), depende também da linearidade, cristalinidade, caráter copolimérico, aditivos e cargas.

A medida da viscosidade dos polímeros pode ser por diferentes métodos, porém nesse trabalho será descrita somente a viscosidade intrínseca (η).

A viscosidade intrínseca é uma medida indireta do peso molecular médio de uma amostra de polímero. No caso do PET grau têxtil, para uma viscosidade intrínseca da ordem de 0.550 a 0.650 dl/g corresponde a aproximadamente 100 unidades repetitivas (n) e um peso molecular médio entre 15.000 e 20.000 g/mol (10).

Definida pela ASTM D 2857, a técnica da medida de viscosidade em soluções diluídas é amplamente utilizada em polímeros para determinação da massa molar. Essa técnica pode ser usada em polímeros que se dissolvem completamente em solventes específicos desde que não ocorra reações químicas paralelas ou degradação (18).

A importância do conhecimento da viscosidade (η) é que ela pode prever o comportamento da viscosidade do fundido, bem como as propriedades mecânicas finais da fibra, já que essas estão intimamente relacionadas com o comprimento e distribuição das cadeias moleculares (23-24).

4.1.3.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de uma fibra são obtidas através do ensaio de tração, no qual é aplicada uma tensão uniaxial ao longo do corpo de prova. Nesse ensaio, mede-se a variação do comprimento em função da aplicação da carga. É o ensaio mais amplamente utilizado, pois, fornece dados quantitativos. Sofre influência da temperatura, velocidade, anisotropia, microestrutura, tratamento térmico e ambiente (25).

Na Figura 9 estão ilustradas curvas típicas desse ensaio para diferentes polímeros. Alguns polímeros com comportamento termofixo, contendo ligação reticulada em sua estrutura, apresentam dureza elevada e fragilidade, portanto, não apresentam deformação plástica. Polímeros semicristalinos apresentam deformação plástica, principalmente na região amorfa da estrutura. No caso de polímeros com comportamento elastomérico (borrachas), as cadeias moleculares podem apresentar ligações cruzadas ou reticuladas, porém sua estrutura preponderante será amorfa. Nesse caso, a deformação plástica fica evidenciada (25).

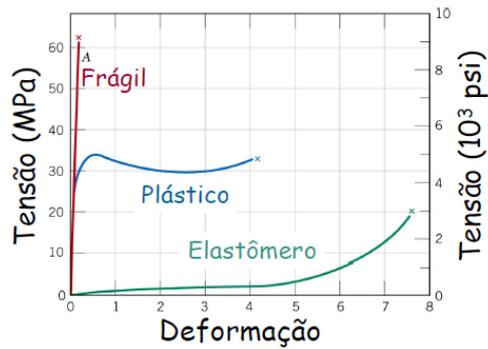


Figura 9 - Curvas obtidas do ensaio tensão x deformação para polímeros

Fonte: Adaptado de CALLISTER (2002)

O mecanismo da deformação mecânica em polímeros semicristalinos pode ser considerado sob os aspectos: macro e microscópica.

a) Deformação macroscópica:

Num ensaio de tração, a deformação do corpo de prova ocorre conforme ilustrado na Figura 10, representando as seguintes fases: Inicialmente ocorre a formação de um pescoço e, mediante uma pequena variação de tensão, esse pescoço aumenta gradativamente até que todas as cadeias poliméricas estejam alinhadas. Isso é observado pela região homogênea mais fina e homogênea no corpo de prova. Com todas as cadeias alinhadas, ocorre um aumento de resistência e pouca de deformação (25).

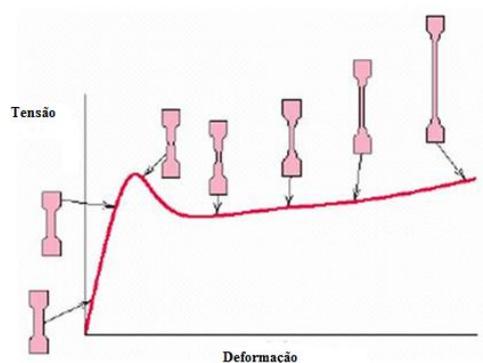


Figura 10 – Gráfico de tensão x deformação ilustrando a deformação do corpo de prova ao longo do ensaio.

Fonte: Adaptado de CALLISTER (2002)

b) Deformação microscópica:

Do ponto de vista microscópico a deformação de polímeros semicristalinos ocorre conforme as seguintes fases (FIGURA 11).

- 1- Polímeros semicristalinos antes da ação mecânica: cadeias adjacentes em fases amorfa e cristalina;
- 2- Sob tensão, ocorre alongamento da região amorfa no 1º. Estágio;
- 3- Na sequência ocorre aumento da espessura cristalina devido a tensão e enviesamento da cadeia. É nessa fase que ocorre a deformação plástica;
- 4- Os segmentos de blocos cristalinos se separam das lamelas permanecendo ligados uns aos outros pelas cadeias de ligação;
- 5- Separação dos blocos de forma orientada na direção do eixo da força de tração. Esse processo de orientação é chamado de estiramento e é usado para melhorar as propriedades mecânicas das fibras (25);

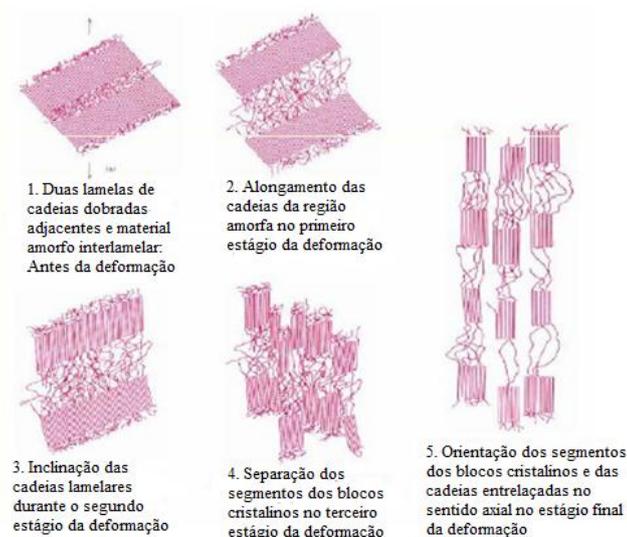


Figura 11 - Fases da deformação de um polímero semicristalino

Fonte: Adaptado de CALLISTER (2002)

Para fibras de poliéster as propriedades mecânicas mais importantes são tenacidade e alongamento (22, 26). Essas propriedades são avaliadas através do método de tração, obtendo-se a curva tensão x deformação, conforme Figura 12.

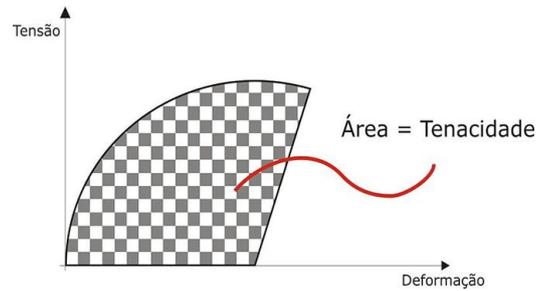


Figura 12 - Gráfico da tensão x deformação ilustrando a área sob a curva como a tenacidade.

Fonte: Do autor.

Das propriedades mecânicas mais importantes, a tenacidade e o alongamento devem ser controladas.

A tenacidade (cN / dtex) é a medida da habilidade de um material em absorver energia até a sua fratura. Fatores que são importantes para definir essa propriedade são a forma geométrica e a maneira como a carga é aplicada no corpo de prova (26).

Para fibra de poliéster, a carga é relacionada com o título da fibra e aplicada longitudinalmente.

No âmbito têxtil, o título é definido pela unidade tex ou dtex (27):

1 tex = 1 grama / 1000 metros de um filamento e seu submúltiplo dtex = gramas de um filamento por 10000 metros.

Força aplicada = cN (centi Newton) ou gf (grama força)

O alongamento ou deformação é definido como a quantidade de deformação linear ocorrida na fibra até o seu rompimento, a obtenção do alongamento é obtida pela Equação 3 (26)

$$\Delta L (\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde: L_f é o comprimento final da fibra;

L_i é o comprimento inicial da fibra antes de iniciar o ensaio de tração.

4.1.3.3 Propriedades térmicas

O conhecimento das propriedades térmicas é importante, principalmente para definir as condições de processamento.

a) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise térmica obtida através da técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e fornece dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (liberação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como: temperaturas características (transição vítrea, cristalização, fusão), grau de cristalinidade de um polímero, diagrama de fases, entalpias de transição de fase e de reação, estabilidade térmica e oxidativa, grau de pureza e cinética de reações.

A técnica DSC envolve a variação de entalpia sentida por um material em relação a uma referência em função da temperatura. Tanto o material a ser analisado quanto o material de referência é submetido a um mesmo programa de aquecimento ou resfriamento em uma atmosfera rigorosamente controlada (28).

A formação de picos (FIGURA 13) está relacionada com as transições de primeira ordem, isto é, ocorre uma variação de entalpia em relação à amostra de referência: endotérmica (fusão cristalina) ou exotérmica (cristalização). As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base, como a temperatura de transição vítrea (28).

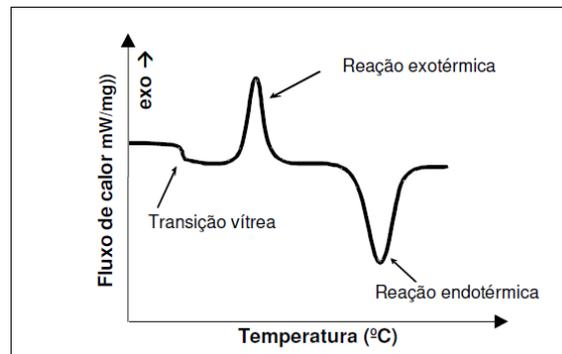


Figura 13 - Curva representativa das principais transições numa análise de DSC
Fonte: Adaptado de Brown, (1988)

b) Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste na medida da variação massa de uma amostra, em uma atmosfera controlada, registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo). As análises termogravimétricas são aplicadas principalmente para avaliações de água adsorvida, estudos de estabilidade térmica de substâncias e de reações de decomposição e oxidação (28). Na figura 14 estão ilustrados os principais tipos de curva obtidos em uma análise termogravimétrica (29).

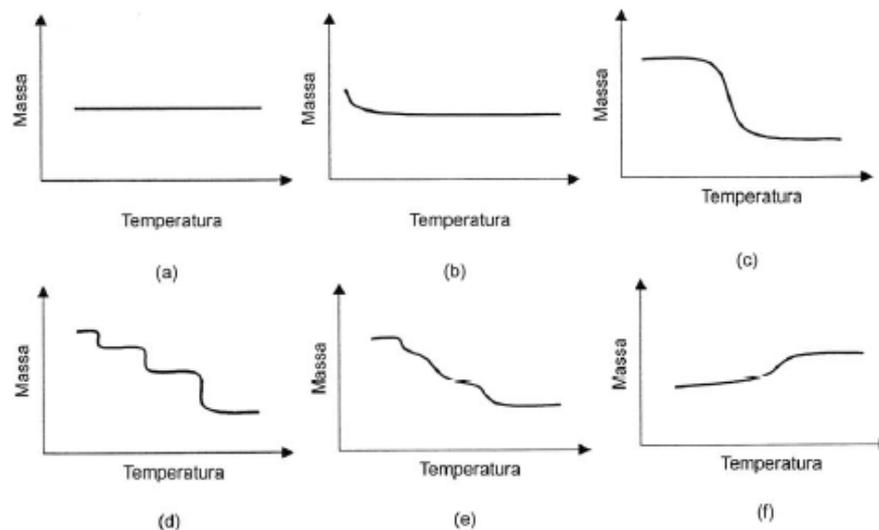


Figura 14 - Principais tipos de curvas de TG

- a) ausência de decomposição com liberação de produtos voláteis,
- b) curva característica de processos de desorção e secagem
- c) decomposição em um único estágio,
- d) e e) decomposição em vários estágios
- f) reação com aumento de massa (oxidação)

Fonte: ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, (2012, p. 229)

A análise térmográfica diferencial (*DTA – Derivative Thermogravimetric*) fornece um aumento da resolução das curvas de TGA mais complexas, colocando os resultados na forma diferencial ($\Delta\text{massa}/\Delta\text{tempo} - dm/dt$). As análises DTA são capazes de mostrar pequenas variações nas curvas de TGA além de que as

temperaturas do início e do fim dos picos obtidos pela DTA correspondem ao começo e ao fim das transformações conforme mostrado na Figura 15.

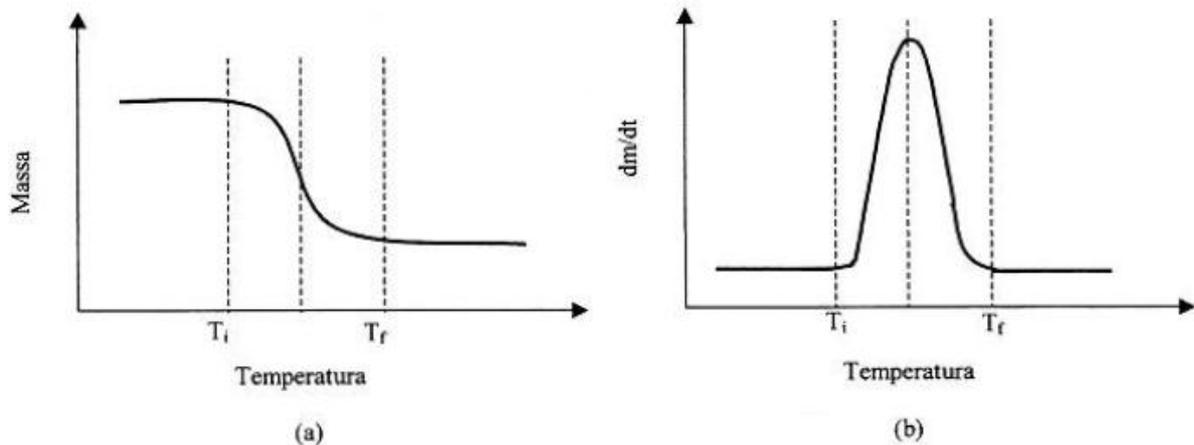


Figura 15 - Comparação entre as curvas de termogravimetria

(a) Termogravimetria convencional

(b) Termografia diferencial

Fonte: ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, (2012, p. 230)

4.2 OS MICRO-ORGANISMOS COMO AGENTES DE INFECÇÃO E DOENÇAS

Os micro-organismos são formas de vida individualmente muito pequenas e incluem as bactérias, fungos, protozoários, algas, e vírus. Apesar da tendência de relacionar esses micro-organismos às doenças graves, infecções e deterioração de alimentos, a grande maioria dos micro-organismos contribui de modo essencial para a manutenção do equilíbrio dos organismos vivos e dos elementos químicos no meio-ambiente. Embora uma pequena minoria dos micro-organismos seja patogênica, o conhecimento prático sobre esses micro-organismos é extremamente importante para a medicina e ciências relacionadas à saúde (4,30).

Os micro-organismos que residem permanentemente, mas não geram doença em condições normais são membros da microbiota normal, ou flora normal, do corpo. Outros, denominados microbiota transiente, podem estar presentes por vários dias, ou até mesmo meses, e depois desaparecem (30).

A microbiota normal protege o hospedeiro de micro-organismos potencialmente perigosos, fenômeno esse conhecido como antagonismo microbiano. O antagonismo envolve a competição entre micróbios principalmente por nutrientes e oxigênio e, numa situação de equilíbrio, derrota os invasores. Quando a situação de equilíbrio é alterada, o resultado pode ser o surgimento de doenças (30). Alguns micro-organismos patogênicos como a *E.coli*, *S. aureus* e *Klebsiella pneumoniae*, quando presente em seu habitat normal numa pessoa saudável, não causam doenças. No entanto, podem gerar doenças quando presentes em diferentes ambientes. O ambiente hospitalar apresenta uma variedade de micro-organismos patogênicos devido ao fato de que determinados micro-organismos da microbiota normal do corpo humano são oportunistas e representam um risco particularmente grande para os pacientes. As infecções adquiridas em hospitais, ou nosocomiais, resultam da interação de diversos fatores, como a existência de micro-organismos nos ambientes hospitalares, a presença de hospedeiros em condições comprometidas (ou enfraquecidas) e a cadeia de transmissão no hospital. A presença de qualquer um desses fatores isoladamente não é suficiente para que a infecção ocorra, porém, a interação dos três fatores passa a representar um risco de infecção nosocomial (30).

Os principais micro-organismos envolvidos nas infecções nosocomiais estão resumidos na Tabela 2

Tabela 2 - Micro-organismos envolvidos na maioria das infecções nosocomiais

MICRO-ORGANISMO	INFECÇÕES CAUSADAS
Estafilococos coagulase-negativos	Sepse
<i>Staphylococcus aureus</i>	Pneumonia
<i>Enterococcus</i>	Infecções de feridas cirúrgicas
<i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Enterobacter</i> e <i>Klebsiella pneumoniae</i>	Pneumonias e infecções de feridas cirúrgicas
<i>Clostridium difficile</i>	Diarreias nosocomiais
Fungos (principalmente <i>Candida Albicans</i>)	Infecções do trato urinário e sepse
Outras bactérias gram-negativas (<i>Acinetobacter</i> , <i>Citrobacter</i> , <i>Haemophilus</i>)	Infecções do trato urinário e infecções de feridas cirúrgicas

Fonte: CHAN et al. (1996)

4.3 AS FIBRAS ANTIMICROBIANAS: O ESTADO DA ARTE

Os produtos têxteis estão em contato diário com os seres humanos. Além disso, alguns estão em contato direto e prologando com a pele, outros, em contato direto e esporádico. Outros ainda podem não estar em contato direto e seu uso pode ser prolongado ou esporádico. De toda a forma, os produtos têxteis podem ser fontes de acúmulo e proliferação de micro-organismos patogênicos (30) e podem levar a alguns efeitos indesejados como a descoloração, mau cheiro e risco para a saúde (31). O controle diário dos micro-organismos é necessário tanto no ambiente doméstico quanto em ambientes de trabalho e hospitalares. Para lidar com essa situação, os consumidores têm apelado para produtos químicos de limpeza e higiene, e em tecidos de aplicação médica e hospitalar, muitas vezes, através da esterilização por diferentes técnicas (32). O desenvolvimento de tecidos técnicos, com características antimicrobianas, tem sido o desafio de muitos pesquisadores, pois além de evitarem o crescimento bacteriológico, devem apresentar durabilidade quanto às lavagens e não serem tóxicos (1, 30-33).

Associando as características antimicrobianas naturais de vários metais, principalmente a prata, o cobre, o titânio e zinco, com a nanotecnologia (34), surgiram duas rotas para aplicação dos metais antimicrobianos nos tecidos: aplicação *coating* (acabamento) e a aplicação em massa no polímero (31). Esforços significativos em pesquisas foram feitos usando sol-gel (35), ultrassom em soluções químicas - sonoquímica (36), coloidal (37) e funcionalização de corona (38) para conferir propriedades antibacterianas nos materiais têxteis através da rota *coating*. No entanto, esses tratamentos não apresentaram resistência ou durabilidade às lavagens (33). A segunda rota, a incorporação de nanopartículas na massa polimérica formando nanocompósitos, já está sendo pesquisada e vem apresentando bons resultados (39). As nanopartículas de prata, também para essa rota, são as mais utilizadas. Alguns pesquisadores estão explorando a atividade antimicrobiana de nanopartículas de prata em diferentes polímeros, como a poli(acrilamida) (40), poli(vinil álcool) (41), polipropileno (42) e poliéster (30, 43).

4.4 NANOTECNOLOGIA: ESTUDOS E TENDÊNCIAS

A nanotecnologia pode ser definida como a compreensão, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlados pela manipulação do tamanho e forma em escala nanométrica (1 nanômetro = 10^{-9} metros), resultando em elementos com novas características e propriedades (44).

Esta área de pesquisa é baseada nos mais diversos tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais), estruturados em escala nanométrica – nanoestruturados – de modo a formar blocos de construção (*building blocks*) como clusters, nanopartículas, nanotubos e nanofibras que por sua vez são formados a partir de átomos ou moléculas (45).

Para os próximos anos, espera-se um aumento na investigação de sínteses e utilização de novos nanomateriais e nanoestruturas que possam ser empregadas na área da saúde. O estudo das nanopartículas pode ser vantajoso na realização de diagnósticos, prevenção e tratamento de doenças, bem como para maior compreensão do funcionamento dos mecanismos complexos de uma patologia (46-47).

Um dos motivos principais para a investigação de bionanomateriais surgiu devido à aderência de bactérias em dispositivos médicos resultando na formação de biofilmes infecciosos. Os biofilmes são formados quando células bacterianas aderem a uma superfície sólida e úmida reproduzindo-se de forma agregada, resultando em microcolônias (48). As microcolônias formam uma complexa e funcional comunidade microbiana, com canais de circulação dos nutrientes e mecanismos de defesa que torna os filmes invulneráveis a alta concentração da maioria dos agentes corretores (48). A formação de biofilmes tornou-se preocupante em relação aos produtos médicos, industriais e para os consumidores. No setor médico, tornou-se uma complicação comum durante a implantação de dispositivos de implantes.

A nanotecnologia está passando por um rápido período de desenvolvimento com grandes avanços e descobertas que poderão ser aplicadas na nanomedicina de diversas formas. Esta área promete uma maior investigação em busca de terapias específicas. Esta mudança de início rápido e enérgico ainda passará por desafios no processo de regulamentação, mas também irá proporcionar terrenos produtivos a partir dos quais muitas aplicações de nanomedicina ainda irão surgir (48).

4.5 NANOCOMPÓSITOS E COMPÓSITOS DE METAIS EM MATRIZ POLIMÉRICA

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas (49). Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica / inorgânica, inorgânica / orgânica ou ainda orgânica / orgânica. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros tem originado materiais com maior estabilidade térmica (50), maior resistência mecânica (51), ou com melhores propriedades magnéticas (50), entre outras. As cargas tendo dimensões nanométricas (1-100 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material.

Durante o processo de fabricação dos nanocompósitos, as nanopartículas de metais a serem incorporadas tendem a se agregarem (51). Desta forma há a necessidade de agentes de dispersão para evitar aglomeração das partículas e mantê-las estáveis em longo prazo. Alguns polímeros aditivados preliminarmente podem reagir de forma manter as partículas dispersas (51).

Devido a sua habilidade de agir como estabilizadores ou agentes capturantes na superfície, alguns polímeros têm apresentado importante papel em relação à capacidade de encapsular nanopartículas metálicas. Quando as partículas são encapsuladas por polímeros, se obtém materiais com maior resistência mecânica e estabilidade térmica, e com diferentes propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas.

Matrizes poliméricas impregnadas por nanocompósitos costumam apresentar, em muitos casos, baixo custo e um desempenho elevado, como consequência da pouca quantidade de carga utilizada, resultando em uma grande interação entre os componentes (52).

4.6 PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS DAS MICRO E NANOPARTÍCULAS

Apesar de a ciência dos átomos, de moléculas simples e da matéria, desde micro até a macroestrutura já estarem bem definidas e fundamentadas, a nanotecnologia se encontra em sua fase inicial, pois ainda resta muito a ser compreendido sobre o comportamento dos materiais em escala nanométrica (53).

Atualmente, apenas dispositivos e estruturas simples podem ser criados de forma controlada e reprodutiva. O campo da nanotecnologia encontra-se compreendido na dimensão de 0,1 à 100 nm, região onde as propriedades dos materiais são determinadas e podem ser controladas (44).

Ao manipular elementos em escala nanométrica, as propriedades fundamentais e bioativas dos mesmos sofrem alterações. A manipulação do nanomaterial permite o controle sobre suas características, tais como solubilidade, tempo de retenção e controle do tempo de liberação (54).

O sucesso da utilização de nanomateriais como agente antimicrobiano depende dos mecanismos utilizados para proporcionar sua entrada na célula. Para que se estabeleça um contato, as nanopartículas precisam ultrapassar uma grande barreira, ou seja, é necessário atravessar a membrana celular que é composta por uma fina camada de proteínas e lipídios. Para isso os nanomateriais precisam apresentar uma superfície compatível com a superfície celular, desta forma podendo interagir com a mesma e posteriormente desempenhar sua função (55).

Especificamente, com uma partícula em tamanho reduzido, uma grande quantidade de seus átomos permanece localizada na sua superfície em relação ao seu núcleo, muitas vezes tornando a partícula mais reativa e mais hidrossolúvel, o que facilita seu contato com a célula (47).

As atividades antimicrobianas das nanopartículas de metais estão surgindo como um novo avanço de materiais biomédicos, tornando-se uma eficiente alternativa aos atuais materiais utilizados no setor de higiene, principalmente com relação à aplicação de equipamentos e instrumentos hospitalares (47).

Estes metais apresentam atividades antimicrobianas que podem ter total relação com o forte efeito citotóxico resultante das interações que ocorrem entre nanopartículas metálicas e a membrana celular (47-48).

4.6 MICRO E NANOPARTÍCULAS DE COBRE

O cobre é um elemento químico conhecido desde a antiguidade e possui mecanismos que desempenham um papel importante na prevenção e controle de estados patológicos no organismo. O mesmo já foi mencionado em uma publicação de 1867, onde houve o relato de que, durante epidemias de cólera em Paris de 1832, 1849 e 1852, os trabalhadores que mantinham contato direto com o metal apresentaram um grau de imunidade em relação às doenças (56).

É um dos elementos essenciais para o funcionamento do organismo. Está presente em vários sítios de enzimas e proteínas, coordenando alguns aminoácidos e desempenhando funções centrais em vários processos biológicos. Através da identificação desses sítios de coordenação, pode-se avaliar a função ou efeito desses íons no organismo e sugerir formas de potencializar ou inibir a sua ação (55).

O cobre é um componente enzimático fundamental na cadeia mitocondrial de transporte de elétrons. A acumulação de íons metálicos pode inevitavelmente resultar em intoxicação. Para equilibrar os efeitos benéficos e prejudiciais dos íons metálicos dentro das células, são necessários sistemas organizados com o objetivo de lidar da melhor forma com a deficiência ou o excesso do metal. Embora grandes avanços tenham sido feitos para a compreensão da homeostase do metal, muito pouco se sabe sobre os fatores que contribuem para seu efeito tóxico (56).

Com a redução do tamanho das partículas metálicas para a escala nanométrica ocorre uma mudança drástica de suas propriedades. Os metais de transição, bem como o cobre, representam elementos de interesse considerável em vários campos de investigação devido às suas intrigantes características físico-químicas e seu potencial de aplicação (57).

O cobre é um dos metais mais utilizados no mundo. Possui grande utilidade em todos os setores industriais, particularmente no setor elétrico devido à elevada condutividade elétrica e baixo custo. Estabilidade e reatividade são dois fatores importantes a serem analisados para que se torne viável sua utilização e desenvolvimento, fazendo de sua forma de preparação uma importante questão a ser estudada. Visto que as nanopartículas de cobre são sensíveis ao contato com o ar, as mesmas exigem total precaução para que se possa evitar que haja oxidação do produto final (47).

Alguns processos de síntese da nanopartícula de cobre antimicrobiano:

O processo de síntese das nanopartículas é classificado de acordo com o método de preparação. Três diferentes classes de sínteses são utilizadas: Química, eletroquímica e física / mecânica (47, 58- 60).

a) Química: É o método mais frequentemente utilizado e a síntese envolve a redução e precipitação do metal a partir de um agente redutor e agentes estabilizadores, além de controles de pressão, temperatura e pH. Nesse método, podem ser citados (47, 61):

a.1) Precipitação do acetato de cobre hidratado ($\text{CuAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com etileno glicol e *Tween* 80 (polioxietileno-80 e monooleato de sorbitano);

a.2) Redução do sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), usando dois diferentes agentes redutores: hidróxido de sódio (NaOH) e ácido ascórbico (AA);

a.3) Redução do cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) usando o hidróxido de sódio (NaOH) como agente de precipitação.

b) Eletroquímica: Essa rota apresenta a vantagem da obtenção de partículas com elevado grau de pureza e controle do tamanho e morfologia da partícula, sem a necessidade de agentes redutores. Esse processo eletrolítico envolve a utilização de uma placa de cobre como o anodo (eletrodo de sacrifício), uma placa de platina como cátodo e uma solução de Ag/AgNO_3 0,1 M com acetonitrila como o eletrodo de referência. Uma corrente com potencia elevada é aplicada de forma que o anodo se dissolve sob a forma de íons metálicos que subsequentemente são reduzidos na superfície do cátodo. São utilizados surfactantes, como sais de alquil amônio que estabilizam as partículas na forma de casca-núcleo (*core-shell*) (47, 62).

c) Física / Mecânica: Essa rota é preferida em relação às outras duas quando a deposição simultânea de ambos, nanopartículas de cobre e o agente dispersante (orgânico ou inorgânico) é desejada. A principal diferença entre esse método e os anteriores é que nesse método as nanopartículas metálicas são depositadas em diferentes polímeros ou outros materiais inorgânicos, através da técnica IBS (*ion beam sputtering*). Nessa técnica um feixe de íons do metal é pulverizado sobre o material receptor (47, 63).

4.7 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

O efeito antimicrobiano causado por pequenas quantidades de certos íons metálicos é conhecido desde a antiguidade. Povos antigos, como os gregos e os romanos, observaram que o limo não crescia junto a objetos de cobre e de prata. Também era do conhecimento desses, que a água armazenada em jarros de prata permanecia potável por um intervalo de tempo maior do que aquela armazenada em jarros de argila (64). Esse efeito é conhecido como efeito oligodinâmico, que é definido como a capacidade que quantidades extremamente pequenas de certos metais, particularmente a prata, possuem para exercerem efeito letal sobre as bactérias. O estudo das propriedades oligodinâmicas foi iniciado por Von Naegeli em 1893 e, desde então, tem sido base para o desenvolvimento de muitos processos e produto (65).

A prata é o elemento mais tóxico para os microorganismos na seguinte seqüência: $Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn$ (65). No entanto, dentro do grupo dos metais pesados, a prata é o menos tóxico para as formas de vida superiores e não se tem evidência que seja prejudicial quando o seu uso é realizado em pequenas concentrações (64-65).

A prata é um poderoso agente antibacteriano devido apresentar um amplo espectro contra bactérias do tipo Gram positivas e Gram negativas. Por isso, é amplamente utilizada na área médica em tratamento de queimaduras infeccionadas, através de pomadas de sulfadiazina de prata pura. Em tratamentos menos dolorosos, a utilização de um filme de quitosana, um polímero biocompatível e biodegradável carregado com sulfadiazina de prata também se mostrou eficiente na no combate de bactérias oportunistas em feridas por queimaduras (66).

O efeito antimicrobiano dos íons Ag^+ abrange um amplo espectro de atividade incluindo fungos, bactérias e vírus.

Esta ação da Ag^+ sobre microrganismos pode variar desde a destruição quase instantânea do mesmo (ação microbiocida) até uma prolongada ação microbiostática, em que a sua multiplicação é impedida. Este efeito é dependente das características do microrganismo, das condições químicas e da forma como a prata é aplicada. A prata é biocida somente se entrar em contato com a superfície da célula e quando os átomos da prata estiverem em seu estado excitado ou estado

ionizado. Assim, o átomo de prata torna-se inativo quando forma composto que não se dissocia, como por exemplo, o Ag_2S (67-69).

Os processos de síntese mais importantes da nanopartícula de prata antimicrobiana envolve a redução química do nitrato de prata (AgNO_3). Um dos processos utiliza o citrato trissódio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como estabilizante e o boroidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor. Outro processo, utiliza ácido clorídrico (HCl) como agente de precipitação do cloreto de prata (AgCl). O precipitado é seco em um dessecador e posteriormente calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas (70-72).

As nanopartículas de prata também são utilizadas encapsuladas. Isso porque, no estado livre, são extremamente reativas e podem se oxidar facilmente em contato com o ar, resultando geralmente em perda de dispersabilidade e atividade antimicrobiana. O desenvolvimento de sílica com controle do tamanho dos poros criou possibilidades de encapsulamento de materiais inorgânicos em seu interior (72). As partículas inorgânicas, como a prata, são encapsuladas simultaneamente ao crescimento do poro da sílica, através do método de microemulsão, resultando em uma nanoestrutura core-shell, tal que a sílica porosa protege as nanopartículas de prata (73). A sílica porosa torna as nanopartículas de prata dispersas em solução aquosa e ao mesmo tempo impede a prata ativa de agregação. Os poros com as partículas incrustadas atuam como reservatórios dos íons de prata que são liberados gradativamente em meio aquoso. Além disso, esses compostos apresentam aplicações práticas, como boa biocompatibilidade, boa processabilidade e libertação rápida e consistente dos íons de prata (72-73).

4.7 MECANISMO DE AÇÃO ANTIMICROBIANA DAS PARTÍCULAS DE COBRE E PRATA

Os agentes antimicrobianos podem desempenhar duas funções importantes contra as bactérias: Uma delas é exercer a função bacteriostática, isto é, impedir o crescimento de colônias de bactérias e a outra ação é exercer a função bactericida, isto é, matar as bactérias presentes num determinado hospedeiro (4).

A ação bactericida do cobre e da prata pode ter intensidade diferente com relação aos diferentes tipos de bactérias. Outros aspectos importantes que influenciam no mecanismo de ação antimicrobiana das partículas são o tamanho da partícula (quanto menor o tamanho mais intensa é a ação bactericida), a forma da partícula (partículas esféricas tem ação mais intensa do que partículas em forma de fibrilas, *flakes* ou outra forma irregular)(47). Outro aspecto importante a ser considerado é a homogeneidade e regularidade distribuição da partícula na superfície do material que fará contato com as bactérias (47,74). Embora a aplicação do cobre e da prata sobre a superfícies de filamentos e tecidos sintéticos apresentam momentaneamente uma ação mais poderosa, a ação é perdida ao longo do tempo devido às nanopartículas não estarem enclausuradas no polímero na forma de compósito (75).

A ação bactericida do cobre e da prata pode ocorrer de diferentes formas, tanto no espaço intersticial quanto dentro das células. Estes metais têm a habilidade de aceitar ou doar seus elétrons resultando em uma alta oxidação catalítica e um alto potencial de redução. Desta forma é possível que os íons alterem as proteínas existentes dentro das células das bactérias, prejudicando suas funções normais. O contato com o cobre e a prata também pode provocar uma inibição do transporte eletrônico nas interações da parede celular, ligando o DNA e desordenando as estruturas helicoidais. Através destes mecanismos estes metais podem ser capazes de tornar inativos diversos tipos de bactérias, vírus e fungos (47).

A propriedade antimicrobiana das nanopartículas de cobre prata tem sido descrita por vários mecanismos como adesão da nanopartícula à superfície que altera as propriedades da membrana. As nanopartículas têm sido relatadas por degradar moléculas lipopolissacarídeos, acumular-se no interior da membrana pela formação de “buracos”, e provocar grande aumento na permeabilidade da membrana. As nanopartículas penetram o interior da célula bacteriana, o que resulta em maiores danos por possivelmente interagir com os compostos contendo enxofre e fósforo, como o DNA e, finalmente, a dissociação da nanopartícula faz com que íons sejam liberados (47)

A Figura 16 ilustra os principais mecanismos de ação das partículas e dos íons de cobre e prata sobre as bactérias, determinando assim suas características antibacterianas.

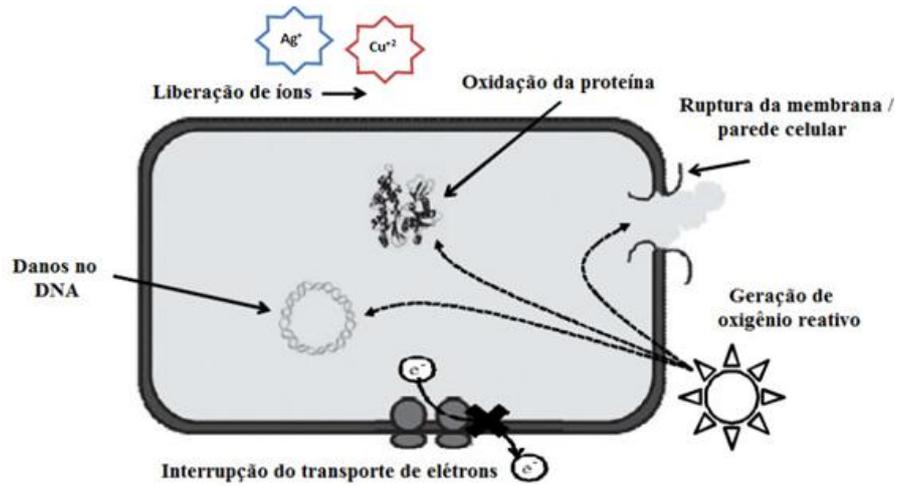


Figura 16 - Mecanismos de ação antimicrobiana exercidas por nanopartículas de cobre e prata

Fonte: CIOFFI; RAI, (2012, p. 467)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Com relação aos objetivos e procedimentos essa pesquisa tem o caráter exploratório (desenvolvimento dos compósitos e corpos de prova) e explicativo (análise das propriedades dos nanocompósitos).

5.1 MATERIAIS

Os materiais adquiridos foram subsidiados pela M&G Fibras Brasil Ltda.

5.1.1 Para as matrizes do concentrado e do compósito

Para o concentrado: Foi utilizada como matriz a resina PET virgem fornecida pela M&G Fibras Brasil Ltda;

Para o compósito (filamentos): Foi utilizado polímero têxtil virgem da M&G Fibras Brasil Ltda. O polímero têxtil é o polímero PET, com viscosidade intrínseca entre 0,600 e 0,680 dl/g contendo 0,180% de micropartículas de dióxido de titânio (TiO₂).

5.1.2 Agente antimicrobiano

As partículas de cobre foram importadas da China conforme especificações: Micropartículas na forma esférica, com diâmetro médio de 1 micron, micropartículas na forma de flake com diâmetro médio de 1 micron e nanopartículas com diâmetro entre 80 e 100 nanômetros. As partículas de prata foram adquiridas na forma de concentrado contendo 4,5% de nanopartículas de prata dispersas em micropartículas de sílica na proporção de 1:2. O concentrado de partículas de prata foi obtido de fornecedor nacional.

5.2 MÉTODOS

Os métodos utilizados se referem aos procedimentos para elaboração dos concentrados e corpos de prova, bem como da caracterização.

5.2.1 Produção dos concentrados

Foi utilizada estufa para secagem preliminar do PET e mini extrusora com granulador, modelo Lab 14 da AX Plásticos para incorporação das partículas de cobre na resina PET, para os seguintes concentrados:

Concentrado contendo 4,5% de nanopartículas de cobre;

Concentrado contendo 4,5% de micropartículas na forma esférica de cobre;

Concentrado contendo 4,5% de micropartículas na forma de *flake* de cobre;

A concentração de 4,5 foi definida com base no concentrado de partículas prata + sílica que foi adquirido já com essa concentração.

Foram produzidos 500 gramas de máster batch utilizando o seguinte procedimento para cada um deles:

- a)- Pesou-se 477,5 grama de resina PET virgem previamente seca em estufa a 150° durante 18 horas;
- b)- Pesou-se 22,5 gramas de partículas;
- c)- Em um backer, a resina PET e as partículas foram misturadas.
- d)- A mistura resina PET com as partículas metálicas foram colocadas no compartimento de alimentação da mini extrusora (FIGURA 17);
- e)- As temperaturas das três zonas da mini extrusora foram ajustadas para 280 °C.
- f)- A velocidade utilizada para a rosca foi de 50 rpm (vazão de 3,3 kg/hora);
- g)- Os espaguetes extrudados foram resfriados com água na temperatura ambiente e puxados por um conjunto de rolos que, na sequência, for cortados em grânulos.



Figura 17 - Mini extrusora utilizada para a produção de concentrado.

Fonte: Do autor

5.2.2 Metodologias utilizadas para caracterização dos concentrados

Foi utilizada a metodologia de cinzas para avaliação quantitativa metais e a metodologia de raios-X para avaliação qualitativa dos metais nos concentrados.

a) Análise de cinzas

O procedimento utilizado para a análise de cinzas foi de acordo com a norma ASTM D5630-13 - *Standard Test Method for Ash Content in Plastic (76)*.

Com auxílio da mufla, três amostras de 10 gramas ($P_{amostra}$) de cada um dos másters foram colocadas em cápsulas de platina previamente taradas. A seguir as amostras foram calcinadas em bico de Bunsen (para evitar explosão por acúmulo de fumaça no interior da mufla). Após a calcinação, as cápsulas foram transferidas para a mufla com temperatura previamente ajustada para 800°C, permanecendo durante 2 horas. Após o aquecimento, as cápsulas foram retiradas da mufla e resfriadas no dessecador. O resíduo inorgânico (P_{cinzas}) para cada amostra foi pesado. Através da Equação 4 foi calculada a porcentagem de cinzas:

$$\% \text{ Cinzas} = (P_{cinzas} / P_{amostra}) \times 100 \quad (4)$$

b) Difractometria de raios-X

O equipamento utilizado para as análises de Difração de Raios-X pertence ao Instituto de Química da UNESP campus de Araraquara. É da marca SIEMENS modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander. Esse equipamento é composto por dois goniômetros, sendo um para medidas de difratometria em amostras sólidas, com geometria BRAGG – BRENTANO, θ -2 θ , Radiação Cu K α , com detector de cintilação e monocromador de grafite, outro para medidas de difração com tratamento térmico e detector PSD multicanais.

Para a análise de raios-X, foram elaborados corpos de prova dos másters em forma de filme circular de aproximadamente 1 mm de espessura por 30 mm de diâmetro. Esse corpo de prova foi obtido em prensa aquecida a 275°C com pressão de 1 kgf/cm².

5.2.3 Produção de corpos de prova dos compósitos de cobre e prata e sílica

a) Produção dos Filamentos: Foram preparadas previamente as composições entre o polímero têxtil e o concentrado. Na Tabela 3 foram definidas as proporções entre o polímero têxtil e o concentrado de forma obter as seguintes concentrações das micro e nanopartículas de cobre e de prata e sílica nos compósitos: 0,022%; 0,045%; 0,090%; 0,135% e 0,180%.

Tabela 3 - Proporções entre o polímero têxtil e o concentrado para produção dos compósitos em forma de filamentos.

Composição	Concentrações de partículas no compósito (%)					
	0,000	0,022	0,045	0,090	0,135	0,180
Polímero têxtil [g]	500,0	497,5	495,0	490,0	485,0	480,0
Concentrado de partículas [g]	0,0	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
(% de concentrado)	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Total da composição [g]	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0

Fonte: Do autor.

A composição para cada concentração foi vigorosamente misturada em um saco de polietileno, garantindo a perfeita homogeneização entre os granulados do polímero têxtil e do máster batch.

A composição misturada foi seca em estufa a 150 °C durante 18 horas;

Foi utilizada a extrusora Werner (FIGURAS 18 e 19), com filtro de 40 micrômetros e fieira de 25 orifícios com diâmetro de 400 micrômetros cada orifício. A extrusora foi ajustada com as seguintes temperaturas:

1ª. zona = 270°C e da 2ª. a 8ª. Zonas = 280°C. A velocidade do parafuso foi ajustada para vazão de 12,0 kg/h.

Foram produzidas aproximadamente 400 gramas de filamentos para cada uma das concentrações dos compósitos com as partículas de cobre e de prata e sílica conforme apresentadas na Tabela 3.

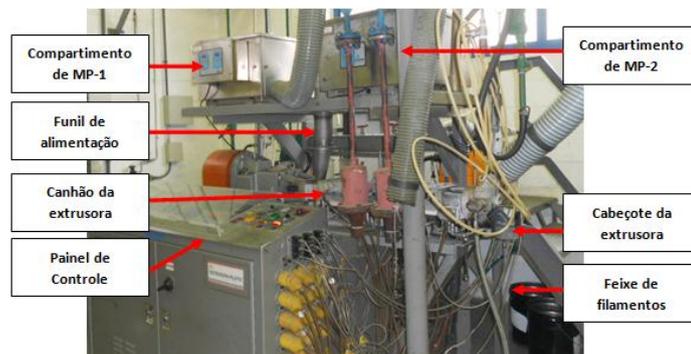


Figura 18 - Sistema de extrusão para a produção dos filamentos.

Fonte: Do autor.

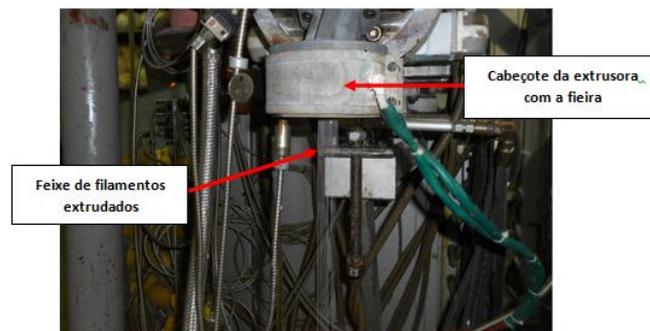


Figura 19 - Detalhe do cabeçote da extrusora com feixe de filamentos

Fonte: Do autor.

b) Produção do feltro de filamentos (corpo de prova): Os corpos de prova foram produzidos com as dimensões de 40 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, com

peso de 10 gramas, através de prensa de ação mecânica manual (10 kgf) conforme Figura 20.



Figura 20 - Prensa utilizada para confecção dos corpos de prova

Fonte: Do autor.

5.3 METODOLOGIA UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DOS FILAMENTOS

A seguir estão descritas as metodologias utilizadas para caracterização das principais propriedades dos filamentos

5.3.1 Propriedades Ópticas

A avaliação quantitativa da correspondência de cor tem fundamentação nos critérios definidos pela Comissão Internacional em Iluminação (*Commission Internationale de l'Éclairage - CIE*) segundo a qual, a cor pode ser avaliada numericamente no espaço, através dos eixos representativos L^* , a^* , b^* (também referidos como CIELAB) definindo as coordenadas cromáticas (77).

As coordenadas estão relacionadas com a direção das cores que são representadas no espaço de acordo com a Figura 21 e os eixos compreendem:

Cor L^* indica a luminosidade e numericamente varia de 0 (preto) até +100 (branco);

Cor a^* indica coordenada cromática e numericamente varia de - 60 (verde) até + 60 (vermelho);

Cor b^* indica coordenada cromática e numericamente varia de - 60 (azul) até + 60 (amarelo).

Para medidas da cor L^* , a^* , b^* foi utilizado o colorímetro CR-300 da Minolta.

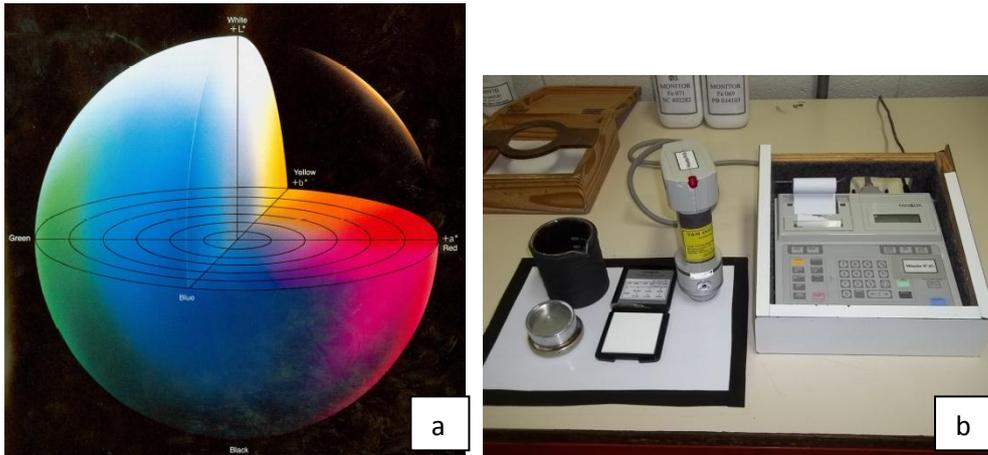


Figura 21 - Avaliação da quantitativa da cor de acordo com a CIE:

- a) Ilustração das coordenadas cromáticas
- b) Colorímetro Minolta CR-300, com o padrão para calibração e cápsulas para acomodação das amostras.

Fonte : MINOLTA, (1998).

5.3.2 Propriedades viscosimétricas

O procedimento utilizado para a análise de viscosidade intrínseca foi de acordo com a norma ASTM D2857-70 *Standard Method of Test for Dilute Solution Viscosity of Polymers* (78).

O ensaio para determinação da viscosidade intrínseca do PET baseou-se na diferença entre o tempo de escoamento, através de um capilar (Viscosímetro de Cannon Fenske), da solução diluída e solvente puro. Para esse ensaio, utilizou-se como solvente o ortoclorofenol- OCF (79). Para a solução diluída foram utilizadas 2 gramas de PET em 25 ml de ortoclorofenol na temperatura de 120°C durante 30 minutos. Essa solução, após resfriada, foi colocada no viscosímetro imerso em água a 25°C e, após a estabilização da solução à mesma temperatura da água, mediu-se o tempo de escoamento da solução entre duas linhas assinaladas no viscosímetro capilar. Na Figura 22 estão ilustradas a cuba e o viscosímetro capilar utilizadas nas análises.



Figura 22 - Aparato para medição de viscosidade intrínseca

a) Cuba contendo água à 25°C ;

b) Viscosímetro capilar Cannon Fenske Routine 513/23
Tipo 300

Fonte: Do autor

A viscosidade referente à solução diluída ($V_{\text{solução diluída}}$) e do solvente puro ($V_{\text{solvente puro}}$) são obtidas através da equação 5

$$V = K \times t \quad (5)$$

Onde:

V = Viscosidade

K = Constante do viscosímetro em uso para o solvente ortoclorofenol;

Obs: para viscosímetro utilizado $K = 0,08672$

t = Tempo de fluxo em segundos da solução

A viscosidade intrínseca η é obtida através da equação 6

$$\eta = V_{\text{solução diluída}} - V_{\text{solvente puro}} \quad (6)$$

5.3.3 Propriedades mecânicas

O procedimento utilizado para a análise do título do filamento foi através de frequência de vibração, de acordo com a ASTM D1577-07 *Standard Test Methods for Linear Density of Textile Fibers* (80). Foi utilizado o equipamento VIBROMAT – ME da Textechno, conforme Figura 23, com a configuração do peso de pré-tensão de 400 mg.

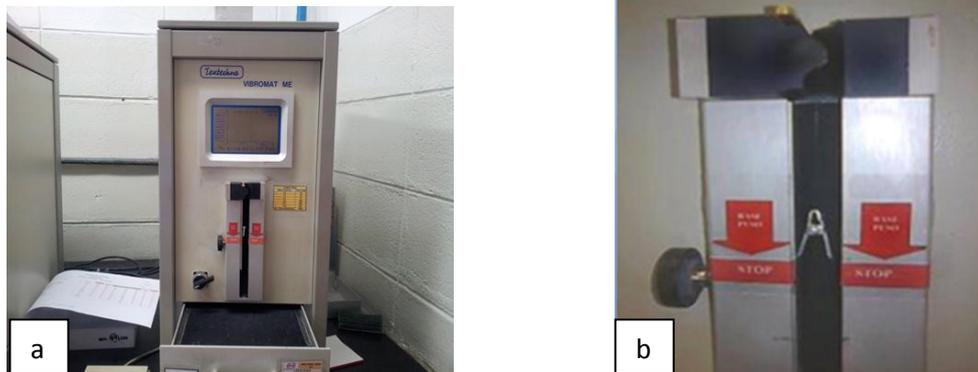


Figura 23 - Equipamento Vibromat para medidas do título dos filamentos

a) Vista geral

b) Detalhe do ponto de fixação e peso utilizado para pré-tensão

Fonte: Do autor.

As propriedades mecânicas tenacidade (cN/dtex) e alongamento (%) foram analisados pelo equipamento FAFEGRAPH da Textechno, conforme Figura 24. Esse equipamento opera conjuntamente com o VIBROMAT, com as seguintes configurações:

Carga: 100 cN

Velocidade: 200 mm/min

Distância entre garras: 15 mm.



Figura 24 - Equipamento Fafegraph para medidas das propriedades mecânicas da Fibra

a) Vista geral

b) Detalhe das garras onde o filamento é fixado

Fonte: Do autor.

Foram analisados 15 filamentos para cada amostra.

5.3.4 Propriedades térmicas

Nesse trabalho foram utilizadas as técnicas de DSC para caracterização da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão cristalina dos compósitos (T_m) e de TGA para quantificar as partículas metálicas nos compósitos.

5.3.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para avaliar as transições térmicas sofridas pelas amostras dos compósitos de PET. Os ensaios foram realizados empregando-se um calorímetro diferencial de varredura da TA Instruments, modelo DSC-Q-100 da M&G Fibras Brasil Ltda.

Cada análise foi realizada em triplicata. Para cada amostra avaliada foi realizado aquecimento com taxa constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, numa rampa de

aquecimento de 25°C, até a temperatura de 300°C, em atmosfera inerte, com vazão de nitrogênio de 50 ml/min. Padrão de calibração: Índio.

5.3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica da análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar quantitativamente as partículas metálicas nos compósitos sob a forma de filamentos. As curvas de TGA foram obtidas utilizando suporte de amostra de alumina aberto. O programa de temperatura utilizado foi aquecimento de 30°C até 950°C a uma razão de aquecimento de 10°C/ min. Os experimentos foram realizados em atmosfera dinâmica de Nitrogênio (N₂), a uma vazão de 25 ml /min, entre as temperaturas de 30 e 550°C em atmosfera dinâmica de Oxigênio (O₂), a uma vazão de 25 ml/ min, entre as temperaturas de 550°C e 950 °C.

O equipamento utilizado foi um TGA/DSC 1, da Mettler Toledo do Centro de Pesquisas de Paulínia (CPP).

5.3.5 Dispersão das partículas

A dispersão das partículas metálicas no compósito desempenha papel fundamental na eficiência da atividade antimicrobiana. Para avaliação da dispersão foram utilizados os microscópios MEV e o Microscópio de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV; JEOL modelo 7500F) do Instituto de Química da Unesp – Campus de Araraquara para obtenção de imagens mais profundas da dispersão das nanopartículas.

Para a micrografia das partículas, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X Jeol JSM-6610LV do Centro de Pesquisas de Paulínia (CPP).

As amostras para análise no MEV foram preparadas utilizando os filamentos produzidos a partir dos nanocompósitos contendo 0,180% de micropartículas de cobre na forma esférica e de nanopartículas de prata e sílica.

Um feixe contendo aproximadamente 10 filamentos foi cortado com comprimento de 10 mm e colocado sobre o suporte (*stubs*) contendo uma fita condutora de carbono adesiva de ambos os lados. Sobre a amostra aderida à fita de carbono foi adicionado ouro em pó, e a seguir os suportes foram colocados na câmara da máquina metalizadora. A pressão foi ajustada entre 0,1 a 0,05 mbar e o alvo metálico foi bombardeado com átomos de gás inerte argônio por um tempo aproximado de 10 minutos. Após a verificação da fina película sobre a amostra, o suporte foi encaminhado ao microscópio para a análise.

5.3.6 Ensaios de atividade antimicrobiana

Os testes utilizados para verificar a ação antimicrobiana dos compósitos com diferentes concentrações foram realizados conforme método estabelecido pela norma AATCC 100:2012 (avaliação de acabamentos antibacterianos em materiais têxteis) da *American Association of Textile Chemists and Colorists* (81). Esta norma é utilizada para analisar de forma quantitativa o grau de atividade antibacteriana em materiais têxteis e foi realizado pelo laboratório Controlbio (São Paulo-SP). O teste consistiu na exposição das amostras (feltros) a dois micro-organismos representativos, que foram *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva) ATCC no. 6538 e a *Klebsiella pneumoniae* (Gram-negativa) ATCC no. 4532. A avaliação da ação dos aditivos foi efetuada pela contagem das unidades formadoras de colônia (UFC).

As amostras com as partículas metálicas (compósitos) e sem as partículas metálicas (branco) foram inoculadas no tempo zero com 1 mililitro das suspensões bacterianas, numa concentração de 10^5 UFC/ml. As amostras com as partículas metálicas (compósitos) e uma sem as partículas metálicas (branco) foram incubadas em estufa úmida por 18-24 horas. Após esse período foram realizadas as lavagens de todas as amostras com diluente universal (81), e esses foram plaqueados nas placas de Petri contendo meio nutritivo ágar (81) e incubadas por 24 horas a 37°C. Após a incubação foram realizadas as contagens das unidades formadoras de colônia (UFC) e a redução das UFC foi calculada percentualmente, comparando a quantidade de UFC recuperadas após 24 horas de contato com a quantidade de UFC no tempo zero, de acordo com a equação 7:

$$R_{ufc} = [100(B-A)] / B \quad (7)$$

Onde:

R_{ufc} = Redução percentual de UFC [%]

A = Número de UFC recuperadas após 24 horas de incubação

B = Número de UFC recuperadas no tempo zero.

Segundo a ANVISA, o limite de aceitação de contaminações bacterianas para produtos de uso tópico não deverá exceder 100 UFC/ml (82).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram analisados e discutidos para os concentrados e para os corpos de prova.

6.1 Concentrados

Os concentrados ou *master batches* foram caracterizados quantitativamente, através da análise do teor de cinzas, e qualitativamente, através da metodologia de raios-X.

6.1.1 Caracterização quantitativa do teor de cinzas

Inicialmente os concentrados foram caracterizados com relação ao teor de cinzas. Os resultados estão apresentados na tabela 4

Tabela 4 - Porcentagens de cinzas obtidas dos concentrados de cobre e de prata

Concentrado	Cinzas (%)*	
	Média	Desvio Padrão
Branco (sem a presença de partículas metálicas)	0,030	0,006
Com micropartículas de cobre na forma esférica	4,650	0,205
Com micropartículas de Cobre na forma de flake	4,540	0,082
Com nanopartículas de cobre	4,690	0,315
Com nanopartículas de prata em sílica	1,580	0,113

* Resultados da análise do master já descontados o residual de cinzas do branco.

Fonte: Do autor.

Os baixos valores de cinza indicam a presença de resíduo catalítico de trióxido de antimônio utilizado na polimerização do PET (250 ppm) e outros óxidos e impurezas. Comparando com a literatura (16), resíduos de queima apontados para o

poli(tereftalato de etileno) são de aproximadamente 250 ppm ou 0,025%. A diferença entre o valor encontrado com o da literatura pode ser justificada pela adição de outros elementos inorgânicos, como por exemplo, rastreadores de produto e cargas auxiliares de processamento.

Para os concentrados de cobre, o resultado obtido ficou muito próximo da quantidade das partículas adicionadas, isto é, 4,50%. A pequena variação para maior pode ser devido ao procedimento de mistura e erros analíticos.

Quanto ao concentrado de prata e sílica, o valor médio encontrado de 1,58% se refere somente à quantidade do metal prata, material inorgânico. A diferença para o valor de 4,50% (valor informado pelo fornecedor) se refere à sílica orgânica utilizada como suporte para facilitar a incorporação e distribuição das nanopartículas de prata na matriz PET. De acordo com Lu, R. et al (2012), nanopartículas metálicas podem ser incorporadas diretamente em partículas de sílica porosa através da técnica da micro-emulsão, resultando uma estrutura *core-shell* na qual a sílica porosa atua como escudo de proteção para os materiais inorgânicos em seus poros.

6.1.2 A caracterização dos concentrados através de raios-X

Essa caracterização teve o objetivo de avaliar a presença das partículas assim como a estrutura cristalina desses metais.

a) Resina PET (Branco)

O branco consiste na resina de poli(tereftalato de etileno) sem a presença de nenhuma partícula adicionada intencionalmente para o efeito antimicrobiano. Segundo Romão, W. (2012), para produção do PET é utilizado o trióxido de antimônio como catalizador e valores residuais de até 250 ppm podem ser encontrados. Conforme ilustrado no gráfico da Figura 25, o difratograma mostra que a estrutura é tipicamente amorfa, isto é, sem a presença de partículas metálicas. O pico formado no ângulo de $2\theta = 23^\circ$ pode ser explicado pela fase cristalina obtida durante o resfriamento do PET. O resíduo catalítico do trióxido de antimônio existente no polímero PET, não foi detectado.

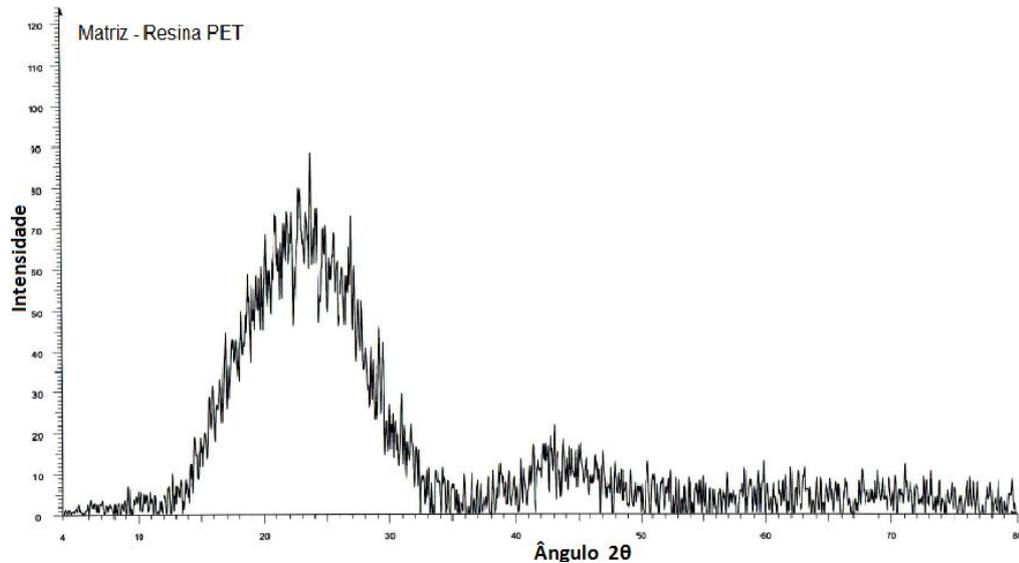


Figura 25 - Difratograma da matriz PET sem a presença de pico característico de estrutura cristalina de metais

Fonte: Do autor.

b) Concentrado com partículas de cobre

Os difratogramas para os concentrados contendo micropartículas de cobre na forma esférica (FIGURA 26) e micropartículas de cobre na forma de flake (FIGURA 27) apresentaram picos característicos da presença de cobre com estrutura cúbica. Os picos nos ângulos $2\theta = 43,3^\circ$, $2\theta = 50,4^\circ$ e $2\theta = 74,1^\circ$ mostram índices de Miller de (111), (200) e (220), respectivamente, conforme assinalado nos gráficos. OS difratogramas para o concentrado contendo nanopartículas de cobre (FIGURA 28), em vermelho, mostra a presença de cobre com estrutura cúbica de face centrada (CFC) com picos nos ângulos $2\theta = 43,3^\circ$, $2\theta = 50,4^\circ$ e $2\theta = 74,1^\circ$ apresentando índices de Miller de (111), (200) e (220) respectivamente. Os picos em azul mostram a presença de óxido de cobre com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Os picos nos ângulos $2\theta = 36,4^\circ$, $2\theta = 42,3^\circ$ e $2\theta = 61,4^\circ$ se referem aos índices de Miller de (110), (200) e (211) respectivamente, conforme assinalado no gráfico. Os picos na cor magenta indicam a presença de complexo de cobre-antimônio com estrutura hexagonal.

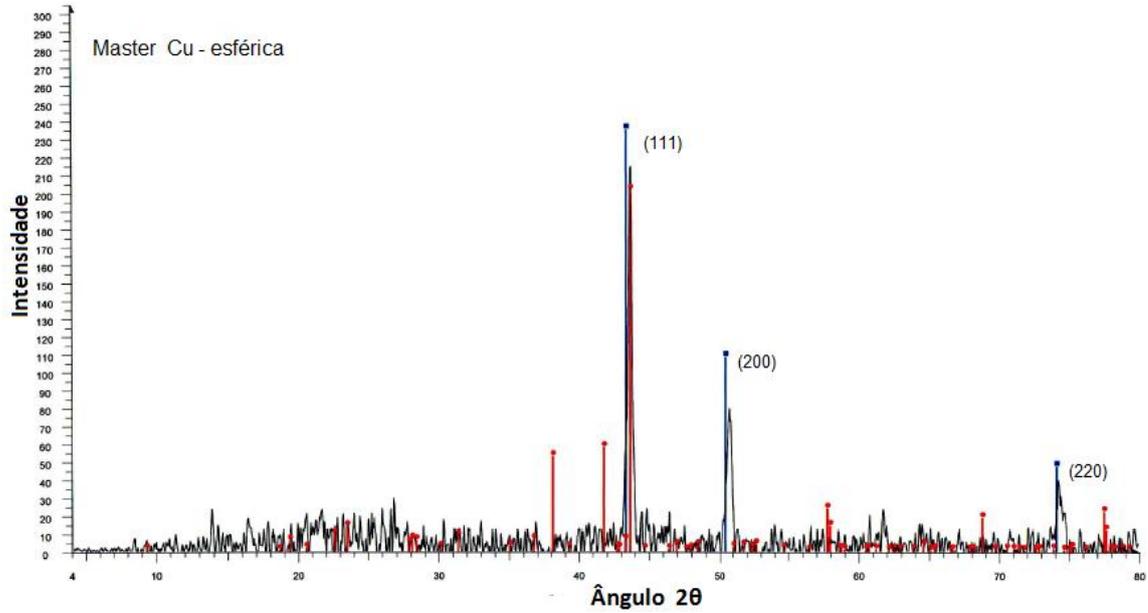


Figura 26 - Difratoograma do concentrado contendo 4,5% em peso de micropartículas de Cu da forma esférica

Fonte: Do autor.

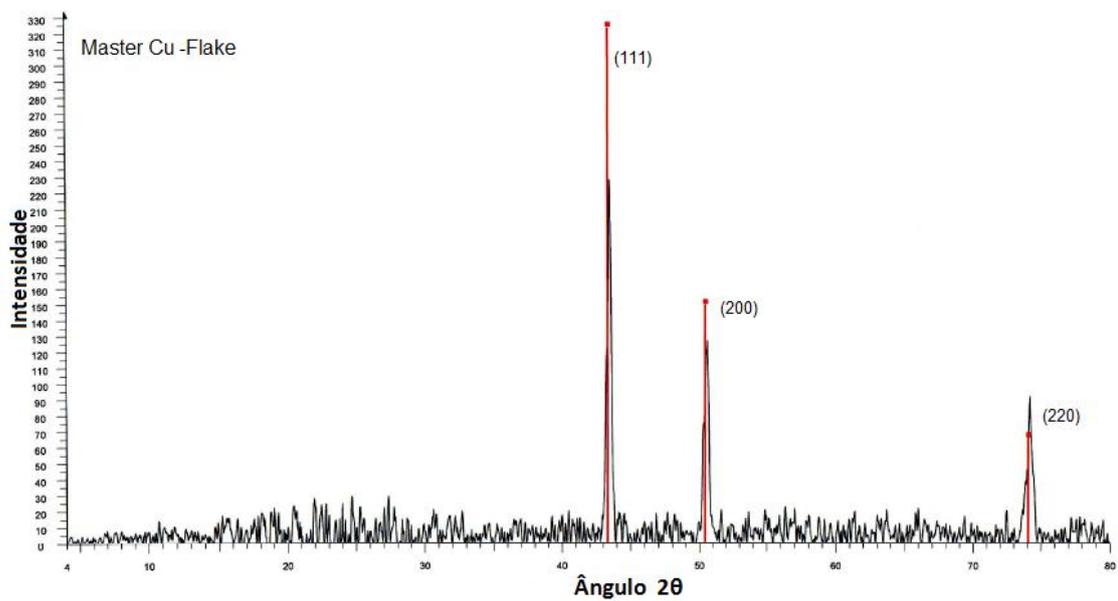


Figura 27 - Difratoograma do concentrado contendo 4,5% em peso de micropartículas de Cu da forma de flake

Fonte: Do autor

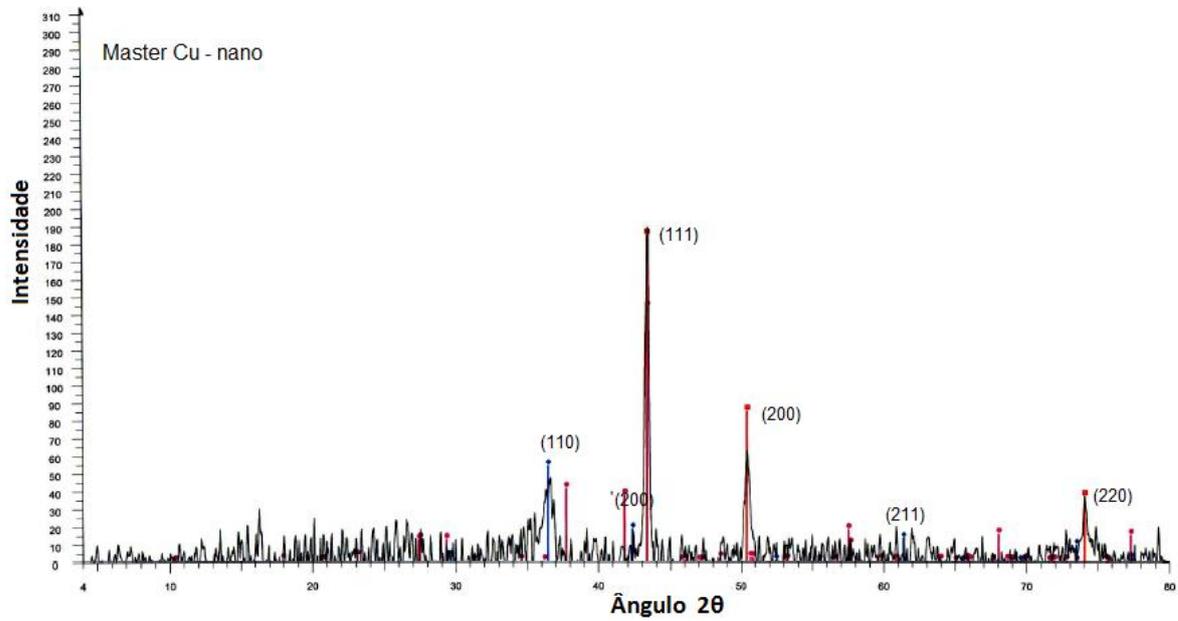


Figura 28 - Difratoograma do concentrado contendo 4,5% em peso de nanopartículas de cobre

Fonte: Do autor

Comparando-se com o difratograma para o cobre, pesquisado em literatura (58), confirma-se a equivalência dos principais picos nos ângulos correspondentes, confirmando a presença das partículas de cobre nos nanocompósitos produzidos. A Figura 29 ilustra o difratograma para as partículas de cobre puro, conforme pesquisa.

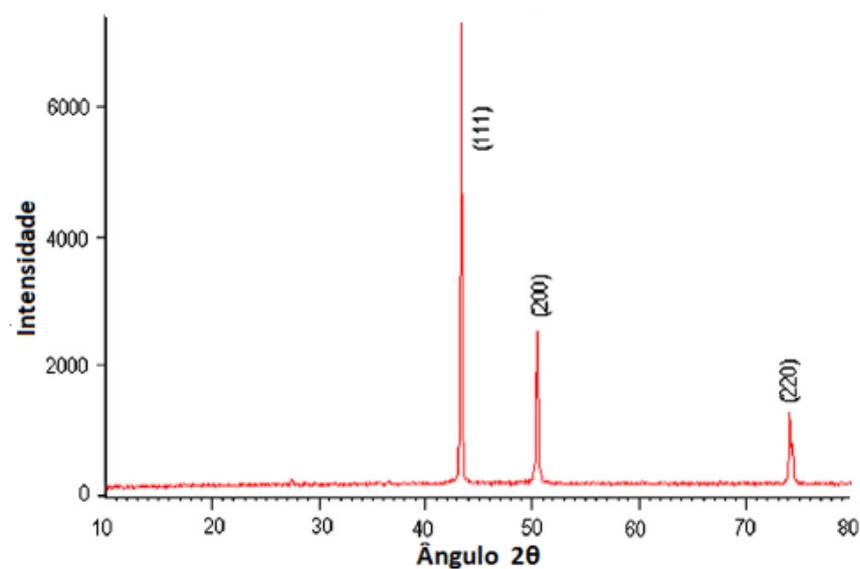


Figura 29 - Difratoograma para partículas de cobre.

Fonte: RAMYADEVI et al. (2012)

c) Concentrado com nanopartículas de prata e sílica

O difratograma ilustrado na Figura 30, não apresentou picos característicos de presença de estrutura cristalina de materiais metálicos, revelando somente estrutura amorfa. Observam-se maiores picos nos ângulos $2\theta = 22^\circ$ e $2\theta = 44^\circ$ caracterizando a porção cristalina do PET, conforme já ilustrado na Figura 23 para a resina PET pura.

Segundo Hilonga (2012), o fato da não existência de picos característicos de Ag^0 ou AgCl , não justifica a ausência da prata. Isso é explicado devido aos íons de prata (Ag^+) se segregarem nas interfaces dos poros da sílica durante o processo de incorporação da prata na sílica e apresenta o difratograma (FIGURA 31) de sílica dopada com nanopartículas de prata (83).

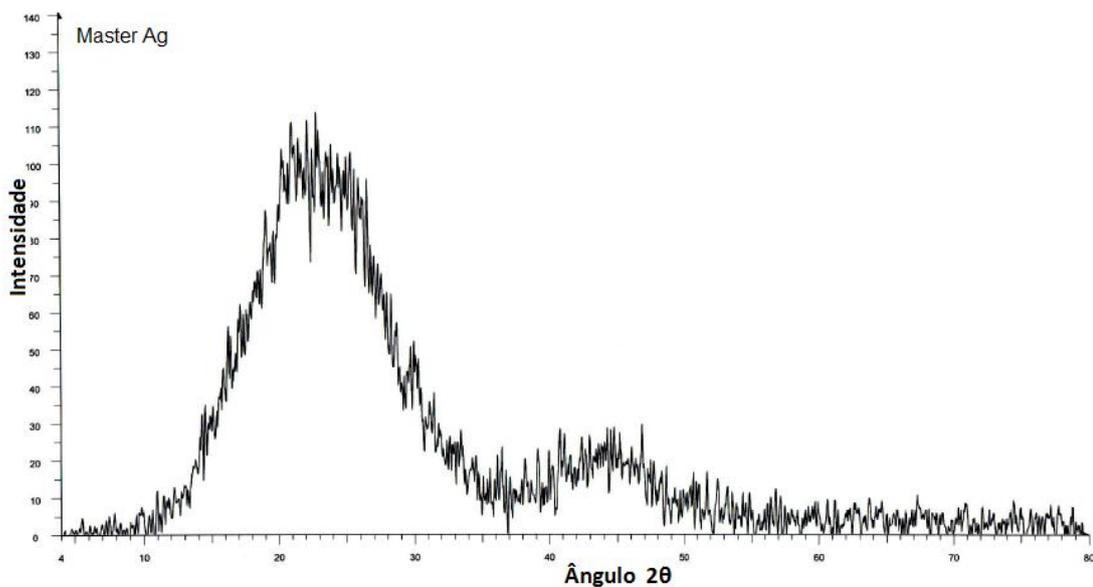


Figura 30 - Difratograma contendo 4,5% em peso de nanopartículas de sílica e prata

Fonte: Do autor.

E, de acordo com Lu et al.(2014), a liberação dos íons através dos poros para a ação antimicrobiana ocorre de forma lenta e gradativa, porém eficiente (72).

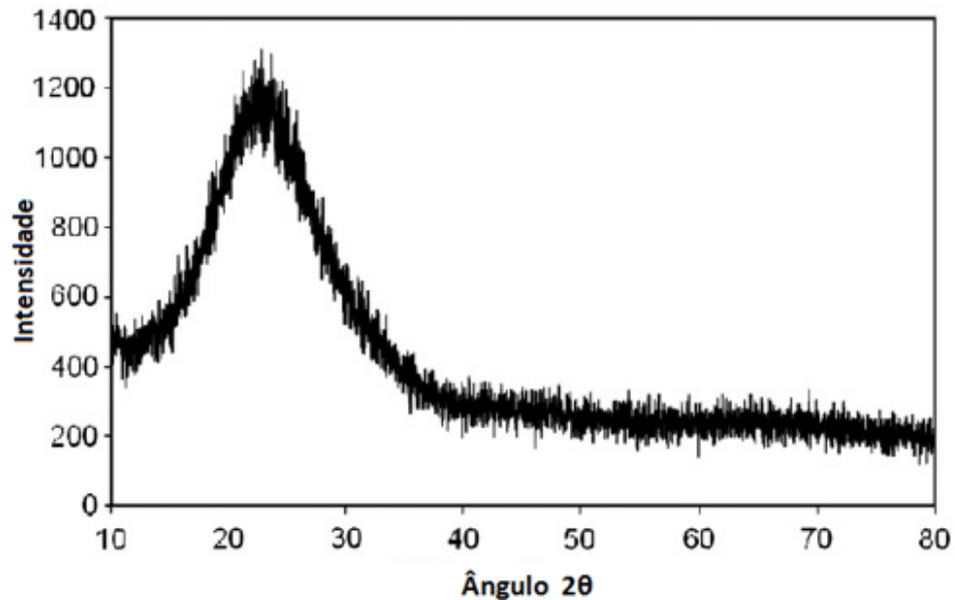


Figura 31 - Difratograma da sílica dopada com íons de prata

Fonte : HILONGA, (2012)

6.2 CORPOS DE PROVA

A seguir estão ilustrados os corpos de prova em forma de feltros produzidos para cada uma das concentrações com as partículas de cobre e de sílica e prata.

6.2.1 Corpos de Prova com partículas de cobre

Para compósitos produzidos com micropartículas de cobre na forma esférica (FIGURA 32), micropartículas na forma de *flake* (FIGURA 33) e nanopartículas (FIGURA 34) observa-se visualmente que a presença do cobre tornou o nanocompósito mais “avermelhado” quando comparado com o padrão. O cobre puro apresenta cor vermelho-claro e na forma de óxido torna-se vermelho-escuro (84).

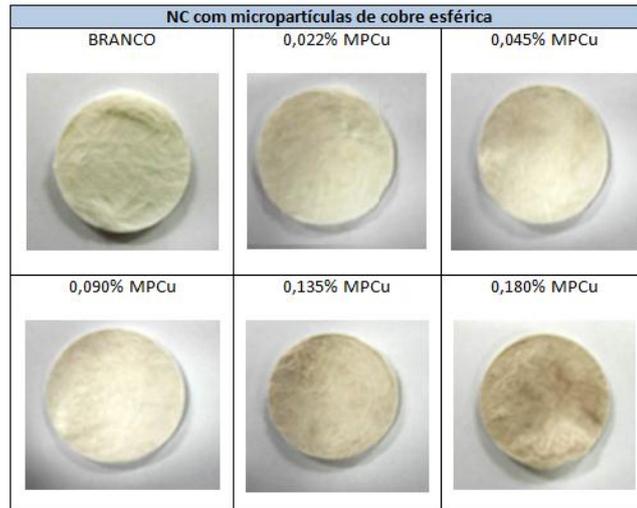


Figura 32 - Corpos de prova produzidos com micropartículas de cobre na forma esférica variando de concentração no compósito

Fonte: Do autor.

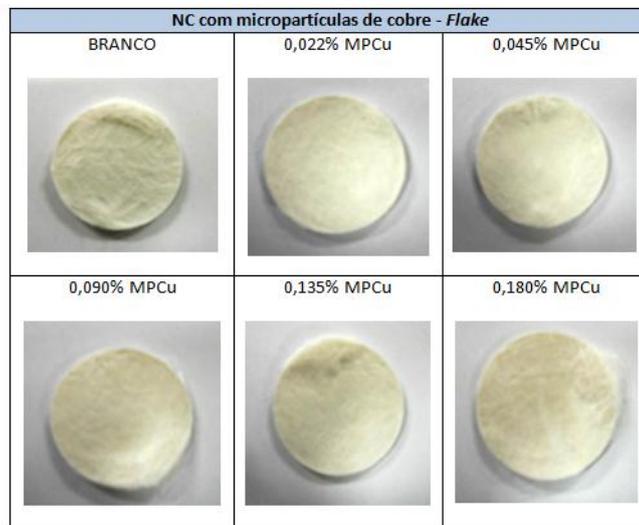


Figura 33 - Corpos de prova produzidos com micropartículas de cobre na forma de *flake* variando de concentração no compósito

Fonte: Do autor.

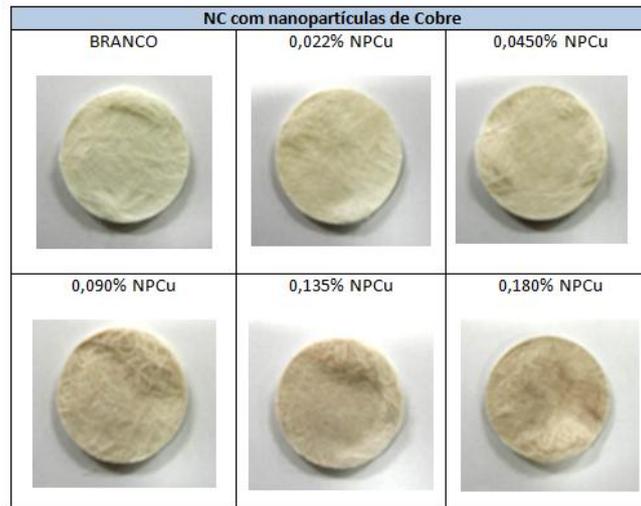


Figura 34 - Corpos de prova produzidos com nanopartículas de cobre variando de concentração no compósito

Fonte: Do autor.

6.2.2 Corpos de prova produzidos com nanopartículas de prata e sílica

Também no caso das nanopartículas de prata, conforme está ilustrada na Figura 35, a presença de nanopartículas de sílica e prata aumentou levemente a cor cinza do nanocompósito e essa aumentou conforme a concentração das micropartículas também aumentou quando comparado com o branco.



Figura 35 - Corpos de prova produzidos com nanopartículas de prata e sílica variando de concentração no compósito

Fonte: Do autor.

O cobre em seu estado puro (Cu^0) apresenta a cor vermelha e no estado oxidado tende a escurecer. O cobre em forma de partículas muito finas é utilizado para fabricação de compósitos com polímeros tornando-os condutores. Além disso, é utilizado como pigmento inorgânico (84). O poder de tingimento do cobre tende a aumentar com a diminuição do tamanho e forma da partícula, assim como para o ferro e outros metais utilizados como pigmentos (85). Isso pôde ser confirmado, já que o nanocompósito produzido com nanopartícula apresentou maior intensidade da cor vermelha quando comparado com o nanocompósito produzido com a micropartícula na forma esférica. E esse, apresentou maior intensidade de cor vermelha quando comparado com o nanocompósito produzido com micropartícula na forma de *flake*. Com relação à prata, visualmente não pôde ser observada alterações significativas das amostras contendo as nanopartículas de prata e sílica quando comparadas com a amostra padrão (branco).

6.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

As propriedades ópticas, cor L^* , a^* e b^* dos compósitos foram avaliadas numericamente através do colorímetro Minolta. Foram analisadas três amostras de filamentos para cada concentração dos compósitos.

O erro das análises é de $\pm 0,25$ CIE.

6.3.1 Cor L^*

No gráfico da Figura 36 estão plotados as médias e os limites mínimo e máximo dos valores da cor L (brilho ou luminância). Observa-se que com o aumento das concentrações das MP's de cobre esféricas e NP de Cu a cor L diminui. Isso significa que o polímero refletiu menos a luz. Com as MPCu *flake* e NPAg observa-se pequena queda da cor L em função do aumento da concentração.

De acordo com Sarantópoulos et al. (2002), os fatores que afetam o brilho de um polímero estão relacionados com o índice de refração do material, o ângulo da

luz incidente e a topografia da superfície. Nesse aspecto, o brilho depende também da morfologia do polímero, sendo diretamente afetado pela cristalinidade e pelo tamanho dos cristais. A presença de cargas, bem como do tamanho das partículas e seu índice de refração em relação à matriz também contribuem com a luz refletida (85).

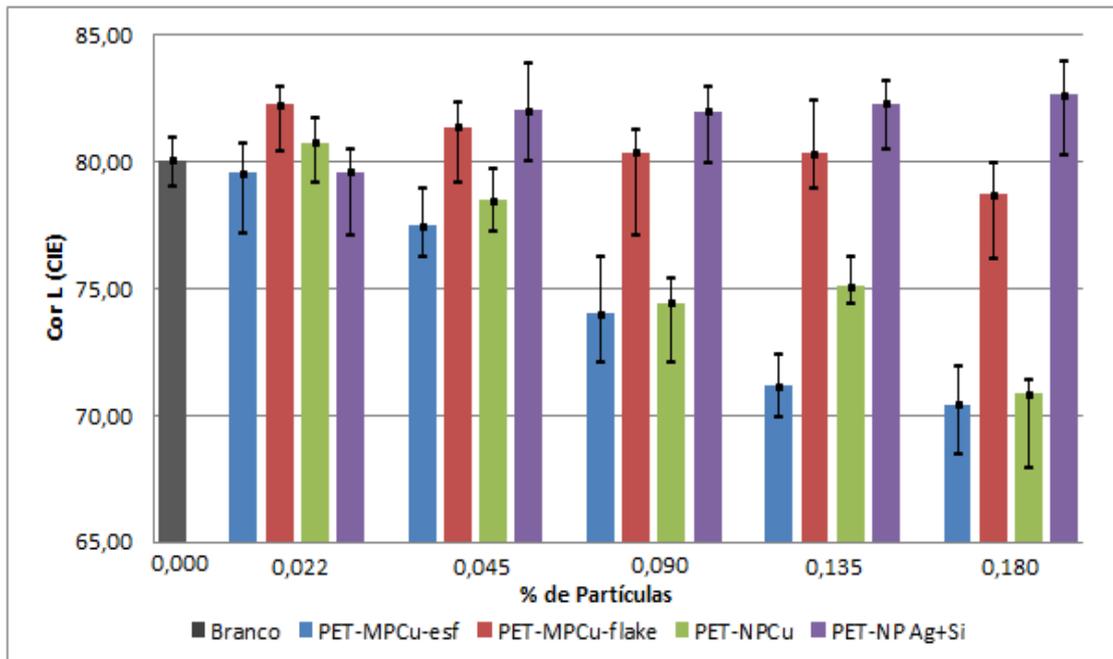


Figura 36 - Comparação da variação da cor L* em função da concentração de partículas para os diferentes compósitos.

Fonte: Do autor.

6.3.2 Cor a*

No gráfico da Figura 37 estão plotados as médias e os limites mínimo e máximo dos valores da cor a*. Com relação à cor a*, com o aumento da concentração das partículas, a cor dos compósitos tende ao vermelho. Essa tendência é mais acentuada para as MP's-Cu-esf e NP's-Cu. Esse fato é explicado, primeiramente pela cor natural do metal cobre e depois pelo tamanho e forma das partículas. Partículas menores e com formas esféricas tendem aumentar a dispersão e cobertura do compósito.

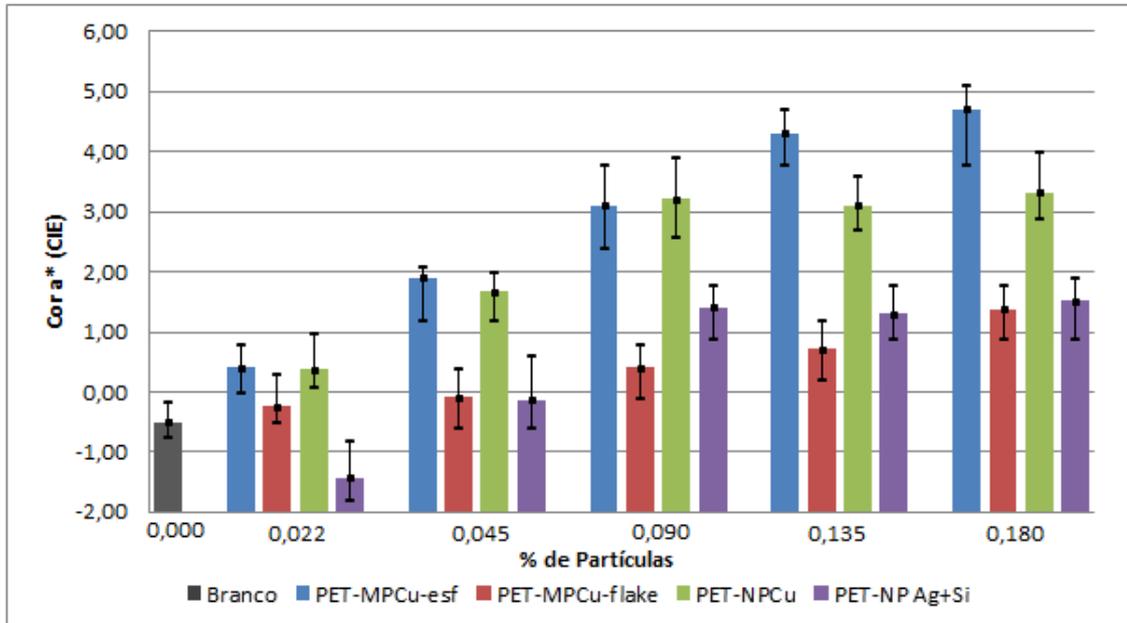


Figura 37 - Comparação da variação da cor a^* em função da concentração de partículas para os diferentes compósitos

Fonte: Do autor.

6.3.3 Cor b^*

Com relação à cor b^* , com o aumento da concentração das partículas, a cor dos compósitos tende ao amarelo (FIGURA 38). Essa tendência é mais acentuada para os compósitos com as MP's-Cu esf e NP's-Cu. Para o compósito com as MP's-Cu e com as NPAg+Si, a variação da cor b^* foi menos acentuada. Essa tendência pode ser explicada devido ao tamanho e a forma da partícula. De acordo com Duran et al (2006), o tamanho e a forma da partícula de um mesmo metal poderão revelar características diferentes num compósito e isso poderá trazer enormes benefícios, principalmente se as partículas forem exploradas ao nível nanométrico (44). De acordo com Cioffi e Rai (2012) partículas menores e de forma cilíndrica terão um poder de cobertura muito maior do que aquelas com tamanhos maiores de com outras formas (47).

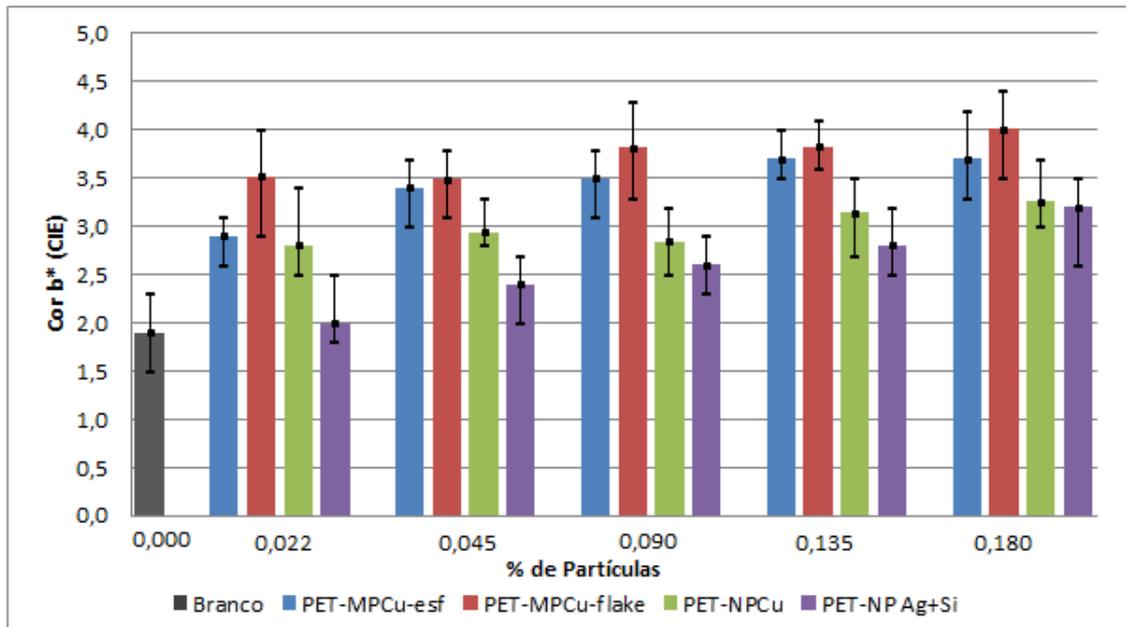


Figura 38 - Comparação da variação da cor b^* em função da concentração de partículas para os diferentes compósitos

Fonte: Do autor.

Pode-se observar tanto visualmente como através da análise colorimétrica que o aumento de concentração das partículas de ambos os metais tende influenciar na cor dos compósitos (84-85).

6.4 VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Foram analisadas três amostras de filamentos para cada concentração dos compósitos.

O erro das análises de viscosidade é de $\pm 0,030$ dl/g.

Na Figura 39 estão plotados as médias e os limites mínimo e máximo dos valores de viscosidade intrínseca para os compósitos. Observa-se queda na viscosidade do compósito com o aumento da concentração das partículas.

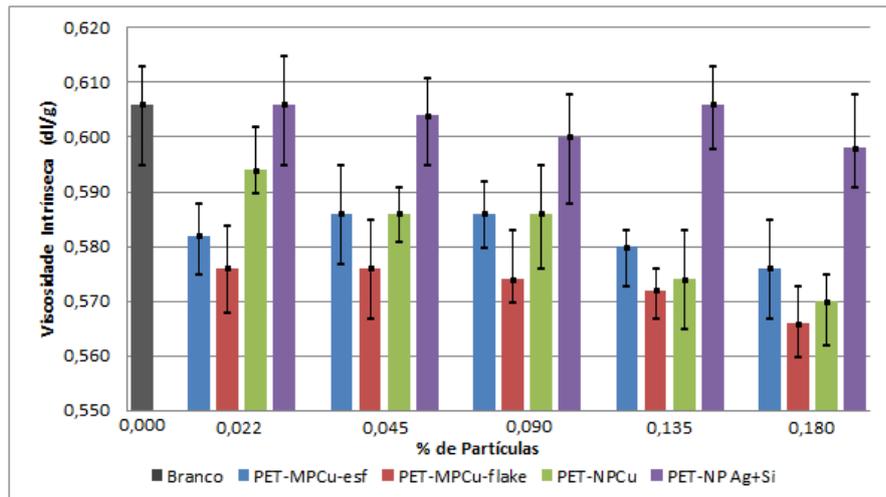


Figura 39 - Comparação da variação da VI em função da concentração de partículas para os diferentes compósitos

Fonte: Do autor.

O efeito da queda da viscosidade é menor no caso das partículas de prata. A queda da viscosidade poderá trazer quebras de filamentos em processos industriais além de impactar negativamente nas propriedades de tenacidade e alongamento da fibra. Conhecendo-se antecipadamente o impacto das partículas na queda da viscosidade deve-se programar o processo para compensação da perda da viscosidade. De acordo com Gupta (1997), o intervalo recomendado para viscosidade intrínseca para o PET deverá estar entre 0,550 e 0,650 dl/g para produção de fibra com aplicação têxtil. Portanto, para manutenção dessa viscosidade, a compensação poderá ser: Se o processo de produção for através de refusão, o polímero PET utilizado como matriz deverá ter a viscosidade mais alta, tal que, leve em consideração a perda de viscosidade conhecida. Em processos de produção contínua, no qual a viscosidade é parte do controle da reação de polimerização, as variáveis de controle como temperatura, concentração de catalizador e tempo de residência deverão ser ajustadas para obtenção da viscosidade final desejada (10, 12).

Estudo semelhante foi encontrado na literatura mostrando a queda da viscosidade de compósito de PET com a incorporação partículas de dióxido de titânio. Fortunato et al (2014), observou que o comportamento reológico, num viscosímetro de placas, de um concentrado (*masterbatch*) contendo 10% de nanopartículas em matriz PET teve sua viscosidade reduzida de 10.000 Pa.s (na

frequência angular de $0,1 \text{ s}^{-1}$) para 100 Pa.s (na frequência angular de 100 s^{-1}), sendo que o PET puro teve pequena queda da viscosidade nas mesmas frequências, isto é, de 98 Pa.s (na frequência angular de $0,1 \text{ s}^{-1}$) para 90 Pa.s (na frequência angular de 100 s^{-1}). A queda da viscosidade foi justificada pela degradação do PET através da cisão de cadeias moleculares pelas partículas reativas do TiO_2 (86).

6.5 Propriedades mecânicas dos filamentos

Foram analisadas as duas principais propriedades mecânicas dos filamentos: tenacidade e alongamento. O controle dessas duas propriedades da fibra é de importância fundamental para a indústria têxtil. Uma fibra com baixa tenacidade e alto alongamento impactará em fios de baixa qualidade, além de provocar quebras e interrupção de processo na fiação e tecelagem (17).

Foram analisadas 30 amostras de filamentos para cada uma das concentrações dos compósitos. O erro da análise da tenacidade é de $\pm 0,25 \text{ g/dtex}$ e o erro da análise do alongamento é de $\pm 2,00\%$.

Conforme pode ser observado nos gráficos da Figura 40, a média dos valores de tenacidade caiu com o aumento da concentração das micropartículas de cobre na forma esférica e, em contrapartida, o alongamento aumentou.

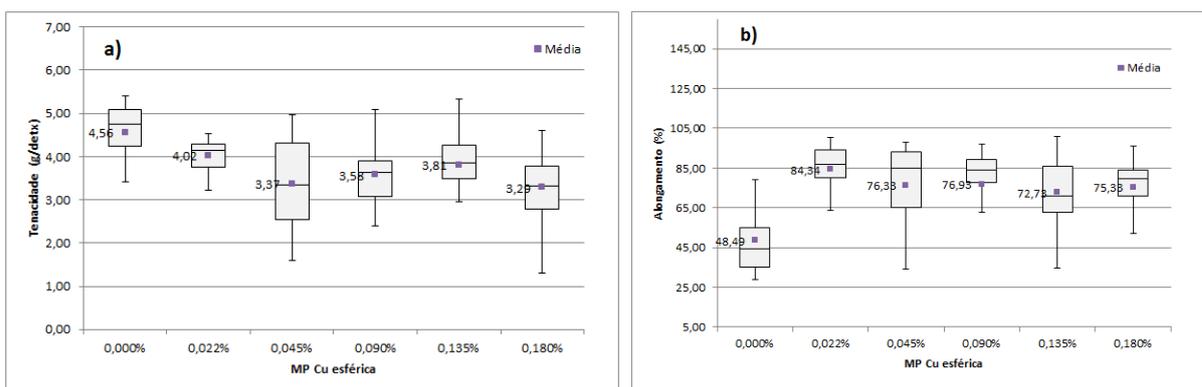


Figura 40 – Propriedades mecânicas dos filamentos produzidos com compósitos de MPCu-esférica.

a) Tenacidade

b) Alongamento

Fonte: O autor

Os filamentos produzidos com as micropartículas na forma de *flake*, também mostram queda de tenacidade e aumento do alongamento com relação ao aumento da concentração das micropartículas (FIGURA 41). Porém, observa-se um alongamento maior do que os filamentos produzidos com as micropartículas na forma esférica. Associando as propriedades mecânicas dos filamentos com a viscosidade (14), observa-se que os filamentos produzidos com as micropartículas na forma de *flake* apresentam menor viscosidade quando comparado com os filamentos produzidos com as micropartículas na forma esférica.

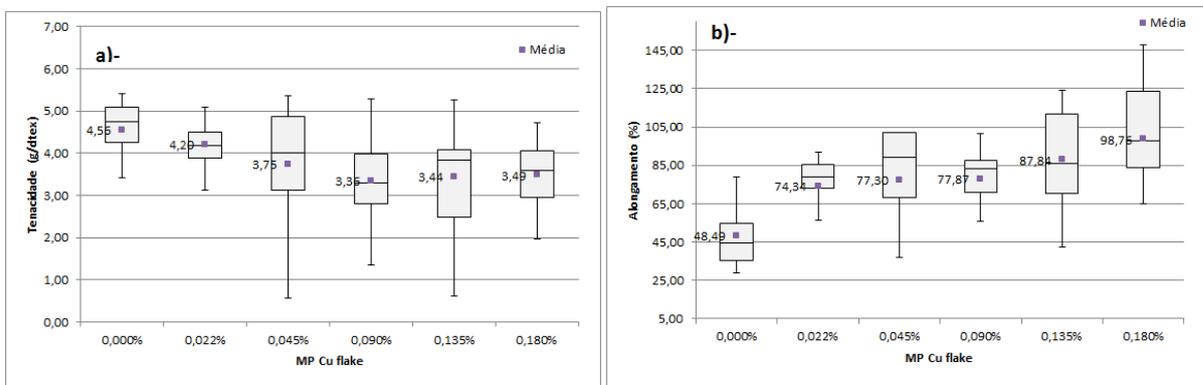


Figura 41 – Propriedades mecânicas dos filamentos produzidos com compostos de MPCu- *flake*

a) Tenacidade

b) Alongamento

Fonte: Do autor

Os gráficos ilustrados na Figura 42 mostram uma menor queda da tenacidade e menor alongamento dos filamentos produzidos com as nanopartículas de cobre, quando comparados com os filamentos produzidos com as micropartículas de cobre na esférica e na forma de *flake*. Isso também pode ser observado com os filamentos produzidos com nanopartículas de sílica e prata (FIGURA 43). Isso talvez possa ser explicado pelo tamanho e forma das partículas distribuídas no compósito. O impacto das nanopartículas na cisão molecular pode ter sido menor (86).

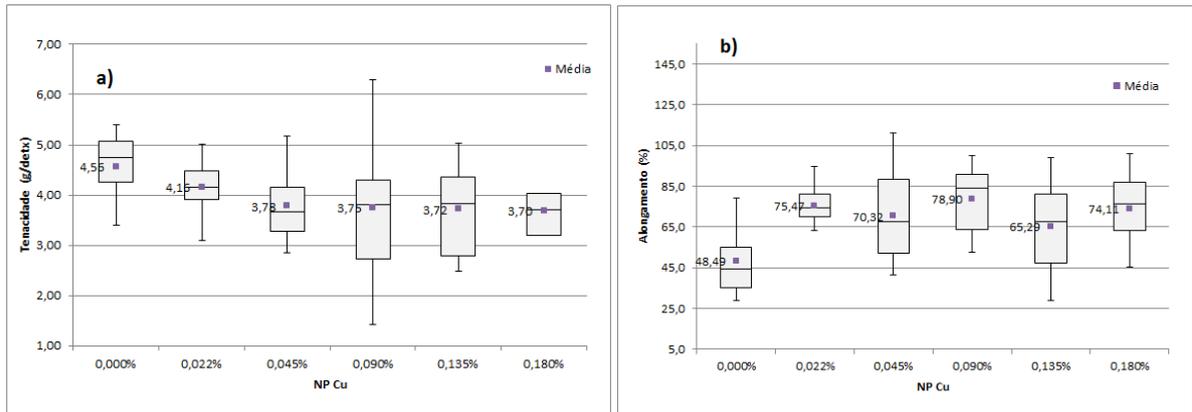


Figura 42 – Propriedades mecânicas dos filamentos produzidos com compósitos de NP de cobre
 a) Tenacidade
 b) Alongamento

Fonte: Do autor

Comparativamente com os compósitos produzidos com partículas de cobre, observa-se que aqueles produzidos com nanopartículas de prata apresentou menor queda da tenacidade e menor alongamento.

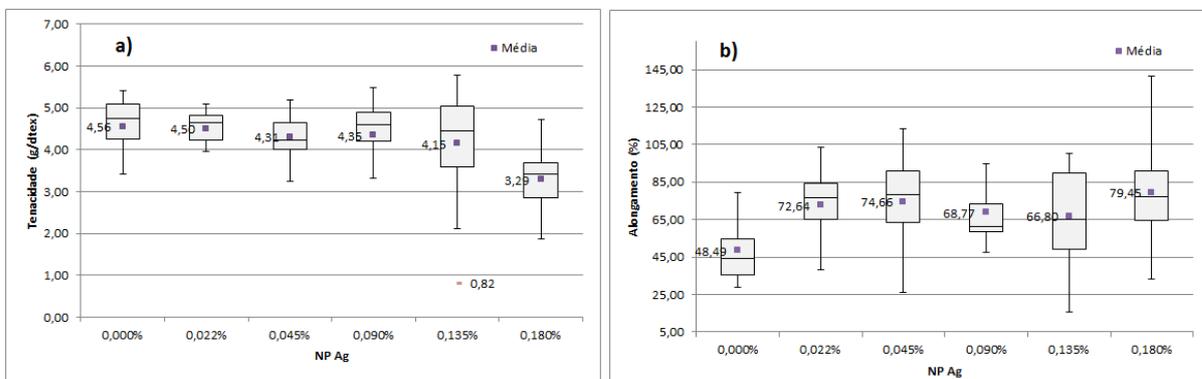


Figura 43 – Propriedades mecânicas dos filamentos produzidos com compósitos de NPAg+Si
 a) Tenacidade
 b) Alongamento

Fonte: Do autor

De acordo Gupta (1997) as propriedades mecânicas da fibra PET são fortemente dependentes da viscosidade. A Tabela 5 mostra a relação entre os tipos de fibra e

aplicação, viscosidade e propriedades mecânicas como a tenacidade e alongamento para as fibras e filamentos de PET. As relações entre viscosidade e propriedades mecânicas estão de acordo com os resultados de tenacidade e alongamento obtidos para os compósitos.

Tabela 5 - Propriedades viscosimétricas e mecânicas da fibra PET

Tipo da Fibra	Limite de Viscosidade (dl/g)	Tenacidade cN/tex	Alongamento (%)
Fibra de baixa resistência	0,38 - 0,48	26	40
Fibra de média resistência (aplicação têxtil*)	0,55 - 0,65	35	45
Fibra de alta tenacidade	0,70 - 0,75	65	24
Fibra aplicação carpete	0,6	34	50
Filamento regular	0,55 - 0,65	50	15
Filamento industrial	0,75 - 1,00	85	7

*Pura ou com algodão

Fonte: Adaptado de GUPTA; KOTHARI, (1997)

6.6 Propriedades térmicas

A seguir são apresentados os resultados das análises através do DSC e TGA.

6.6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Foi analisada apenas uma amostra para cada concentração dos compósitos. O erro da análise é de +/- 0,50°C.

Na Figura 44 estão ilustradas as curvas de DSC para o compósito PET-MPCu-esf, na forma de filamentos, com diferentes concentrações. As curvas foram obtidas após o resfriamento rápido com nitrogênio, no segundo aquecimento.

A primeira inclinação da curva que se observa é caracterizada como uma transformação de segunda ordem identificada como temperatura de transição vítrea (Tg). Pode ser notado que, com o aumento da concentração das micropartículas de cobre esférica houve uma redução de até 2,1°C na Tg em relação à amostra padrão. Como a Tg está relacionado com a absorção de calor, a qual provoca os primeiros movimentos das cadeias moleculares, a redução dessa temperatura faz sentido (87, 88), pois a adição de partículas metálicas no PET aumenta condutibilidade térmica e

o calor específico do compósito (87). Na sequência ocorre a formação de um pico, a temperatura de cristalização (T_c), que é caracterizado pela liberação de calor (pico exotérmico). Em comparação com a amostra padrão, observa-se redução da temperatura de cristalização de até 6,7°C. O último pico, o de fusão cristalina (T_m), também se observa redução de T_m de até 1,8°C em função do aumento da concentração de partículas de cobre. Embora essa redução seja muito pequena, podendo ser considerada inclusive como erro analítico (1°C), o efeito pode ser justificado também pela alteração da condutividade térmica do compósito e também pela presença de cristais menores, já que as partículas do metal atuam como agentes de nucleação (88).

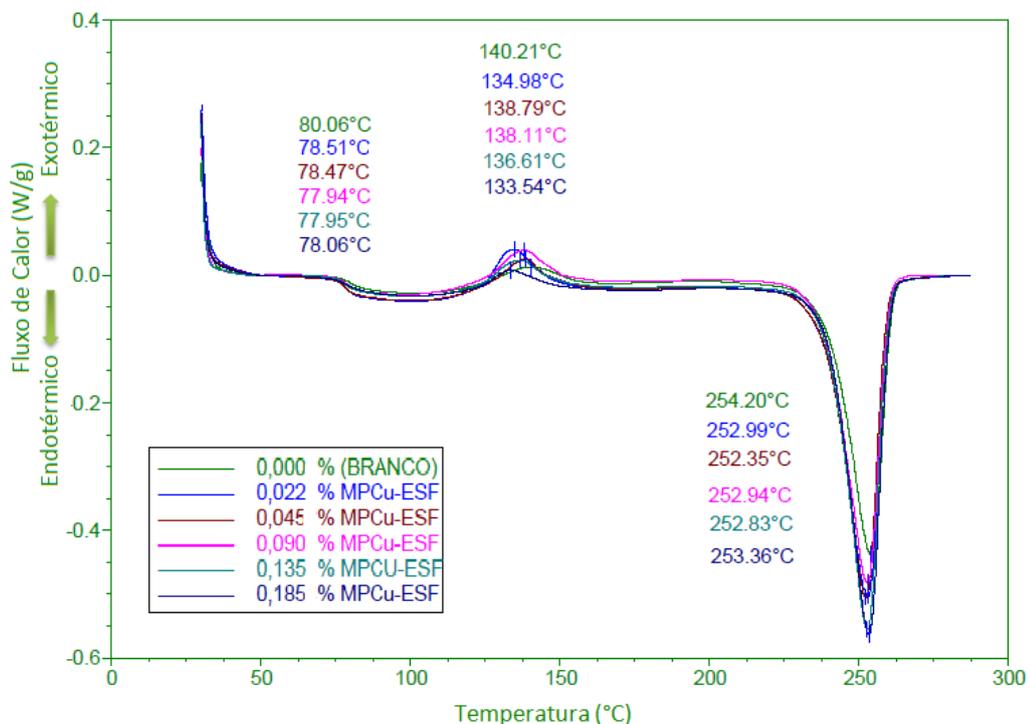


Figura 44 - Curvas de DSC dos compósitos com diferentes concentrações de MPCu-esférica

Fonte: Do autor.

Na Figura 45 estão ilustradas as curvas de DSC para o compósito PET-MPCu-*flake*. Assim como foi comentado anteriormente para o compósito PET-MPCu-esférica, o efeito do aumento da concentração de micropartículas de cobre na forma de *flake*, também reduziu a T_g (em até 2°C), T_c (em até 4,7°C) e T_m (em até 2,3°C).

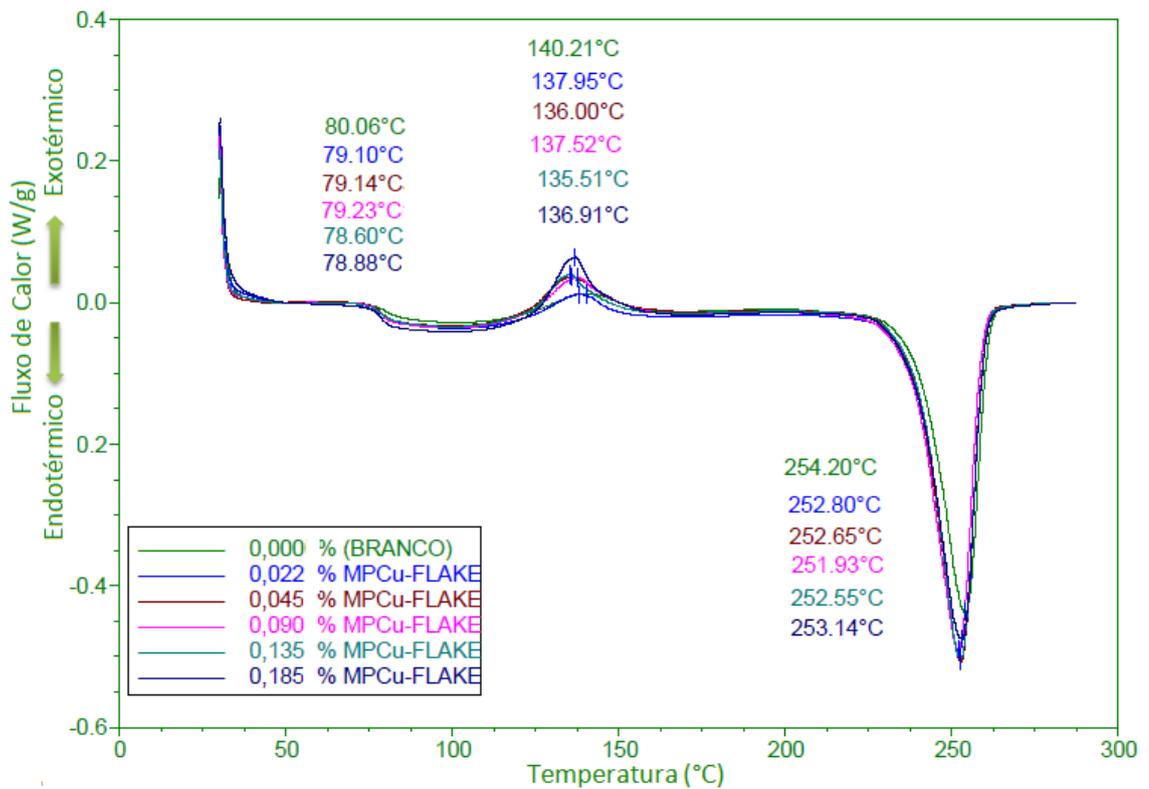


Figura 45 - Curvas de DSC dos compósitos com diferentes concentrações de MPCu-flake

Fonte: Do autor.

Na Figura 46 estão ilustradas as curvas de DSC para compósito PET-NPCu. Mesmo esse compósito tendo partículas de cobre muito menores (nanopartículas), não foi observado grandes diferenças em relação aos dois compósitos com micropartículas de cobre citados anteriormente. A queda da temperatura de transição vítrea foi de até 2,3 °C em relação à referência, da temperatura de cristalização de até 4,3°C e a temperatura de fusão cristalina de até 2,3°C. As justificativas para as reduções de temperatura são as mesmas daquelas citadas anteriormente.

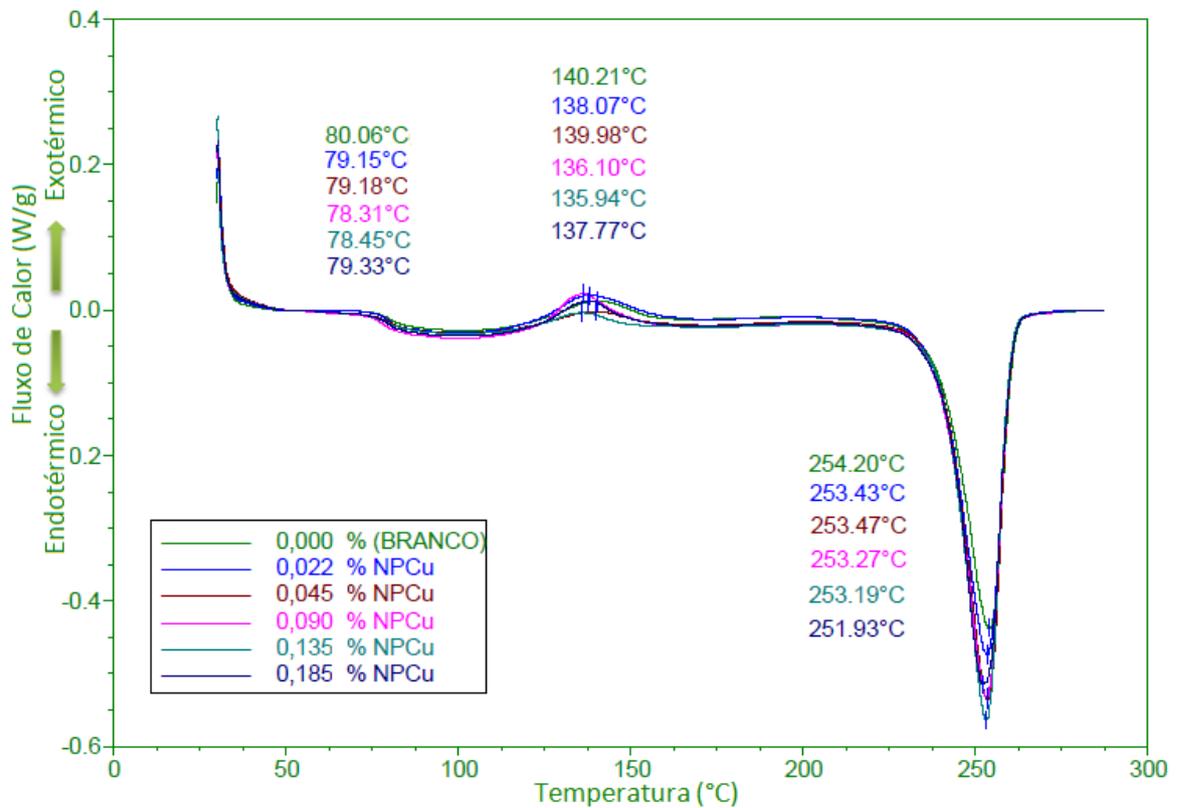


Figura 46 - Curvas de DSC dos compósitos com diferentes concentrações de NPCu.

Fonte: Do autor.

Para os compósitos produzidos com nanopartículas de prata e sílica, a redução da temperatura de transição vítrea (T_g) foi de até 1,2 °C. Nota-se uma redução maior na temperatura de cristalização (T_c), de até 10,2°C. Isso pode estar relacionado com as partículas de sílica de estarem atuando mais fortemente como agentes nucleantes. Em relação à temperatura de fusão cristalina (T_m) a redução observada foi de até 1,3°C conforme ilustrado na Figura 47.

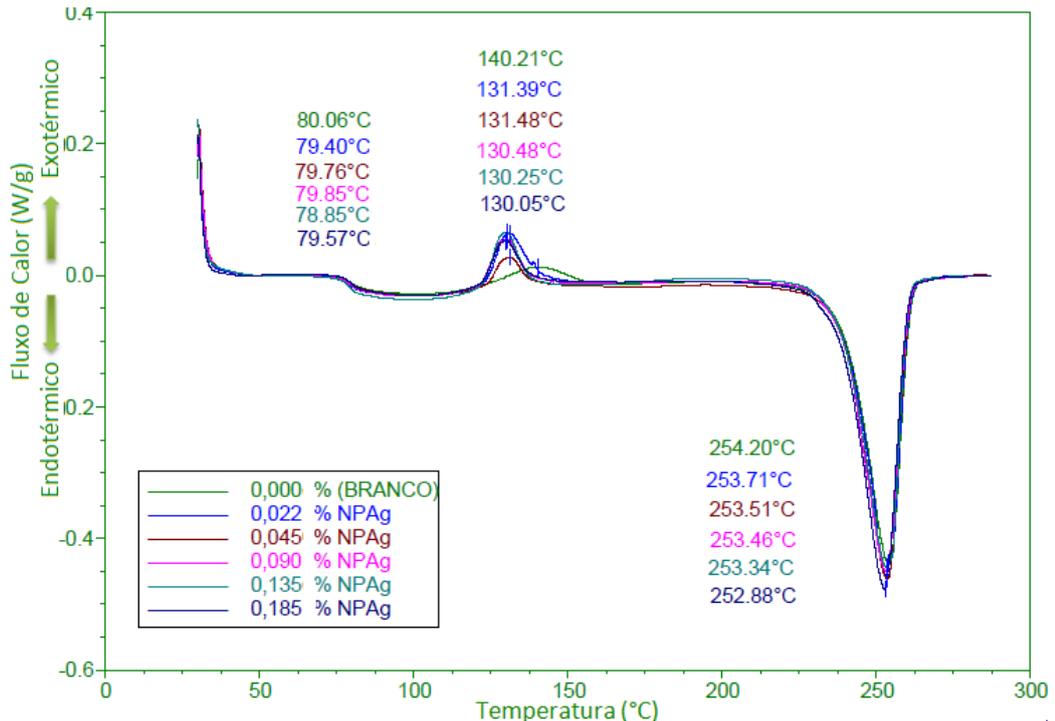


Figura 47 - Curvas de DSC dos compósitos com diferentes concentrações de NPAg+Si

Fonte: Do autor.

Fortunato et al (2014) comparou os resultados de DSC do PET puro com PET carregado com 10% de nanopartículas de TiO_2 para a T_g , T_c e T_m . Observou que ocorreu redução de 6°C na temperatura de transição vítrea (T_g), 21°C na temperatura de cristalização (T_c) e 1°C na temperatura de fusão (T_m).

Comparando-se os resultados térmicos de literatura (86) com os resultados dos nanocompósitos produzidos com as partículas e cobre e de sílica e prata pode-se concluir que estão coerentes, levando-se em consideração a particularidade de cada um dos compósitos.

A redução da T_g pode ser atribuída a menor interação entre as cadeias moleculares provocadas pelas nanopartículas. A redução na T_c pode ser justificada por dois aspectos: o primeiro é que a condutividade térmica do compósito aumenta com a presença de partículas metálicas favorecendo a cristalização e o segundo é que as partículas podem atuar como agentes de nucleação (88,89). Para a T_m o efeito pode ser justificado também pela alteração da condutividade térmica do compósito e também pela presença de cristais de tamanhos menores (90).

6.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foi utilizada a análise termogravimétrica para quantificar as partículas dos metais nos compósitos contendo teoricamente 0,180% de partículas de dióxido de titânio (presentes no polímero têxtil utilizado como matriz) e 0,180% de partículas metálicas antimicrobianas. Na Tabela -6 estão os resultados obtidos dos valores residuais finais (cinzas) e os valores esperados com base nos resultados de cinzas efetuados para os concentrados.

Pode-se observar pelos resultados obtidos que todas as amostras apresentaram três etapas de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa, entre 30 e 350°C, pode ser atribuída à perda de voláteis (umidade, material orgânico não polimerizado, oligômeros, etc.). A segunda etapa de perda de massa, entre 350 e 555°C, pode ser atribuída à degradação de materiais poliméricos que compõe a amostra. A terceira e última etapa de perda de massa, entre 555 e 600°C, pode ser atribuída à degradação de carbono amorfo formado durante a rampa de aquecimento da amostra sob atmosfera inerte. As amostras apresentaram teores de aditivos inorgânicos (resíduo ao fim da análise) na faixa de 0,1 a 0,4% (em massa).

Tabela 6 - Resíduo final obtido das análises termogravimétrica dos compósitos

Compósito	Valores obtidos na análise				Valores esperados	
	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (g/100g)	Resíduo final (%)	Partículas Antimicrobianas(%)	Resíduo final (%)	Partículas Antimicrobianas(%)
Branco	30 – 350	0,45	0,110	-	0,180	-
	350 – 555	85,73				
	555 – 600	13,7				
MPCu esférica	30 – 350	0,54	0,360	0,250	0,366	0,186
	350 – 555	87,76				
	555 – 600	11,33				
MPCu flake	30 – 350	0,4	0,340	0,230	0,362	0,182
	350 – 555	86,92				
	555 – 600	12,46				
NPCu	30 – 350	0,62	0,360	0,250	0,367	0,187
	350 – 555	87,44				
	555 – 600	11,56				
NPAg+Si	30 – 350	0,54	0,210	0,100	0,243	0,063
	350 – 555	81,62				
	555 – 600	17,47				

Fonte: Do autor

O valor esperado para residuais para a amostra de referência (branco) era de 0,180%, conforme especificação informada pela M&G fornecedora do polímero. O valor encontrado foi menor, de 0,110%. Isso pode ser explicado pela variabilidade do processo de adição do dióxido de titânio no processo do fornecedor.

Todos os compósitos foram produzidos com o mesmo polímero têxtil, portanto, o valor esperado para a quantidade de partículas antimicrobianas foi calculado com base na quantidade de cinzas encontradas na análise do concentrado (página 55) multiplicado pela quantidade do concentrado adicionado no compósito. Somente foram analisados os compósitos com adição de 4,0% de concentrado para todas as partículas. Para todos os compósitos, os resultados obtidos das cinzas totais foram menores do que o esperado. Por outro lado, os resultados obtidos das partículas antimicrobianas (cinzas totais menos a quantidade de cinzas totais do branco) foram maiores do que os valores esperados. Essas diferenças podem estar relacionadas com a oxidação das partículas metálicas (28) e também com processo de mistura dos concentrados com o polímero têxtil para produção dos filamentos (10). A diferença entre tamanhos médios dos grânulos dos concentrados (1,0 mm de diâmetro por 2,0 mm de comprimento) e dos grânulos do polímero têxtil (2,3 mm de diâmetro por 2,5 mm de comprimento) pode ter provocado separação de fases sólidas na zona de alimentação da extrusora.

Segundo Scheirs (2003), a aditivação de polímeros feita através de concentrados sólidos (*masterbatches*) em processos de extrusão, para que não ocorra a separação entre o concentrado e a matriz durante o transporte, um dos requisitos é que as partículas tenham aproximadamente as mesmas dimensões e densidades.

6.7 ATIVIDADES ANTIMICROBIANAS

Foram avaliadas as atividades antimicrobianas para as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumoniae* nos corpos de prova produzidos com as micro e nanopartículas de cobre e nanopartículas de sílica e prata.

Na Figura 48, observa-se que houve ação biocida para as duas bactérias até a concentração mínima testada de 0,022% de micropartícula de cobre na forma esférica no nanocompósito. De acordo com a literatura (26,54) a concentração

mínima inibitória (MIC) e a concentração mínima bactericida (MBC) de nanopartículas de cobre para efeito antimicrobiano para a bactéria *S. aureus* e é de 0,014 % (140 µg/ml) e de 0,016% (160 µg/ml) respectivamente. Não foi encontrado o MIC e MBC do cobre para a bactéria *Klebsiella pneumoniae*.

Com isso pode-se concluir que a concentração de micropartículas de cobre na forma esférica tem potencial de ser reduzida no compósito.

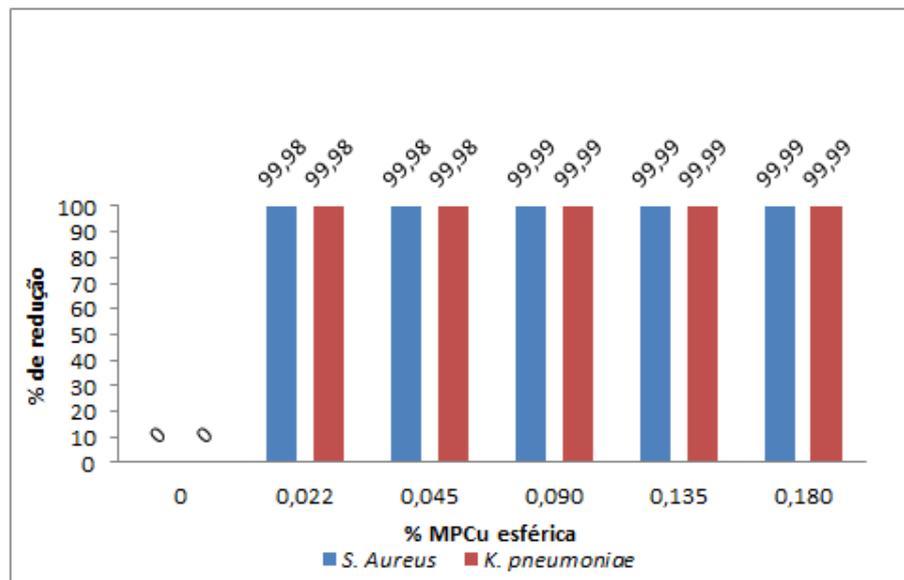


Figura 48 - Taxa de redução microbiana avaliada nos filamentos do compósito com o aumento da concentração de MPCu-esféricas

Fonte: Do autor.

A utilização das micropartículas na forma de flake, para produção do compósito, não mostrou eficiência na atividade antimicrobiana para as bactérias *S. aureus* e *Klebsiella pneumoniae*, conforme Figura 49. Isso pode ter ocorrido pelos seguintes motivos: a forma de *flake* da partícula tem sua área de contato reduzida em relação à forma esférica, problemas de homogeneização das nanopartículas no compósito e ainda, eventual oxidação do cobre reduzindo parcialmente sua atividade antimicrobiana. Essa constatação está de acordo com a literatura (26 43).

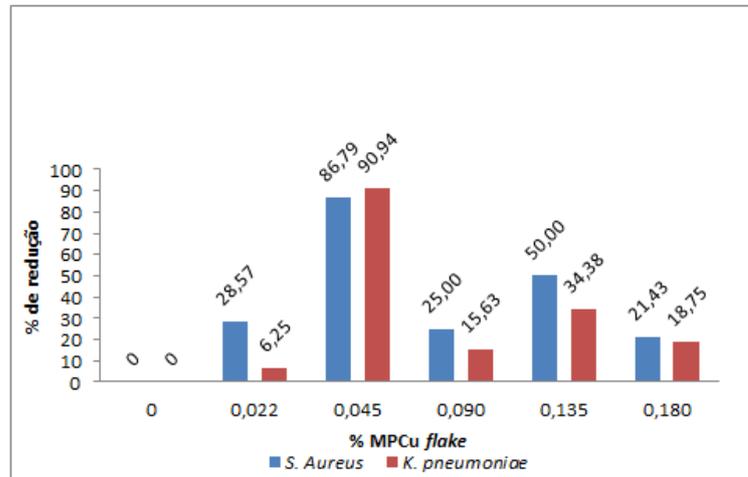


Figura 49 - Taxa de redução microbiana avaliada nos filamentos do compósito com o aumento da concentração de MPCu-flake

Fonte: Do autor.

Na Figura 50, observa-se que houve ação biocida para as duas bactérias até na concentração mínima testada de 0,022% de nanopartículas de cobre no nanocompósito. Para esse tipo de partícula, já era esperada a atividade antimicrobiana conforme pesquisa de literatura (26,53). Conforme mencionado anteriormente, a concentração mínima inibitória (MIC) e a concentração mínima bactericida (MBC) de nanopartículas de cobre para efeito antimicrobiano para a bactéria *S. aureus* e é de 0,014 % (140 µg/ml) e de 0,016% (160 µg/ml) respectivamente.

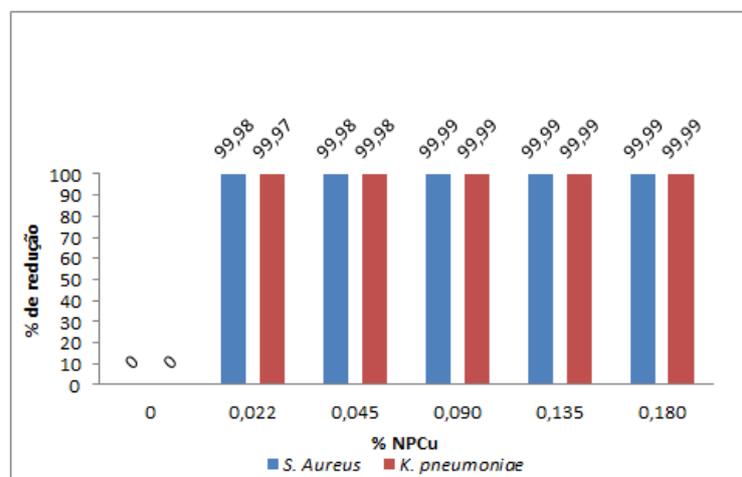


Figura 50 - Taxa de redução microbiana avaliada nos filamentos do compósito com o aumento da concentração de NPCu

Fonte: Do autor.

Na Figura 51 estão relatadas as atividades antimicrobianas das nanopartículas de prata encapsulada pela sílica. Nesse caso, a quantidade total das nanopartículas de prata no nanocompósito foi considerada a soma das nanopartículas de prata com as de sílica, deve-se atentar que somente as nanopartículas de prata têm ação antimicrobiana. Nesse aspecto, o nanocompósito de prata e sílica com concentração de 0,022% (ou de 0,008% considerando somente as nanopartículas de prata) não mostrou atividade antibacteriana satisfatória para as bactérias *S. aureus* e *Klebsiella pneumoniae*. De acordo com a literatura (26,54) a concentração mínima inibitória (MIC) e a concentração mínima bactericida (MBC) de nanopartículas de prata para a ação antimicrobiana nas bactérias *S. aureus* é de 0,012 % (120 µg/ml) e 0,016% (160 µg/ml) respectivamente. Já com a concentração de sílica + prata em 0,045% (ou de 0,015% somente de nanopartículas de prata) a atividade antimicrobiana foi satisfatória. Portanto, os resultados obtidos nos testes comprovam perfeitamente o registro da literatura. Com isso, conclui-se que o meio de dispersão da prata (sílica) não deve ser considerado, embora comercialmente isso nem sempre é informado.

Não foram encontrados valores de MIC e MBC da prata para a bactéria *Klebsiella pneumoniae*.

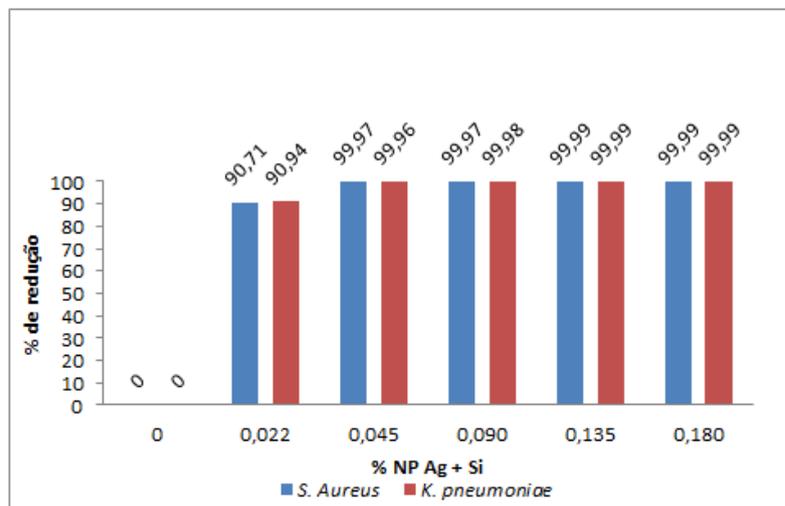


Figura 51 - Taxa de redução microbiana avaliada nos filamentos do compósito com o aumento da concentração de NP Ag + Si

Fonte: Do autor.

6.8 MICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS

As micrografias foram feitas através do MEV/EDS para as partículas de cobre no estado puro. Na Figura 52 está ilustrada a micrografia das micropartículas de cobre na forma esférica, com diferentes aumentos. Na Figura 53 a micrografia das micropartículas de cobre na forma de *flakes* e na Figura 54 a micrografia das nanopartículas de cobre.

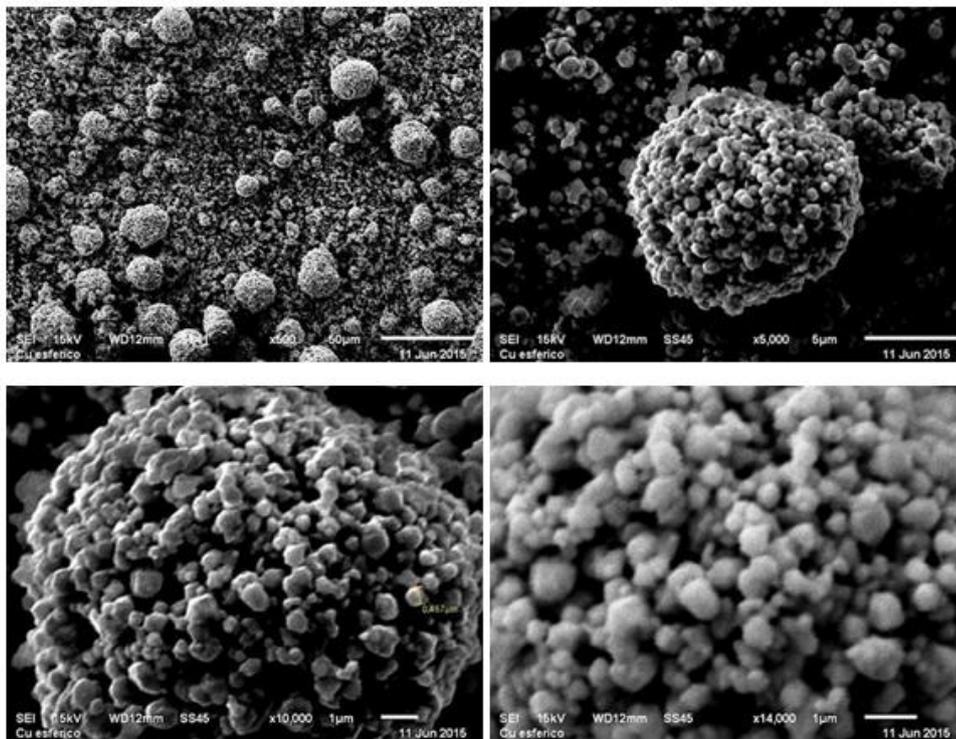


Figura 52 - Micrografia de superfície das micropartículas de cobre esférica

Fonte: Do autor.

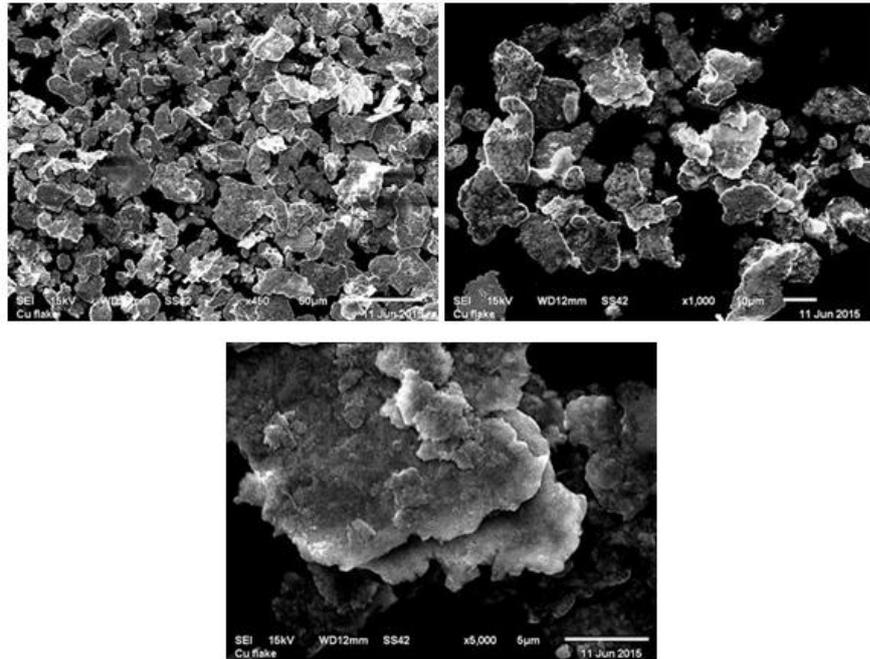


Figura 53 - Micrografia de superfície das micropartículas de cobre na forma de *flake* (com diferentes aumentos)

Fonte: Do autor

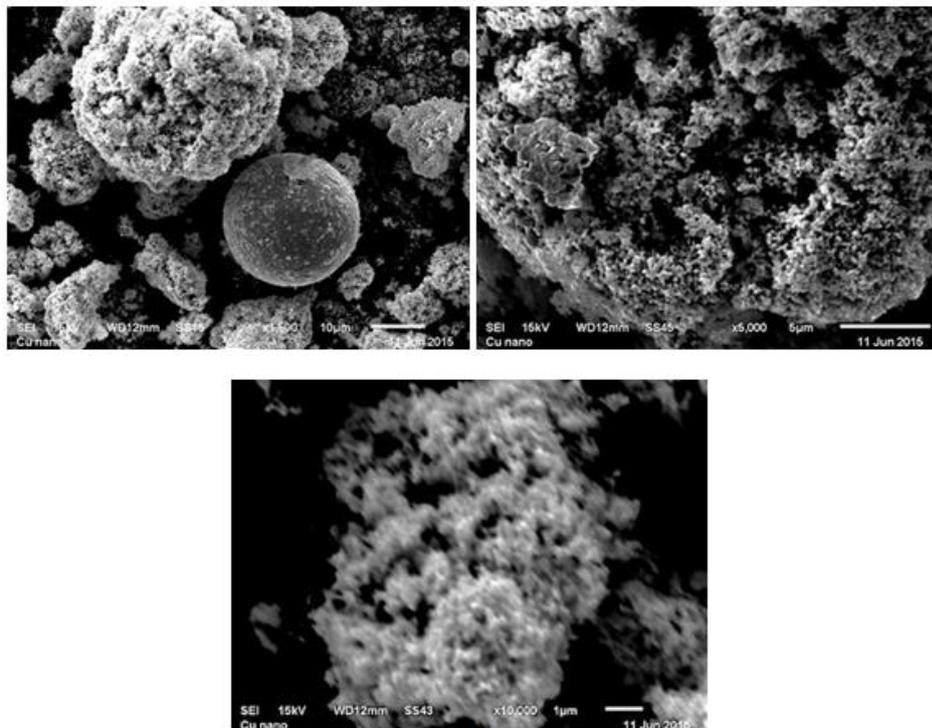


Figura 54 - Micrografia de superfície das nanopartículas de cobre

Fonte: Do autor.

6.9 DISPERSÃO E IDENTIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS NOS FILAMENTOS

A Figura 55 ilustra a micrografia dos filamentos e a dispersão das partículas de cobre e de dióxido de titânio. Como pode ser observada também, a distribuição das partículas está bem uniforme.

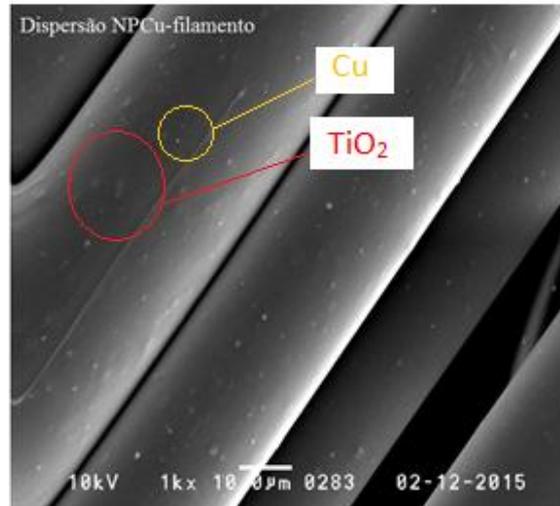


Figura 55 - Micrografia da superfície dos filamentos produzidos com composto de cobre contendo 0,180% de NPCu e 0,180% de micropartículas de TiO_2

Fonte: Do autor.

A Figura 56 ilustra a distribuição das nanopartículas de silício e prata e das micropartículas de titânio através da microscopia MEV dos filamentos. O dióxido de titânio foi utilizado na produção de todos os filamentos dos corpos de prova. Isso foi necessário, pois, numa produção em escala comercial, as fibras de PET carregam partículas de dióxido de titânio para reduzir o contato fibra-metal e consequentemente reduzir carga eletrostática gerada no processamento das fibras em equipamentos de alta velocidade.

A distribuição observada está bem regular e homogênea.

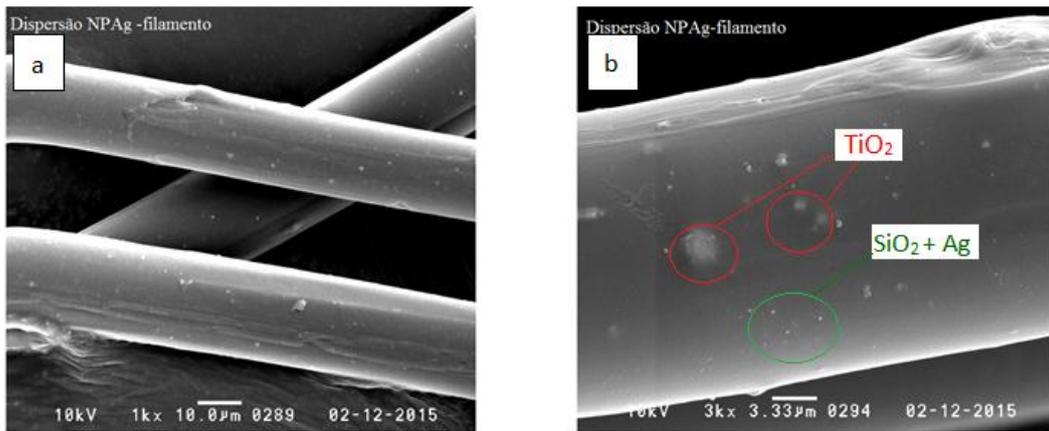


Figura 56 - Micrografia da superfície dos filamentos produzidos com compósitos de prata contendo 0,180% de nanopartículas de prata e 0,18% de micropartículas de TiO_2 .

- a) Dispersão das partículas
- b) Detalhe das partículas de TiO_2 (maiores) e as NP Ag de prata (menores)

Fonte: Do autor

6.10 IDENTIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS NOS COMPÓSITOS

Através microscopia MEV-FEG foram identificadas as partículas nos compósitos com MPCu-esférica e com -NPAg.

6.10.1 Identificação de partículas de cobre no compósito com MPCu- esférica

Na Figura 57 está ilustrada a imagem da partícula identificada no compósito de cobre e de titânio.

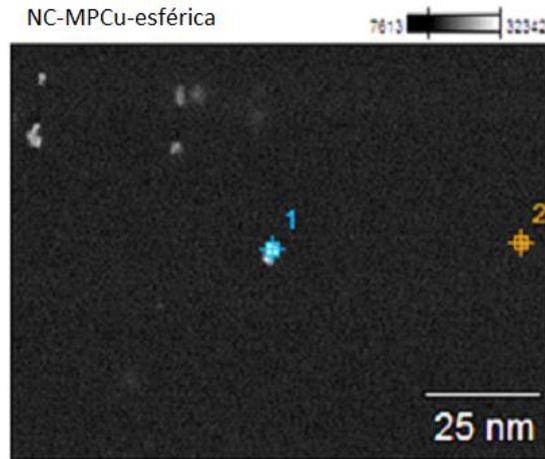


Figura 57 - Micrografia da distribuição e identificação partículas de Cu e Ti nos corpos de prova do compósito com MPCu-esférica

Fonte: Do autor.

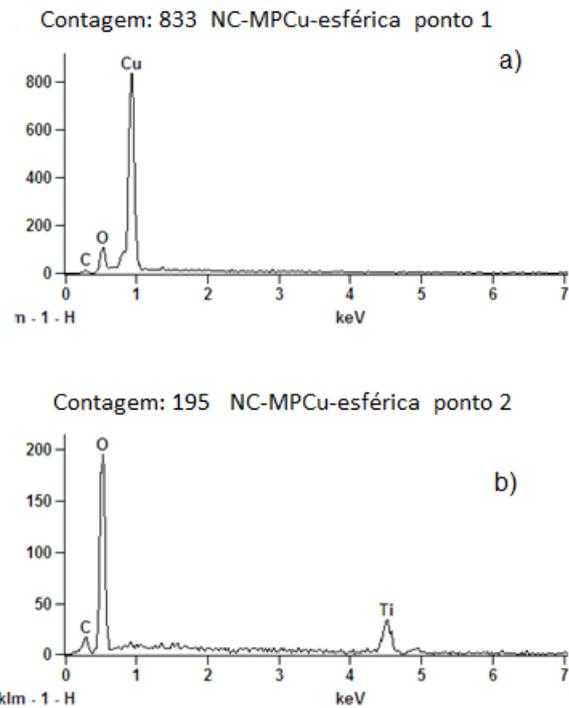


Figura 58 - Identificação de partículas no compósito com MPCu-esférica

a) de Cu

b) de Ti, conforme pontos detectados nas imagens da Figura 57.

Fonte: Do autor.

6.10.2 Identificação de partículas de prata no compósito com NPAg+Si

Na Figura 59 está ilustrada a identificação da partícula de prata e sílica no compósito.

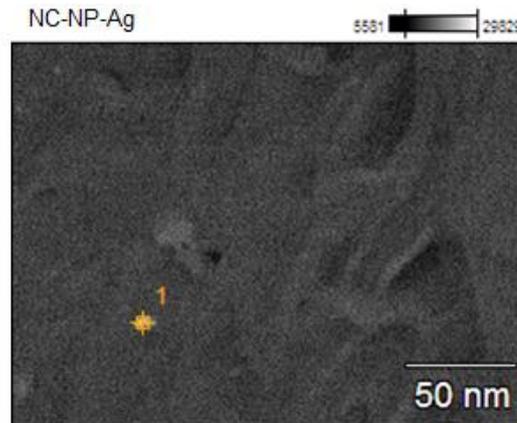


Figura 59 - Micrografia da distribuição e identificação das nanopartículas de Ag +Si e Ti nos corpos de prova do compósito com NPAg

Fonte: Do autor.

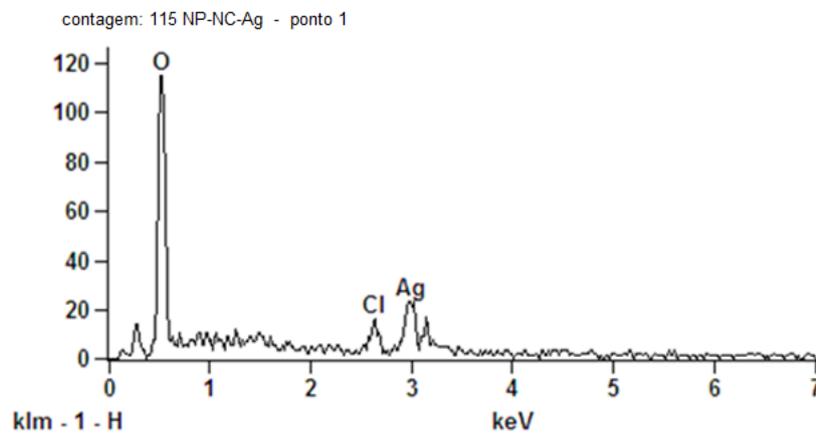


Figura 60 - Identificação de partículas de Ag no compósito com NPAg, conforme ponto detectado na imagem da Figura 59

Fonte: Do autor.

Nas análises de difração de raios-X, as nanopartículas de prata encapsuladas nas microesferas de sílica não puderam ser identificadas devido ao caráter amorfo da composição sílica e íons de prata. Já, através da microscopia, a presença da prata pôde ser confirmada.

7 CONCLUSÃO

As micropartículas de cobre na forma esférica (diâmetro de 1 micrômetro) e as nanopartículas de cobre podem ser utilizadas para produção de nanocompósitos em matriz PET em quantidade mínima de 0,022%. Os filamentos produzidos com esses compósitos, nessa concentração, apresentaram efeito bactericida conforme norma AATCC-100, para as bactérias *S. aureus* e *Klebsiella pneumoniae* sem, contudo, alterar as principais propriedades ópticas, viscosimétricas, mecânicas e térmicas das fibras. O mesmo pode ser considerado para as nanopartículas de prata e sílica, porém, na concentração mínima de 0,045% no compósito, observou-se melhor efeito antimicrobiano. Quanto ao efeito bacteriostático, todos os compósitos apresentaram essa característica. Com isso, abrem-se perspectivas para produção em escala industrial de fibras, tecidos e não tecidos para aplicações médicas, hospitalares, higiênicas e em vestuários.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista que os objetivos desse trabalho foram alcançados, mostrando que é possível desenvolver e caracterizar compósitos de PET com partículas metálicas de cobre e prata com atividade antimicrobiana, seguem algumas sugestões para complemento e extensão do trabalho

- a) Definir a durabilidade do efeito antimicrobiano nos filamentos produzidos com os nanocompósitos;
- b) Avaliar se ocorrerá perda das características antimicrobianas dos filamentos caso esses sejam alvejados, tingidos ou esterilizados;
- c) Efetuar testes de irritabilidade dérmica com os nanocompósitos desenvolvidos.

REFERÊNCIAS

- 1 RAJENDRAN, S.; ANAND, S.C. Woven Textiles for Medical Applications. **Woven Textiles**, Bolton, UK, p. 414-441, 2014.
- 2 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICOS E COLORISTAS TÊXTEIS. **Têxteis com proteção microbiana**. São Paulo: Newsletter CITEVE, n. 3, 2007.
- 3 DHENDE, V.P; HARDIN, I.R., LOCKLIN, J. Durable antimicrobial textiles: types, finishes and applications. **Understanding and Improving the Durability of Textiles**, Oxiford, p. 145–173, 2012.
- 4 TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, C.L. **Microbiologia**. 10. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2012.
- 5 RAJENDRAN, F.S.; ANAND, S.C. Development of a versatile antimicrobial finish for textile materials for healthcare and hygiene applications medical textiles. Bolton. **Proceedings of the 2nd International Conference**, 24th & 25th August 1999, p. 107–116, 2001.
- 6 PERERA, S. et al. Morphological, antimicrobial, durability, and physical properties of untreated and treated textiles using silver-nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 975-989, 2013.
- 7 HASAN, J.; CRAWFORD, R.J.; IVANOVA E.P. Antibacterial surface: the quest for a new generation of biomaterials. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 5, 2013.
- 8 ZARBIN, A.J.G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30 n. 6 2007.
- 9 BORKOW, G., FELIX, A., GABBAY, J. Copper-impregnated antimicrobial textiles: an innovative weapon to fight infection. **Medical and healthcare textiles**, p. 14-22, 2010.
- 10 SCHEIRS, J.; LONG, T. E. **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**. Nova Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- 11 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET – ABIPET. **Resina PET**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html>>. Acesso em: 10 Jun. 2015.
- 12 LEWIN, M. **Handbook of Fiber Chemistry**. 3. ed. New York: Taylor & Francis Group, 2007.
- 13 MILITKY, J. The chemistry, manufacture and tensile behaviour of polyester fibers. **Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres**, p. 223–314, 2009.
- 14 MARK, H.F. et al. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**- 2. ed., v.12, New York: Wiley-Interscience, 1985

- 15 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FIBRAS ARTIFICIAIS E SINTÉTICAS - ABRAFAS. **Estatísticas**. São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www.abrafas.org.br/estatisticas/index.html>>. Acesso em: 10 jun.2015.
- 16 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE ALGODÃO - ABRAPA. **Estatísticas**. Brasília – DF, 2008. Disponível em: <<http://www.abrapa.com.br/estatisticas/Paginas/oferta-demanda-ultimas-safras.aspx>>. Acesso em: 10 jun.2015
- 17 GUPTA, V.B.; KOTHARI, V.K. **Manufactured Fibre Technology**. Delhi: Springer, 1997
- 18 TURNER, S.R., LIU, Y. Chemistry and technology of step-growth polyesters. **Polymer science: a comprehensive reference**, v. 5, p. 311-331, 2012.
- 19 ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**. São Carlos, v.19, n. 2, São Carlos, 2009
- 20 INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION- **ISO/DIS 3105**. Glass capillary kinematic viscometers: Specifications and operating instructions. Nova Jersey, 1994.
- 21 FRADET, A., TESSIER, M. Synthetic methods in step-growth polymers. **Polyesters**, Long Eds, Wiley-Interscience, p.17-132, 2003.
- 22 ZIABICKI, A. **Fundamentals of Fibre Formation – The Science of Fibre Spinning and Drawing** . New York: John Wiley and Sons, 1976
- 23 DIANI, J.; BÉDOUI, F.; RÉGNIER, G. On the relevance of the micromechanics approach for predicting the linear viscoelastic behavior of semi-crystalline poly(ethylene)terephthalates (PET). **Materials Science and Engineering**, v. A 475, p. 229–234, 2008.
- 24 DEOPURA, B.L., PADAKI, N.V.-Synthetic textile fibres: polyamide, polyester and aramid fibres.**Textile and Fashion: Materials, Design and Technology**. London: p. 97–114, 2015.
- 25 CALLISTER, W.D. **Ciências e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002
- 26 ASHBY, M.F.; JONES, D.R.H. **Engenharia de Materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projetos**. 3. ed.Rio de Janeiro: Campus, 2004.
- 27 BEYREUTHER, R.; BRUNIG, H. **Dynamics of fibre formation and processing: modelling and application in fibre and textile industry**. Berlin: Springer-Verlag, 2007
- 28 BROWN, M.E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**”. London: Kluwer Academic, 1988

- 29 ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.
- 30 CHAN, E.C.S.; KRIEG, NOEL R.; PELCZAR JR, M.J. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2. ed., v. 1 e 2. São Paulo: Ed. Makron, 1996.
- 31 MAJUMAR, A.; BUTOLA, B. S.; THAKUR, S. Development and performance, optimization of knitted antibacterial materials using polyester–silver nanocomposite fibres. **Materials Science and Engineering**, Raleigh, v. 54, p. 26–31, 2015.
- 32 PARSONS, B.J. Sterilisation of healthcare products by ionising radiation: principles and standards. **Sterilisation of Materials and Medical Devices**, Cambridge, p. 56–70, 2012.
- 33 SUN,G. Antibacterial textile materials for medical applications. **Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health**. Auckland, p.360–375, 2011.
- 34 ARTAIN, F.S. et al. Nanotechnology and its application to medical hygiene textiles. **Textiles for Hygiene and Infection Control**, Berlin, p. 14–26, 2011
- 35 MAHLTIG, B.; FIELDER,D.; BOTTCHER, H.D. Antimicrobial sol–gel coatings. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** , v. 32, p. 219–422, 2004.
- 36 PERELSHTEIN, I. et al. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics nylon, polyester and cotton, and their antibacterial activity. **Nanotechnology**, v. 19, p.1–6, 2008.
- 37 LEE, H.J.; YEO,S.Y.; JEONG, S.H. Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics. **J. Mater. Sci.**, p. 2199–2204, 2003.
- 38 GORENSEK, M. et al. Functionalization of PET fabrics by corona and nano silver. **Text. Res. J.**, v. 80, p.253–262, 2010.
- 39 DALLAS, P.; SHARMAB, V.K.; ZBORILA, R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.166, Issues 1–2, p.119–135, 2011.
- 40 HALIM, E.S.A.; AL-DEYAB, A.A.; Antimicrobial activity of silver / starch / polyacrylamide nanocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.68, p.33-38, 2014.
- 41 MAHMOUD, K.H. Synthesis, characterization, optical and antimicrobial studies of polyvinyl alcohol–silver nanocomposites. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 434–440, 2015.

- 42 WU, J.J.; et al. The synthesis of nano-silver/polypropylene plastics for antibacterial application. **Current Applied Physics**, v. 12, Supplement 2, p. S89, 2012.
- 43 LINA, L. et al. Preparation and characterizations of antibacterial PET-based hollow fibers containing silver particles. **Materials Letters**, v. 65, Issue 9, p.1375–1377, 2011.
- 44 DURAN, N. et al. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006.
- 45 DUNCAN, T.V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, Issue 1, p. 1–24, 2011
- 46 SURI, K.; WOLFRAM, J.; SHEN, H.; FERRARI, M. Advances in Nanotechnology Based Drug Delivery Platforms and Novel Drug Delivery Systems. **Novel Approaches and Strategies for Biologics, Vaccines and Cancer Therapies**, p. 41-58, 2015.
- 47 CIOFFI, N.; RAI, M. **Nano-Antimicrobials: progress and prospects** – New York: Springer, 2012.
- 48 SOUSA, C.; HENRIQUES, M.; OLIEIRA, R. Nanotechnology applied to medical biofilms control. **Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances**, p. 878-888, 2011
- 49 ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**. v. 27 n. 5, São Paulo, 2004.
- 50 OU, Y., YANG, F., YU, Z. A new conception on the toughness of nylon 6 / silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. **J Polym Sci Part B Polym Phys**;v. 36, p. 789–95, 1998.
- 51 WANG, L.; HE, X.; WILKIE, C.A. The Utility of Nanocomposites in Fire Retardancy. **Materials**, n. 3, p. 4580-4606, 2010.
- 52 CHAKRABARTY, A.; MAITRA, U.; DASA, A.D. Metal cholate hydrogels: versatile supramolecular systems for nanoparticle embedded soft hybrid materials. **Journal of Materials Chemistry**, n. 22, p. 18268-18274, 2012.
- 53 RODRIGUEZ, A. F. R.; Synthesis, characterization and magnetic properties of polymer-Fe₃O₄ nanocomposite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, p. 101–103, 2013.
- 54 ANGIOLETTO, E. **Desenvolvimento de processo de fabricação de cerâmicas com propriedades antimicrobianas**. 2003. 107 f. Tese de doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)– Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

- 55 ZHU, J. et al. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chemistry of Materials**, v. 30 n. 12, p. 4649-54, 2001.
- 56 ROSEMBERG, B. A.; TENNE, R. Polymer assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 1, p. 40 – 112, 2008.
- 57 RUPARELIA, J. P. et al. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 3, p. 707 – 716, 2008.
- 58 RAMYADEVI, J. et al. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles. **Materials Letters**, p. 114–116, 2012.
- 59 CHOWDHURY, M.N.K.; BEG, M.D.H.; KHAN, M.R.; MINA, M.F. Synthesis of copper nanoparticles and their antimicrobial performances. **Materials Letters**, p. 26–29, 2013.
- 60 SHANKAR, S.; RHIN, J.W. Effect of copper salts and reducing agents on characteristics. **Materials Letters**, p. 307–311, 2014.
- 61 MALLICK, K.; WITCOMB, M.J.; SCURRELL, M.S. Preparation and characterization of a conjugated polymer and copper nanoparticle composite material: A chemical synthesis route. **Materials Science and Engineering: B**, v.123, Issue 2, p. 181–186, 2005.
- 62 SINGH, A.S.; SHENDAGE, S.S.; NAGARKAR, J.M. Electrochemical synthesis of copper nanoparticles on nafion–graphene nanoribbons and its application for the synthesis of diaryl ethers. **Tetrahedron Letters**, v. 55, Issue 35, p. 4917–4922, 2014.
- 63 MESKINIS, S. et al. Optical properties of diamond like carbon films containing copper, grown by high power pulsed magnetron sputtering and direct current magnetron sputtering: Structure and composition effects. **Thin Solid Films**, v. 581, p. 48–53, 2015
- 64 BERGER, T.J.; SPADARO, J.A.; CHAPIN, S.E.; BECHER, R.O. Electrically generated silver ions: quantitative effects on bacterial and mammalian cells. **Antimicrob Agents Chemother**, Bethesda, v. 9, p. 357–8, 1976
- 65 GUGGENBICHLER, J. P.; BOSWALD, M.; LUGAUER, S.; KRALL, T.; A new technology of microdispersed silver in polyurethane induces antimicrobial activity in central venous catheters. **Infection**, v. 27, supplement 1, p. S16-S23, 1999.
- 66 CAMPOS, M.G.N. **Desenvolvimento e caracterização de membranas de quitosana para recobrimento de feridas e liberação controlada de fármacos**. 2007.110f. Tese de doutorado da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2007.

67 OKU, T., SHIGERU, K., YAZAWA, T., IJIMA, T., KUMAKURA, N. **Anti-bacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products**. United States Patent 5,807,641, 1998

68 PANAGIOTIS, D.; VIRENDER, K.S.; ZBORIL, R. Silver Polymeric Nanocomposites as Advanced Antimicrobial Agents: Classifications, synthetic paths, applications and perspectives. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 166, p. 119-135, 2011.

69 PRATT, A. S., SMITH, P. R. **Antimicrobial compositions consisting of metallic silver combined with titanium oxide or tantalum oxide**". United States Patent, 4.

70 JANA, N.R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C.J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. **Chemical Communication**, Zhang, v. 7, p. 617-618, 2001.

71 SIDDIQUI, M.R.H. et al. Ionic liquid behavior and high thermal stability of silver chloride nanoparticles: Synthesis and characterization. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 6, Issue 4, p. 435–438, 2013.

72 LU, R. et. Al. Antimicrobial activity of Ag nanoclusters encapsulated in porous silica nanospheres. **Ceramics International**. p. 3693 – 3698, 2014.

73 CHEN, J.F.; DING, H.M.; WANG, J.X., SHAO, L. Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application, **Biomaterials**. p. 723-727, 2004.

74 CHEN, Y.H.; HSU, C.C.; HE, J.L. Antibacterial silver coating on poly(ethylene terephthalate) fabric by using high power impulse magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, p. 868–875, 2013.

75 REN, G. et al. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial Applications. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 33, n. 6, p.587 – 90, 2009.

76 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D5630-13**, Standard Test Method for Ash Content in Plastics, ASTM International, 2013.

77 MINOLTA Co., Ltd. **Precise Color Communication: color control from perception to instrumentation**, 1998

78 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D2857-70**, Standard Method of Test for Dilute Solution Viscosity of Polymers, ASTM International, 1970.

79 M&G – FIBRAS BRASIL. **Procedimento analítico para viscosidade intrínseca**. Poços de Caldas. Procedimento 3J-LAB-0050-V09, 2008

80 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D1577-07**, Standard Test Methods for Linear Density of Textile Fibers, ASTM International, 2007.

81 AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. **AATCC Test Method 100-2012**: Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment of, 2012.

82 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA –ANVISA. **Farmacopeia brasileira**, Brasília, v. 1, 2010.

83 HILONGA, A. Silver-doped silica powder with antibacterial properties. **Powder Technology**, p. 219-222, 2012.

84 INFOPÉDIA – Dicionários da Língua Portuguesa, 2003-2015. **Cobre**. Porto: Porto Editora, 2003-2015. Disponível em: <[http://www.infopedia.pt/\\$cobre](http://www.infopedia.pt/$cobre)>. Acesso em 23 jul. 2015.

85 SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades** CETEA/ITAL, 2002

86 FORTUNATO, G. et al. Development of poly-(ethylene terephthalate) masterbatches incorporating highly dispersed TiO₂ nanoparticles: Investigation of morphologies by optical and rheological procedures. **European Polymer Journal**, p. 75–82, 2014.

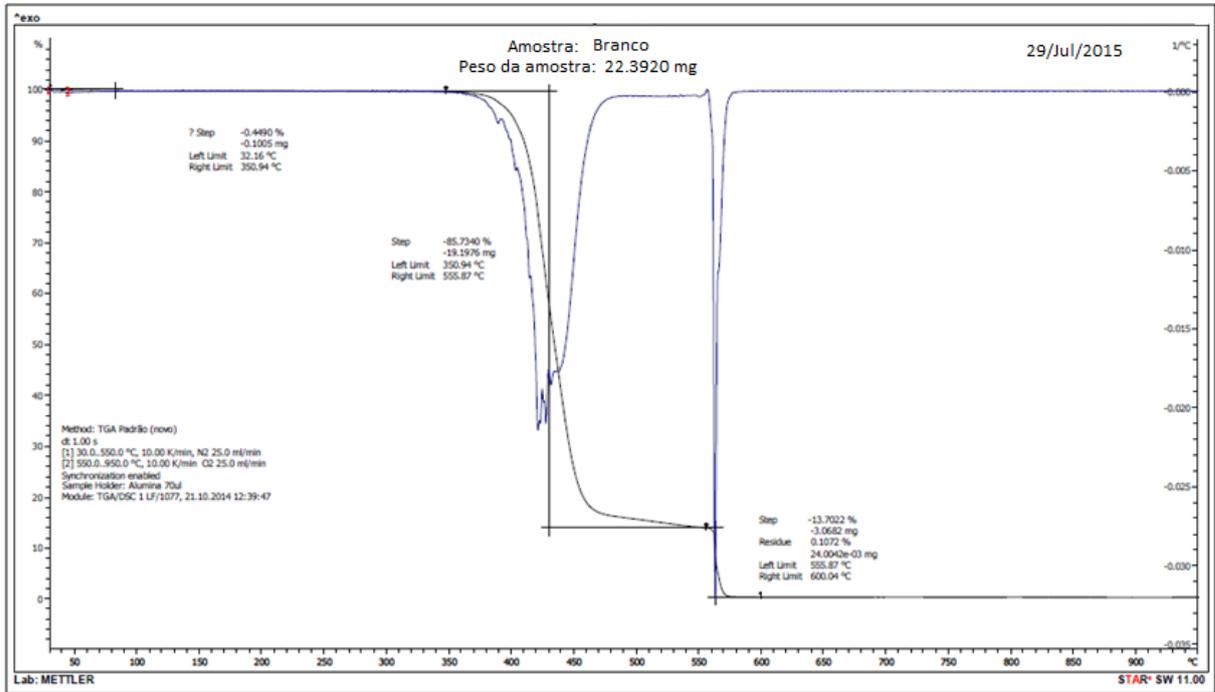
87 BANNACH, G. et al. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, 2011.

88 FARHOODI, M. A Study on Physical Aging of semicrystalline polyethylene terephthalate below the Glass Transition Point. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 10, 2012.

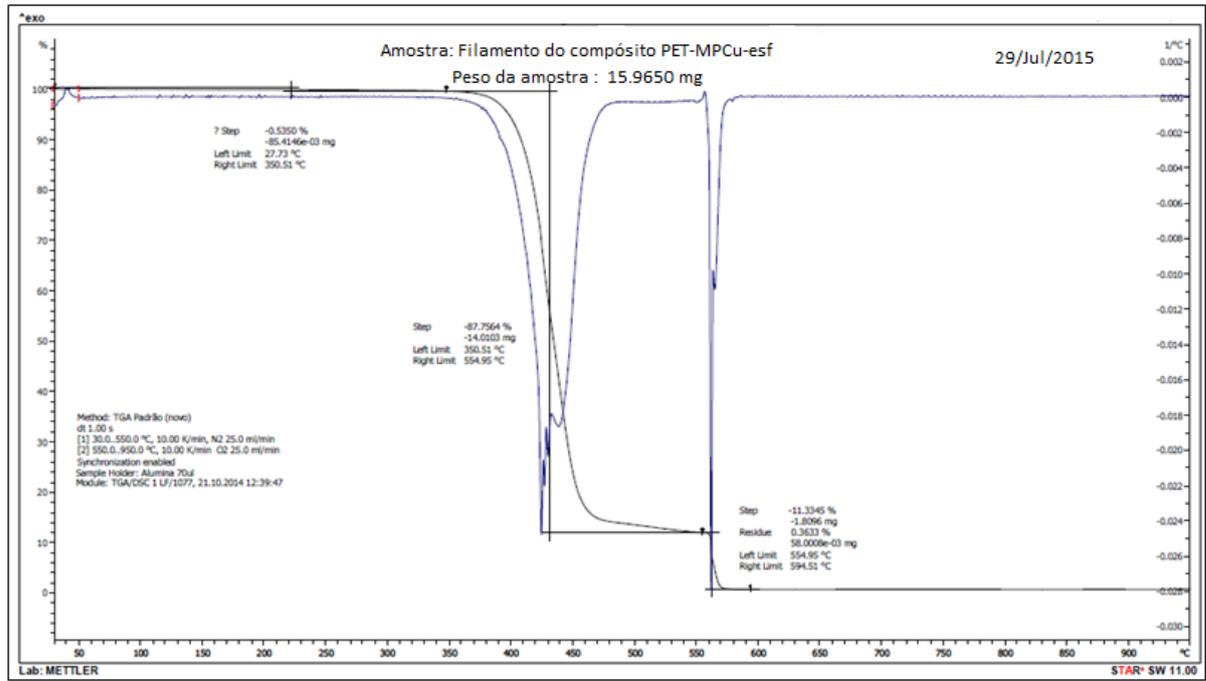
89 YESHCHENKOA, O. A. et al. Influence of annealing conditions on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix. **Materials Science and Engineering: B**, v. 137, Issues 1–3, p. 247–254, 2007.

90 LOPES, C.M.A.; FELISBERTI, M.I. Thermal conductivity of PET/(LDPE/Al) composites determined by MDSC. **Polymer Testing**, v. 23, issue 6, p. 637-643, 2004.

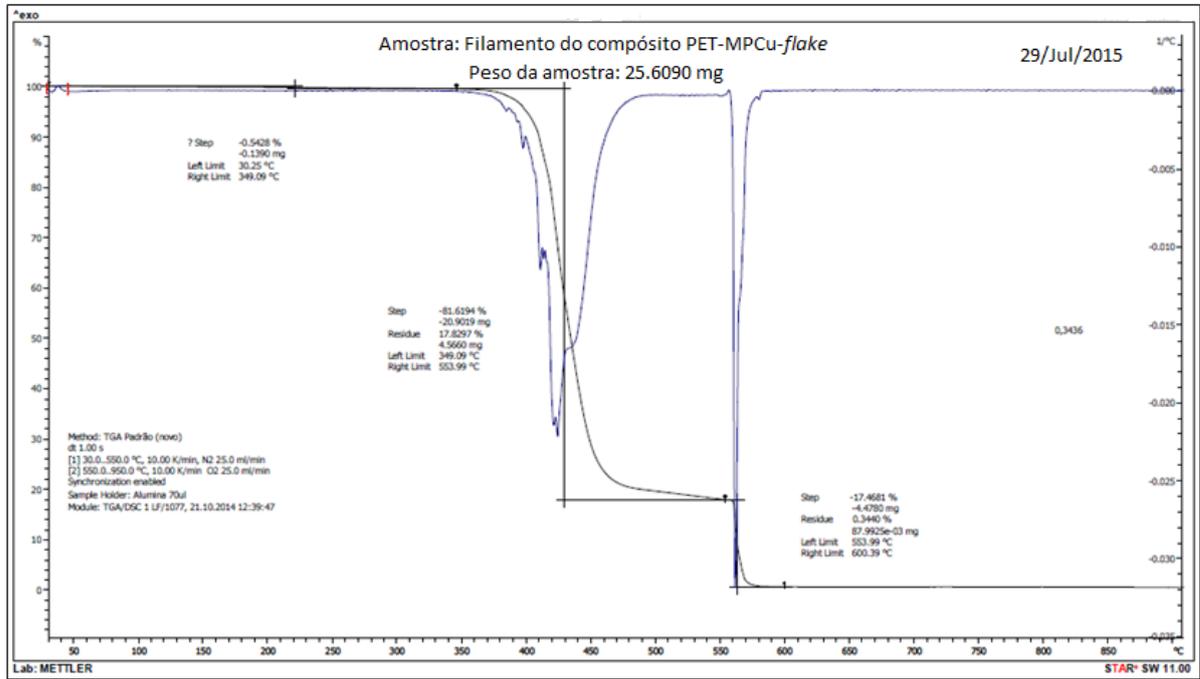
APÊNDICE A - Análise termogravimétrica da referência (branco)



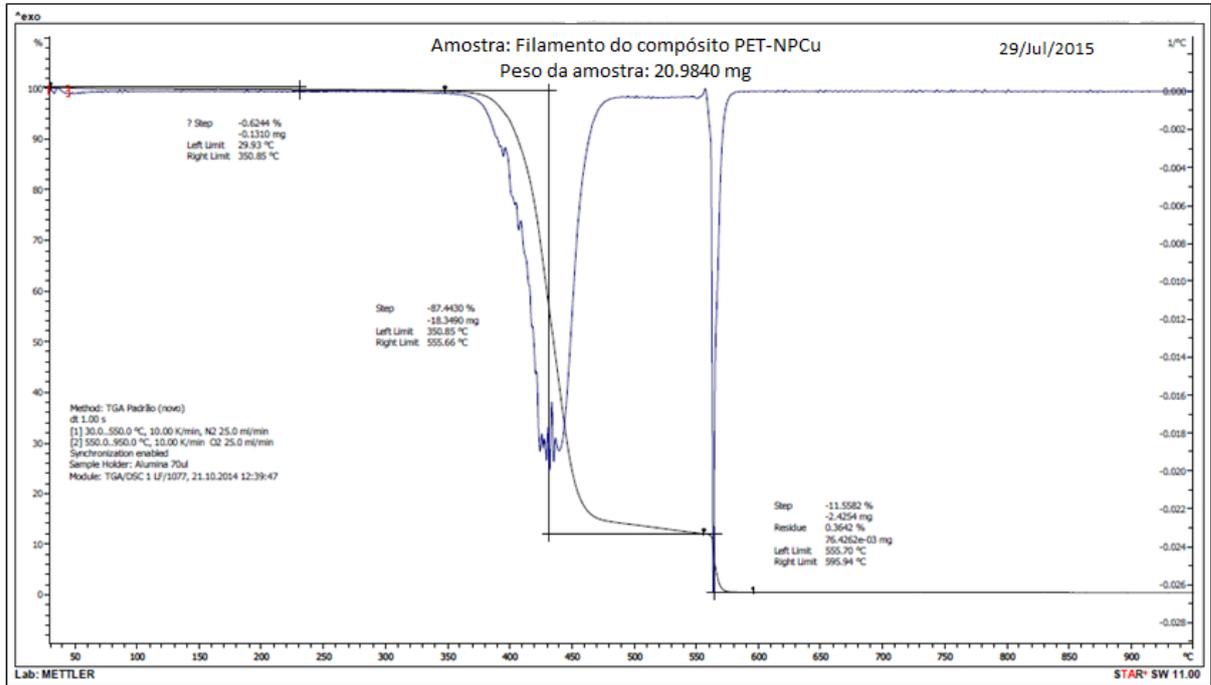
APÊNDICE B - Análise termogravimétrica da amostra do composto
PET-MPCu-esférica



APÊNDICE C - Análise termogravimétrica da amostra do compósito
PET-MPCu-flake



APÊNDICE D - Análise termogravimétrica da amostra do compósito PET-NPCu



APÊNDICE E: Análise termogravimétrica da amostra do compósito
PET-NPAg+Si

