

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

APLICAÇÃO DE ZNO COMO CARREGADOR DE PRATA EM UMA BLENDA DE HMSPP/SEBS VISANDO AÇÃO BIOCIDA

Luiz G.H. Komatsu¹, Washington L. Oliani¹, Ademar B. Lugão e Duclerc F. Parra^{1*}

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP

dfparra@ipen.br

Resumo: Este estudo consiste em utilizar o óxido de zinco (ZnO) como carregador de nanop prata metálica (Ag°). Foi testado um método para síntese das partículas com a prata, o método de Turkevich. A confecção dos filmes poliméricos em matriz de HMSPP/SEBS foi realizada via processamento no estado fundido em extrusora. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de DLS, MEV e ensaios biocidas. As partículas apresentaram-se em tamanhos variando entre 100 à 200 nm, juntamente a isso, elas também apresentaram resultados de morte celular nos ensaios biocidas com as bactérias *E.coli* e *S.aureus* de acordo com a norma JIZ 2801.

Palavras-chave: ZnO, ZnO/Ag, HMSPP/SEBS, Ação Biocida.

Application of ZnO as Carrier of Silver in the blend of HMSPP/SEBS for Biocide Activity

Abstract: This study consists in the utilization of Zinc Oxide (ZnO) as nanosilver (Ag°) carrier. The tested method for the particles with silver was the Turkevich method. The confection of the films of HMSPP/SEBS for the testing was performed by melting processing in extruder. The obtained materials were characterized by techniques of DLS, SEM and biocide assay. The particles has showed particle size with the variation of 100 to 200 nm, and, following the JIZ 2801 norm showed results of cellular death in the biocide assay with the *E.coli* a *S.aureus* bacteria.

Keywords: ZnO, ZnO/Ag, HMSPP/SEBS, Biocide Assay.

Introdução

Todos os dias novos materiais são classificados como sendo TPE (Elastômero termoplástico). São desenvolvidos para aplicações domésticas, como celulares, brinquedos e outros produtos. Devido à dificuldade de processamento e o alto custo, adição de polipropileno (PP), plastificantes e cargas no TPE tornaram-se necessárias [1].

O SEBS, Estireno-Etileno/Butadieno-Estireno, pertence ao grupo dos TPEs. O SEBS é usualmente processado na forma de blenda com o PP. Entretanto, para que estes polímeros possuam o seu melhor desempenho nas mais variadas funções, surgiram os compostos poliméricos, ou seja, misturas de um ou mais polímeros com diversos aditivos. Estes aditivos podem ser inorgânicos ou orgânicos, como exemplo, o óleo mineral, que torna os produtos susceptíveis ao ataque e colonização de microorganismos. Por esta razão, tanto a academia quanto a indústria vem buscando a aplicação de aditivos ou compostos inorgânicos com tamanho nanométrico e com ação biocida para a aplicação em materiais poliméricos [2].

Compostos inorgânicos em tamanho nanométrico apresentam forte atividade biocida em baixas concentrações devido a sua alta área de superfície e propriedades químicas e físicas únicas. Estas nanopartículas também, em alguns casos, são estáveis em condições extremas como alta temperatura e em alguns casos são considerados não tóxicos. A maioria dos materiais biocidas inorgânicos são nanopartículas metálicas e nanopartículas de óxidos metálicos como a prata, cobre, dióxido de titânio e o óxido de zinco [3].

O óxido de zinco, ZnO, usualmente se apresenta na forma de pó branco. As nanopartículas de óxido de zinco foram estudadas para a aplicação em diversas áreas incluindo a medicina. Ela

também é utilizada na produção de tintas, plástico e borrachas; produtos eletrônicos e farmacêuticos etc. O ZnO também pode ser utilizado como carregador de fármaco e de outros elementos, como a prata (Ag°) [4].

Neste contexto, o foco deste estudo é realizar a incorporação de partículas de ZnO e de ZnO dopado com Ag na blenda de HMSPP, polipropileno com alta resistência do fundido obtido por irradiação gama (γ) e SEBS, estireno-etileno/butadieno estireno, visando a ação biocida frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, seguindo a norma JIS Z 2801.

Experimental

A matriz de polipropileno modificado, HMSPP, foi obtido por irradiação gama em fonte de ^{60}Co . O método utilizado foi o mesmo desenvolvido no trabalho de Otaguro et. al. [5] e também utilizado no trabalho de Komatsu et.al.[6]. A amostra de SEBS foi fornecido pela Kraton, tipo G1633. O óleo mineral de base parafínica foi fornecido pela Nynas. Para a síntese do óxido de zinco foi utilizado o método descrito no trabalho de Riella et.al. [7]. E o método de redução da prata $\text{Ag}^\circ/\text{ZnO}$, por citrato ou método de Turkevich, foi adaptado do trabalho de Turkevich et.al. [8] e de Oliveira [9]. O processamento foi realizado primeiramente, com a confecção da blenda de HMSPP com o SEBS e posteriormente pela extrusão em monorosca, de filmes nas concentrações de 0,3% de ZnO e 0,3% de ZnO/Ag, prosseguindo-se os testes.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, foi realizada no equipamento Hitachi TableTop modelo TM3000. A análise de Espalhamento de Luz Dinâmica, DLS, e potencial zeta foram realizados em triplicata no equipamento Malvern, usando água Mili-Q como solvente para análise. Os ensaios microbiológicos foram realizados seguindo a norma JIS Z 2801, as bactérias utilizadas foram a *S. Aureus* ATCC6538P e a *E.coli* ATCC 8739.

Resultados e Discussão

O MEV foi utilizado para se analisar de que forma as partículas estariam dispersas na superfície do filme, assim como podemos verificar na Figura 1. É importante destacar que, as partículas possuem tamanhos de 100 à 200 nm para o ZnO e 150 à 200 nm para o ZnO/Ag, vistos pela análise de DLS.

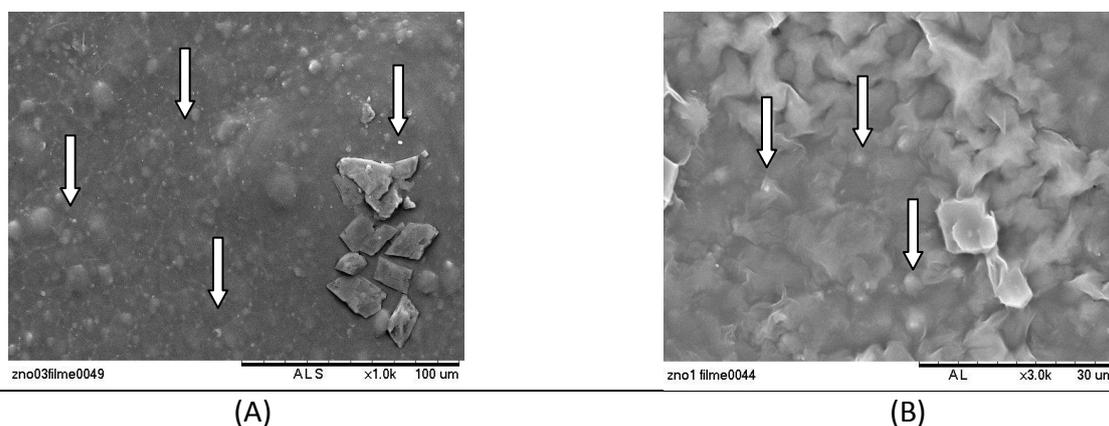


Figura 1- MEV realizado na superfície do filme. As setas indicam pontos de aglomeração de ZnO.
(A) Filme com 0,3 % de ZnO/Ag e (B) filme com 1 % de ZnO

É possível notar a formação de pequenos aglomerados, isso se deve principalmente, às cargas eletrônicas na superfície da partícula, como foi visto no potencial zeta onde a carga da superfície das partículas variou de -10 à 21, 2 Mv.

Mesmo com a formação de aglomerados, foi possível observar o efeito biocida da adição das partículas de ZnO no HMSPP/SEBS na tabela 1.

Tabela 1 – Teste microbiológico realizado com as bactérias *S. aureus* (gram positiva) e *E. coli* (gram negativa)

Amostra	Contagem de bactérias no tempo zero <i>S. Aureus</i> ATCC6538P	Contagem de bactérias após 24 horas <i>S. Aureus</i> ATCC6538P	Contagem de bactérias no tempo zero <i>E. coli</i> ATCC 8739	Contagem de bactérias após 24 horas <i>E. coli</i> ATCC 8739
HMSPP/SEBS	$2,1 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$
Ag/ZnO 0,3%	$2,1 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^2$
ZnO 0,3%	$2,1 \cdot 10^5$	$9,1 \cdot 10$	$2,3 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^2$

O resultado observado na tabela 1 demonstra que os filmes dopados com as nanopartículas obtidas tiveram uma ação biocida mais intensa na bactéria *S. Aureus* quando comparadas a *E. coli*. Esta razão pode ser atribuída à diferença de estrutura e espessura da parede celular das bactérias gram-positiva e gram negativa. Esta diferença entre as paredes celular das bactérias pode ser um ponto chave importante para se entender o resultado obtido. A mais importante função celular da membrana externa da bactéria é funcionar como uma barreira protetiva, o que previne ou retarda a entrada de agentes biocidas que podem matar ou causar dano na bactéria [10]. Por essa razão quando a partícula é muito grande (acima de 100 nm), ela não consegue ser absorvida ou retardada pela barreira protetiva da bactéria.

Conclusões

Neste trabalho apresentamos a incorporação de partículas de ZnO e ZnO/Ag na blenda de HMSPP/SEBS. O resultado foi satisfatório no que tange à dispersão das partículas na superfície do polímero, mesmo com a formação de alguns aglomerados. Entretanto, para trabalhos futuros os processos de síntese e incorporação serão revisados para se melhorar os resultados de ação biocida.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES/PROEX nº processo 88882.333460/2019-1, pela bolsa concedida. Braskem pela amostra de polipropileno. Kraton pela amostra de SEBS. Nynas pela amostra de óleo de base parafínica e a ControlBio pelas análises de Microbiologia.

Referências

- 1- Simões, D.N.; Pittol, M.; Ribeiro, V.F.; Tomascheski, D.; Santana, R.M.C. Antimicrobial properties of SEBS compounds with zinc oxide and zinc ions. *Int. J. Biol. Eng.*, 10, 365 – 368. 2016.
- 2- Douglas Naue Simões. Dissertação de Mestrado. Influência do óxido de zinco como aditivo antimicrobiano nas propriedades de compostos termoplásticos a base de SEBS/PP. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Porto Alegre. 2016.
- 3- Espitia, P.J.P.; Soares, N.F.F.; Coimbra, J.S.R.; Andrade, N.J.; Cruz, R.S.; Medeiros, E.A.A. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technol*, 5, 1447-1464. 2012.
- 4- Jeeva Lakshmi V; Sharath R; Chandraprabha MN; Neelufar E; Abhishikta Hazra; Malyasree Patra. Synthesis, Characterization and evaluation of antimicrobial activity of zinc oxide nanoparticles. *J. Biochem. Tech.* 3, 151-154. 2012.
- 5- Otaguro, H.; de Lima, L.F.C.P.; Parra, D.F.; Lugao, A.B.; Chinelatto, M.A.; Canevarolo, S.V. High-energy radiation forming chain scission and branching in polypropylene. *Rad. Phys. Chem*, 79. 318-324. 2010.

- 6- Komatsu, L.G.H.; Oliani, W.L.; Lugao, A.B., Parra, D.F. Environmental ageing of irradiated polypropylene/montmorillonite nanocomposites obtained in molten state. *Rad. Phys. Chem.*, 97, 233-238. 2014.
- 7- Gussatti, M.; Rosário, J.A.; Barroso, G.S.; Campos, C.E.M.; Riella, H.G.; Kunhem, N.C. Synthesis of ZnO nanostructures in low reaction temperature. *Chem. Eng. Trans.*, 17, 1017 – 1021. 2009.
- 8- Turkevich, J.; Stevenson, P.C.; Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55-75. 1951.
- 9- Oliveira, G.M.; Costa, L.M.M; Carvalho, A.J.F.; Basmaji, P.; Pessan, L.A. Novel LDPE/EVA Nanocomposites with silver/titanium dioxide particles for biomedical applications. *J. Mat. Sci. Eng.*, 516-522. 2011.
- 10- Xihong Li, Yage Xing, Yunhong Jiang, Yulong Ding, Weili Li. Antimicrobial of ZnO powder-coated PVC film to inactive food pathogens. *Inter. J. Food Sci. Tech.*, 44, 2161-2168. 2009.