

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

Douglas Naue Simões

**INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE ZINCO COMO ADITIVO ANTIMICROBIANO NAS
PROPRIEDADES DE COMPOSTOS TERMOPLÁSTICOS A BASE DE SEBS/PP**

Porto Alegre
2016

Douglas Naue Simões

**INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE ZINCO COMO ADITIVO ANTIMICROBIANO NAS
PROPRIEDADES DE COMPOSTOS TERMOPLÁSTICOS A BASE DE SEBS/PP**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2016

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Ruth Marlene
Campomanes Santana

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Luis Catto - UNIVATES

Prof. Dr. Edson Francisquetti - IFRS

Prof. Dra. Larissa Stieven Montagna - UNIFESP

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker
Coordenador do PPGE3M

“O pensar é para o homem, o que o voar é para os pássaros.”

Albert Einsten

DEDICATÓRIA
Aos meus pais e minha esposa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, meu Senhor, que me deu condições favoráveis em minha vida para que tornasse possível a realização deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana pela orientação dedicada sem medir esforços para me ajudar.

A empresa Softer Brasil Compostos Termoplásticos LTDA pelo fornecimento de toda estrutura necessária à realização deste trabalho, em especial a Vanda Ferreira Ribeiro com suas orientações e críticas construtivas. Também às colegas Daiane Tomacheski e Michele Pittol que mesmo sem perceber tiveram grande importância neste trabalho.

Aos meus pais Hélio Eduardo e Maria Louezy, por todo apoio e carinho, e sempre à disposição quando necessário, meus irmãos Diego e Dartanhan, que sempre me incentivaram a continuar.

A minha esposa e companheira Rita de Cássia, pela paciência, dedicação e compreensão das horas de ausência.

Publicações em periódico internacional

1. SIMÕES, D.N.; PITTOL M.; RIBEIRO V.F.; TOMACHESKI D.; SANTANA R.M.C. Antimicrobial Properties of SEBS Compounds with Zinc Oxide and Zinc Ions. World Academy of Science, Engineering and Technology, International Science Index 114, **International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering**, 10(6), 349 – 352, 2016.

Trabalhos apresentados em congresso

1. SIMÕES, D.N.; PITTOL M.; RIBEIRO V.F.; TOMACHESKI D.; SANTANA R.M.C. Antimicrobial Properties of SEBS Compounds with Zinc Oxide and Zinc Ions. In. ICPST 2016: **18th International Conference on Polymer Science and Technology**. Venice/ Italy, 2016, (oral).
2. SIMÕES, D.N.; PITTOL M.; TOMACHESKI D.; RIBEIRO V.F.; SANTANA R.M.C. Efeito do Óxido de Zinco nas Propriedades Mecânicas e Antibacterianas de Elastômeros Termoplásticos a Base de SEBS. In. CBECiMat 2016: **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Natal/RN, 2016, (pôster).
3. SIMÕES, D.N.; PITTOL M.; TOMACHESKI D.; RIBEIRO V.F.; SANTANA R.M.C. Degradação de Elastômeros Termoplásticos com Óxido de Zinco Como Aditivo Antimicrobiano Envelhecido em Estufa. In. CBECiMat 2016: **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Natal/RN, 2016, (pôster).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3	REVISÃO LITERÁRIA.....	21
3.1	USO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS EM UTENSÍLIOS DOMÉSTICOS.....	21
3.2	POLÍMEROS.....	23
3.2.1	Estrutura molecular dos polímeros	23
3.2.2	Classificação dos polímeros	26
3.2.2.1	Termoplásticos	26
3.2.2.2	Elastômeros.....	26
3.2.2.3	Elastômeros Termoplásticos	26
3.2.3	Blendas poliméricas.....	28
3.3	BLENDAS A BASE DE SEBS/PP.....	28
3.3.1	Copolímero Estireno-Etileno/Butadieno-Estireno (SEBS).....	30
3.3.2	Polipropileno.....	32
3.3.3	Óleo plastificante.....	33
3.4	COMPOSTOS.....	36
3.5	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS.....	37
3.5.1	Extrusão	38
3.5.2	Moldagem por Injeção.....	40
3.6	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	41
3.6.1	Degradação Abiótica	41
3.6.1.1	Degradação térmica	42
3.6.1.2	Degradação ultravioleta (UV)	43
3.6.1.3	Degradação química	44
3.6.1.4	Degradação mecânica.....	44
3.6.2	Degradação Biótica	45
3.7	ADITIVOS.....	46

3.7.1	Antioxidantes	47
3.7.2	Antimicrobianos	48
3.7.2.1	Mecanismo de ação biocida	50
3.7.2.2	Óxido de zinco.....	51
4	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	55
4.1	MATERIAIS	55
4.1.1	Óxido de Zinco USP (ZnO-Pe)	56
4.1.2	Óxido de Zinco WR (ZnO-WR)	56
4.2	COMPOSIÇÕES.....	56
4.3	PROCESSAMENTO	57
4.3.1	Mistura dos compostos	57
4.3.2	Preparação dos corpos de prova	59
4.4	CARACTERIZAÇÃO.....	59
4.4.1	Caracterização dos aditivos	62
4.4.1.1	Difração de Raio-X	62
4.4.1.2	Análise Granulométrica	62
4.4.1.3	Análise da área superficial e porosidade pelo método BJH	62
4.4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Análise química por energia dispersiva (EDS).....	63
4.4.2	Caracterização dos compostos	63
4.4.2.1	Índice de fluidez (MFI)	63
4.4.2.2	Deformação permanente à compressão (DPC).....	64
4.4.2.3	Variação de massa após envelhecimento	65
4.4.2.4	Ensaio de cor.....	66
4.4.2.5	Densidade	66
4.4.2.6	Ensaio de tração.....	67
4.4.2.7	Ensaio de dureza.....	67
4.4.2.8	Análise termogravimétrica (TGA)	68
4.4.2.9	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	68
4.4.2.10	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	69
4.4.2.11	Resistência bacteriana	70

4.4.2.12	Resistência fúngica	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS.....	72
5.1.1	Difratometria de Raio-X.....	72
5.1.2	Granulometria	73
5.1.3	Área superficial e porosidade	74
5.1.4	Morfologia	74
5.1.5	Composição química	75
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	76
5.2.1	Propriedades reológicas.....	76
5.2.2	Deformação permanente após compressão	77
5.2.3	Propriedades de cor	78
5.2.4	Densidade dos compostos	80
5.2.5	Variação de massa dos compostos envelhecidos	81
5.2.6	Propriedades de tração.....	82
5.2.7	Propriedade de dureza	86
5.2.8	Termogravimetria	Erro! Indicador não definido.
5.2.9	Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	90
5.2.10	Morfologia	91
5.2.1	Análise química	92
5.2.2	Atividade bacteriana	95
5.2.3	Resistência ao crescimento fúngico	97
6	Conclusões.....	100
7	Sugestões para futuros trabalhos.....	101
	REFERÊNCIAS.....	102

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Vedação de geladeira com proliferação microbiana.....	22
Figura 2 – Esquemática das macromoléculas e como ocorre a formação dos homopolímeros e copolímeros.	24
Figura 3 – Diferentes estruturas poliméricas.....	25
Figura 4 – Estrutura das cadeias de um termoplástico.	26
Figura 5 – Comparativo entre reticulação de elastômero e de elastômero termoplástico.....	27
Figura 6 – Processamento de um TPE versus processamento de um elastômero vulcanizado.	28
Figura 7 – Aplicações típicas de TPEs a base de SEBS. a) punho de bicicleta; b) soft touch em artigos de higiene; c) componentes automotivos; d) vedações de refrigeradores; e) rolhas sintéticas; e f) máscaras e protetores faciais.	29
Figura 8 – Estrutura química e morfologia do SEBS (esquerda) e imagem obtida por TEM de uma blenda SEBS/PP (direita).....	30
Figura 9 – Reação de hidrogenação do SBS formando SEBS.	30
Figura 10 – Representação esquemática do copolímero SEBS.....	31
Figura 11 – Reação de polimerização do propileno.	32
Figura 12 – Estruturas típicas presentes em óleos minerais.....	34
Figura 13 – Extrusora Dupla-Rosca Corrotante.	39
Figura 14 – Tipos de roscas para processamento de termoplásticos e elastômeros termoplásticos.	39
Figura 15 – Representação esquemática de uma injetora convencional.	40
Figura 16 – Reação em cadeia de degradação dos polímeros por termo-oxidação.....	42
Figura 17 – Degradação da superfície de materiais transparentes e opacos.	43
Figura 18 – Degradação e biodegradação de polímeros de condensação e polímeros de adição.....	45
Figura 19 – Barreira causada por sujeira entre bactéria e polímero com aditivo antimicrobiano.....	46
Figura 20 – Exemplos de estruturas de óxido de zinco: flor (a), bastões (b); arames (c,d).....	52

Figura 21 - Fluxograma da etapa experimental.....	55
Figura 22 – Etapas do processo de produção dos compostos termoplásticos em extrusora: (a) alimentação; (b) mistura; (c) resfriamento e; (d) corte.	58
Figura 23 – Placas de prova moldadas por injeção.....	59
Figura 24 - Envelhecimento dos corpos de prova em estufa a) com circulação de ar e b) imerso em solução de limpeza.....	60
Figura 25 – (a) deformação em diferentes temperaturas (esquemático) e (b) curva principal sobreposta às curvas da em diferentes temperaturas	61
Figura 26 – Dispositivo de compressão à deformação constante.	65
Figura 27 – Corpo de prova tipo C segundo a norma ASTM D 412.	67
Figura 28 – Representação do princípio do ensaio de dureza Shore A.	68
Figura 29 – Procedimento de ensaio para determinação de atividade antimicrobiana.	70
Figura 30 – Espectros de DRX do a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.	72
Figura 31 – Imagens de MEV dos aditivos a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR com ampliação 10000 vezes.	74
Figura 32 – Análise de EDS dos aditivos a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.	75
Figura 33 – Avaliação do Índice de fluidez dos compostos.....	76
Figura 34 – Deformação permanente a compressão dos compostos aditivados com óxido de zinco.	77
Figura 35 – Densidade dos compostos carregados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR..	80
Figura 36 – Variação de massa dos compostos após a) envelhecimento no ar e b) envelhecimento em solução.....	81
Figura 37 – Resistência a tração na ruptura dos compostos aditivados com óxido de zinco.....	83
Figura 38 – Módulo dos compostos aditivados com óxido de zinco.....	84
Figura 39 - Alongamento na ruptura dos compostos aditivados com óxido de zinco.	85
Figura 40 – Curvas de TGA obtidas dos compostos sem envelhecimento aditivados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.....	87

Figura 41 – Curvas de TGA obtidas dos compostos com envelhecimento em circulação de ar aditivados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.	89
Figura 42 – Curvas de TGA obtidas dos compostos com envelhecimento em solução de limpeza aditivados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR	90
Figura 43 – Imagens obtidas por MEV ampliadas 1000 vezes dos compostos: I: Branco, II: C-Pe1 e III: C-WR1. Sem envelhecimento (a), envelhecido com circulação de ar (b) e envelhecido em solução de limpeza (c).	92
Figura 44 – Espectros de FTIR-ATR dos compostos a base de SEBS/PP/óleo/calçita sem envelhecimento: a) Branco, b) C-Pe1, c) C-Pe3, d) C-Pe5, e) C-WR1, f) C-WR3 e g) C-WR5 de 4000 cm ⁻¹ a 650 cm ⁻¹	93
Figura 45 – FTIR-ATR dos compostos carregados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.	94
Figura 46 – Espectros de FTIR-ATR dos compostos a base de SEBS/PP/óleo/calçita envelhecidos com circulação de ar: a) Branco, b) C-Pe1, c) C-Pe3, d) C-Pe5, e) C-WR1, f) C-WR3 e g) C-WR5 de 4000 cm ⁻¹ a 650 cm ⁻¹	94
Figura 47 – Espectros de FTIR-ATR dos compostos a base de SEBS/PP/óleo/calçita envelhecidos em solução de limpeza: a) Branco, b) C-Pe1, c) C-Pe3, d) C-Pe5, e) C-WR1, f) C-WR3 e g) C-WR5 de 4000 cm ⁻¹ a 650 cm ⁻¹	95
Figura 48 – Variação da população bacteriana para o ensaio de resistência bacteriana contra as bactérias a) <i>Escherichia coli</i> e b) <i>Staphylococcus aureus</i>	96
Figura 49 - Ensaio de resistência ao crescimento fúngico do composto Branco contra a) <i>Candida albicans</i> , b) <i>Aspergillus niger</i> , c) <i>Aerobasidium pullulans</i> e d) <i>Penicillium chrysogenum</i>	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito do óleo plastificante, do PP e das cargas sobre as propriedades do SEBS.....	32
Tabela 2 – Relação entre VGC e composição do óleo mineral.....	35
Tabela 3 – Classificação das cargas de acordo com sua função química.	36
Tabela 4 – Requisitos para o crescimento de bactérias, fungos e algas.....	46
Tabela 5 – Valores de concentração inibitória mínima de alguns biocidas em ppm.	49
Tabela 6 – Teores de aditivos antimicrobianos nas composições para avaliação da influência do teor e do tipo de aditivo antimicrobiano nos compostos.....	57
Tabela 7 – Condições de Processamento.....	57
Tabela 8 – Parâmetros da célula unitária do ZnO-Pe e ZnO-WR.	73
Tabela 9 – Distribuição do tamanho das partículas dos óxidos de zinco.	73
Tabela 10 - Área superficial e porosidade dos aditivos óxido de zinco.	74
Tabela 11 – Valores de Cor CIELab (a, b, L e ΔE) obtidos nos compostos sem envelhecimento.	78
Tabela 12 – Valores de Cor CIELab (a, b, L e ΔE) obtidos nos compostos com envelhecimento.	79
Tabela 13 – Valores de dureza mediana (shore A) obtidos nos compostos em estudo.	86
Tabela 14 – Resultados da análise térmica TG/DTG dos compostos sem envelhecimento.	87
Tabela 15 – Resultados da análise térmica TG/DTG dos compostos com envelhecimento no ar.....	88
Tabela 16 – Resultados da análise térmica TG/DTG dos compostos com envelhecimento em solução.....	89
Tabela 17 – Valores obtidos por análise de DSC dos compostos.....	90
Tabela 18 – Porcentagem de crescimento das cepas na superfície dos compostos.	98

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

A. niger – *Aspergillus niger*

A. pullulans – *Aerobasidium pullulans*

ATR – refletância total atenuada

BJH – Barret-Joyner-Halenda

C. albicans – *Candida albicans*

DPC – deformação permanente à compressão

DRX – difração de raio-X

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DTG – derivada termogravimétrica

E. coli - *Escherichia coli*

EB – bloco Estireno-Butadieno

EDS – análise química por energia dispersiva

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

JIS – Japanese Industrial Standard

L/D – razão de comprimento – diâmetro

MEV – microscopia de varredura eletrônica

MFI – índice de fluidez

MIC – concentração inibitória mínima

P. chrysogenum – *Penicillium chrysogenum*

PP - polipropileno

PS – poliestireno

PVC - poli-cloreto de vinil

S. aureus - *Staphylococcus aureus*

SEBS – copolímero Estireno-Etileno/Butileno-Estireno

SEBS-g-MA – SEBS grafitizado com anidrido maleico

TG – termogravimetria

TGA – análise termogravimétrica

TPE – elastômero termoplástico

UFC – unidades formadoras de colônia

UV – ultravioleta

VCG – constante de viscosidade gravimétrica

LISTA DE SIMBOLOS

a^* e b^* –	coordenadas cromáticas
C –	carbono
CaCO_3 –	carbonato de cálcio
H_2O_2 –	peróxido de hidrogênio
H_2O_2 –	peróxido de hidrogênio
L^* –	luminosidade
O –	oxigênio
OBPA –	10,10 Oxybisphenoxarsine
R_x^\bullet –	radical livre
RxO_2^\bullet –	peróxido radicalar
R_xOOH –	hidroperóxido
T_c –	temperatura de cristalização
T_f –	temperatura de fusão
T_g –	temperatura de transição vítrea
X_c –	grau de cristalinidade
Zn –	zinco
ZnO –	óxido de zinco
ZnO-Pe –	óxido de zinco USP
ZnO-WR –	óxido de zinco WR
ΔE –	diferença de cor calculada entre o padrão e a amostra do ensaio
ΔH_m –	entalpia de fusão

RESUMO

Os elastômeros termoplásticos (TPE) são amplamente utilizados na sociedade atual. Alguns dos usos comuns são em utensílios domésticos e na medicina. Estas aplicações trazem à tona uma propriedade importante para estes materiais, a propriedade biocida. Esta característica pode prevenir a disseminação de doenças causadas por fungos e bactérias. Nesse sentido o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do uso de óxidos de zinco como aditivo antimicrobiano no comportamento físico-mecânico e ação biocida em compostos TPE à base do copolímero estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) com polipropileno (PP), óleo e calcita visando materiais livres de ataque microbiano. Foram preparados compostos de SEBS/PP/óleo/calcita aditivados com óxido de zinco (ZnO) comercial de dois fornecedores diferentes (ZnO-Pe e ZnO-WR) nas proporções 0%, 1%, 3% e 5% em massa. Os compostos foram preparados em uma extrusora dupla rosca co-rotante com perfil de temperatura de 100°C a 190°C seguidos de moldagem por injeção. As amostras foram submetidas a dois métodos de envelhecimento térmico em estufa, com circulação de ar à 105 °C e submersos em solução de limpeza à 70 °C, ambos por 168 h. Todas as amostras, com e sem envelhecimento, foram caracterizadas por meio das suas propriedades reológicas, físicas, mecânicas, térmicas, químicas, atividade bacteriana e crescimento fúngico. Os resultados mostraram que o teor, tamanho e forma de ZnO interferem nas propriedades reológicas, físicas e biocidas dos compostos TPE. A presença de óxido de zinco também afetou as propriedades mecânicas dos compostos, com pequeno aumento da resistência à tração na ruptura e redução no módulo elástico. A adição de óxido de zinco conferiu aos compostos a propriedade bactericida, porém tornaram-se mais propícios ao desenvolvimento do fungo *Aspergillus niger*. Em ensaio de envelhecimento térmico em estufa por 7 dias não foi evidenciado degradação dos compostos envelhecidos, no entanto a propriedade biocida foi afetada. Em geral, os compostos com o aditivo ZnO-WR apresentaram melhores resultados que o ZnO-Pe tanto nas propriedades físico-mecânicas avaliadas quanto nas propriedades de biocida.

ABSTRACT

Thermoplastic elastomers (TPE) are widely used in society actually. Some of the common uses are in household articles, home appliances and in medicine. These applications bring to the forefront an important property for materials, the biocidal property. This feature can prevent the spread of diseases caused by fungi and bacteria. In this sense, the objective of this work is evaluate the use of zinc oxides as an antimicrobial additive on the physical-mechanical behavior and biocidal action in TPE compounds based on copolymer styrene-ethylene/butylenes-styrene (SEBS) with polypropylene (PP), oil and calcite aiming free compounds of microbial attack. In this work, SEBS/PP/oil/calcite compounds were prepared with additive commercial zinc oxide (ZnO) from different sources in proportions 0%, 1%, 3% and 5% wt. Compounds were prepared in a co-rotating twin screw extruder with a temperature range of 100°C to 190°C followed by injection molding. The samples were also submitted to thermal aging in oven, with air circulation at 105 °C and in cleaning solution at 70 °C, both for 168 h. All samples, with and without aging, were characterized by their rheological, physical, mechanical, thermal, chemical, bacterial activity and fungal growth. Results showed that the content, size and shape of ZnO act in the rheological, physical and biocidal properties of TPE compounds. The presence of zinc oxide affected the mechanical properties of the compounds, with small increase in tensile strength at rupture and reduction in elastic modulus. The addition of zinc oxide conferred to compounds bactericidal property, but they became more propitious to the development of the fungus *Aspergillus niger*. There were not evidential of degradation on aged compounds, although biocidal properties were affected. In general, the ZnO-WR additive showed better results than ZnO-Pe in both the physicochemical properties evaluated and the biocidal properties.

1 INTRODUÇÃO

A procura por alternativas de materiais de menor custo para produção de seus artigos, fez dos polímeros serem o material ideal para confecção desses produtos, Por possuir baixo custo de produção da matéria prima, no processamento, aliado a vantagem de ser reciclado, contribuindo ainda para outra preocupação social, o impacto ao meio ambiente.

Até 2019, estima-se que a produção de elastômeros termoplásticos (TPE – *Thermoplastic Elastomer*) no cenário mundial terá um crescimento anual de 5,2% chegando a 24 bilhões de dólares. Esses números acompanham uma grande expectativa de criação de novos materiais, além dos existentes no mercado, inclusive com peças para o motor dos veículos (THE FREEDONIA GROUP, 2015).

O copolímero Estireno-Etileno/Butadieno-Estireno (SEBS) pertence ao grupo de TPE do tipo poliestirênico. O SEBS é normalmente processado na forma de blenda com polipropileno (PP). Contudo, para que estes polímeros possuam seu desempenho ótimo para as mais variadas funções, surgiram os compostos poliméricos, ou seja, misturas de um ou mais polímeros com diversos aditivos (MURPHY, 2001). Estes aditivos podem ser inorgânicos ou orgânicos como, por exemplo, o óleo mineral, que torna os produtos susceptíveis ao ataque microbiano, como fungos e bactérias. Por esse motivo, nos últimos anos vem crescendo cada vez mais a procura de aditivos antimicrobianos para aplicação em artigos poliméricos.

Em diversos artigos poliméricos necessitam a adição de aditivos antimicrobianos, porém nem sempre é integrado à composição, pois seu uso influencia diretamente no custo de produção. Produtos de higiene em geral, piscinas, toldos, papel de parede, gaxetas de geladeira, móveis de jardinagem, peças automobilísticas, componentes elétricos, cortina de chuveiro são exemplos de materiais onde o emprego dos aditivos antimicrobianos fazem se necessários (NICHOLS, 2004).

Neste trabalho foi proposto o estudo da influencia da adiçãõ de óxido de zinco em compostos de SEBS/PP/óleo/calcita submetidos ao envelhecimento em estufa com circulação de ar e em solução de limpeza, e caracterizados quanto as propriedades físicas e químicas finais antes e após simulação de uso bem como sua eficiência como composto antimicrobiano.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da presença de óxidos de zinco como aditivo antimicrobiano, no comportamento físico-mecânico e ação biocida em compostos termoplásticos à base de SEBS/PP/óleo/calcita visando compostos livres de ataque microbiano.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diversos objetivos específicos norteiam o desenvolvimento deste trabalho, buscando sempre atingir o objetivo geral mencionado:

- Avaliar a influência da concentração e do tipo de óxido de zinco (óxido de zinco de diferentes fornecedores) nas propriedades físicas, mecânicas e reológicas de compostos à base de SEBS/PP/óleo/calcita;
- Avaliar a eficiência como biocida dos aditivos de zinco em diferentes concentrações e para diferentes fornecedores, em compostos à base de SEBS/PP/óleo/calcita;
- Avaliar a interferência dos aditivos de óxido de zinco nas propriedades físicas e mecânicas dos compostos após envelhecimento acelerado em estufa com circulação de ar e em solução de limpeza simulando aplicação.

3 REVISÃO LITERÁRIA

3.1 USO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS EM UTENSÍLIOS DOMÉSTICOS

A cada dia surgem novos materiais classificados como elastômeros termoplásticos aplicados em várias áreas da engenharia, como indústria de automóveis, revestimento de cabos e fios, calçados, materiais médicos, entre outros (SHANKS; KONG, 2012; DROBNY, 2007), assim como para uso doméstico, vedações para refrigeradores, empunhaduras para eletrodomésticos e escovas de dentes, guarnições para recipientes de alimentos (SOFTER GROUP), telefones celulares, materiais esportivos, brinquedos (SHANKS; KONG, 2012), entre outros.

Esses materiais estão sempre em contato com alimentos ou com o corpo. Como maioria das infecções alimentares originam-se em superfícies de utensílios domésticos e mãos contaminadas, a saúde pública possui como uma das principais preocupações as doenças alimentares, principalmente em crianças e idosos. Locais onde há umidade no ambiente somado a restos de comida, como pia, geladeira, entre outros, são perfeitos para o desenvolvimento de bactérias (BRITO, [201-]).

Para garantir a qualidade dos alimentos, devemos retardar o crescimento dos organismos de deterioração presente nos alimentos. Para tanto, devemos garantir que a temperatura interna dos refrigeradores se mantenha baixa. No entanto, utilizam-se vedações para assegurar o fechamento hermético dos refrigeradores. Essas vedações ao longo do seu uso sofrem deformações mecânicas e ataques químicos, causando fissuras e rachaduras nas dobras e articulações. Estes locais ao entrar em contato com o alimento tornam-se potenciais reservatórios de microrganismos ocultos. Caso isso ocorra, com a abertura e fechamento das portas, o ar é empurrado para dentro e para fora dos refrigeradores formando sprays de microrganismos que se espalharão nos alimentos dentro da geladeira e nas áreas de preparação dos alimentos na cozinha (BREWER, 2011). A Figura 1 mostra uma geladeira atacada por microrganismos.

Figura 1 – Vedação de geladeira com proliferação microbiana.



Conforme estudos de Abdalla et al. (2008), foram encontrados em 9,54% das geladeiras estudadas o patógeno *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *Escherichia coli* (*E. coli*) em 2,1% das geladeiras juntamente com outros microrganismos.

Em outro trabalho, foram detectados microrganismos em pias de cozinha. Foram examinadas 46 pias de cozinha em casas diferentes e foram isoladas *Enterobacter cloacae* 52,2% e *Enterobacter spp.* 26,1%. Entre as bactérias isoladas estão *Klebsiella pneumoniae* (23,9%) e *Escherichia coli* (19,6%) (SPEIRS; ANTERTON; ANDERSON, 1995).

Outro utensílio doméstico que também é fabricado a partir de TPEs são os tapetes de box de banheiro (TERRY, 2012), que são muito úteis para dar conforto aos pés durante o banho e evitar escorregões, porém acumulam muita sujeira, aliada a umidade do local motiva a proliferação de bactérias e/ou fungos tornando necessária a limpeza constante deste acessório (MIRANDA, 2015; UNILEVER, 2015).

3.2 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas formadas por átomos de carbono ligados entre si através de ligações covalentes (MANO, 1994).

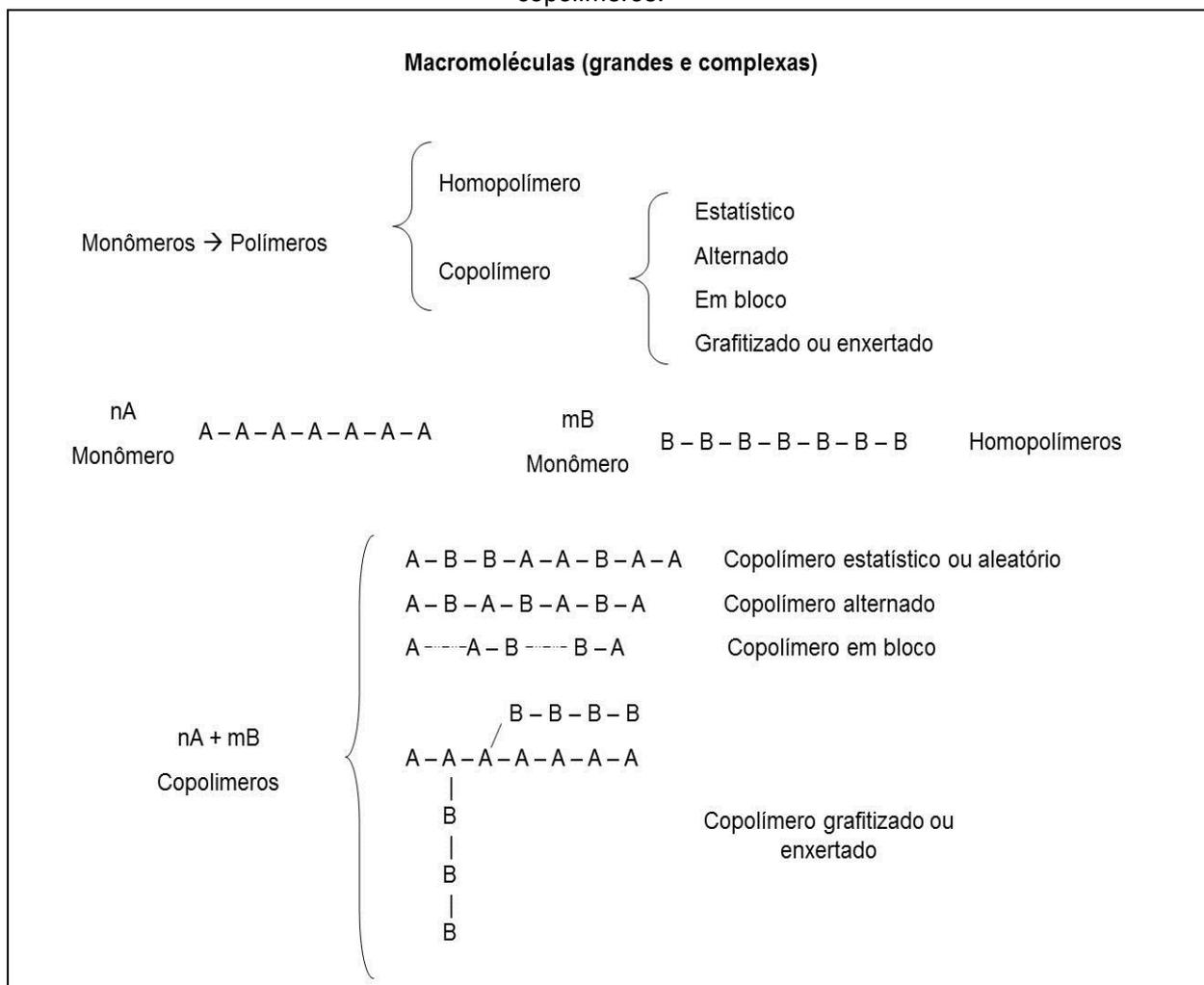
Polímeros termoplásticos de fontes naturais são conhecidos desde 1890 onde foi produzido a celulóide pela nitração da celulose misturado com cânfora (AMERICAN ART PLASTICS, 2014). Já o primeiro polímero termoplástico sintético passou a ser estudado cientificamente em 1920 por Staudinger, que salientou sobre suas ligações covalentes duradouras, mas somente na década de 1930 que os mecanismos de reação destes polímeros passaram a ser compreendido através de estudos de Carothers, Dostal e Mark, Flory entre outros (WHITE; KIM, 2008). Em 2010, quase 85% dos polímeros produzidos no mundo eram termoplásticos (XANTHOS, 2010).

Outra classe de polímeros, conhecida desde a época do descobrimento da América, são os elastômeros. Os elastômeros vulcanizados (também conhecido como termofixos) são ecologicamente incorretos por suas limitações de reciclagem. Devido a essa necessidade ecológica, desenvolveram-se os elastômeros termoplásticos, classe intermediária entre elastômeros e termoplásticos (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007). Estes polímeros agregam as propriedades de um elastômero com a praticidade de processamento de um termoplástico.

3.2.1 Estrutura molecular dos polímeros

Os polímeros que são formados por um único monômero se chamam homopolímeros, quando há monômeros diferentes em um mesmo polímero, são chamados de copolímeros. Os copolímeros podem ser constituídos por unidades que se repetem de forma consecutiva, alternada, em sequências que se repetem, ou ainda possuir ramificações na cadeia principal. A Figura 2 resume estes conceitos (MANO, 1994; CALLISTER JR; RETHWISH, 2012).

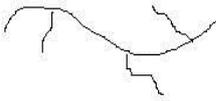
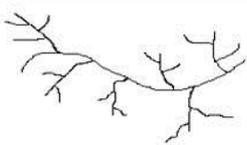
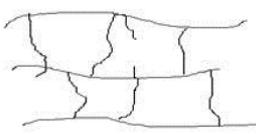
Figura 2 – Esquemática das macromoléculas e como ocorre a formação dos homopolímeros e copolímeros.



Fonte: Mano, 1994.

Durante a reação de polimerização, os polímeros podem assumir diversas estruturas diferentes: cadeias ramificadas, lineares ou reticuladas. A Figura 3 apresenta detalhadamente essas estruturas. Esta diversidade permite que um mesmo polímero ou copolímero apresente diferentes propriedades, principalmente em questões de solubilidade e fusibilidade. As ramificações dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, diminuindo as interações intermoleculares. A formação de ligações cruzadas entre as ramificações impedem o deslizamento das cadeias, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel (MANO, 1994).

Figura 3 – Diferentes estruturas poliméricas.

Arquitetura da molécula	Designação do polímero	Definição
	Linear	Formado por ligações dos monômeros em um comprimento contínuo
	Ramificado tipo A	Arquitetura tipo pente, com ramificações longas.
	Ramificado tipo B	Arquitetura tipo pente, com ramificações curtas
	Ramificado tipo C	Estrutura dendrítica, na qual as ramificações também apresentam ramificações.
	Reticulado	Estrutura nas quais as cadeias poliméricas estão ligas entre si, formando uma rede ou reticulo

Fonte: Mano, 1994.

Outro fator muito importante quando se trata de polímeros, é o peso molecular que se refere à massa molar média das moléculas que compõem o polímero. Pode ser determinado pela medição de diversas propriedades físicas como viscosidade e pressão osmótica. O peso molecular está diretamente relacionado com as propriedades do polímero, pois quanto maior o peso molecular do polímero, maior será a dureza e resistência química (SOCIETY OF PLASTICS INDUSTRY, INC., 2000; CALLISTER JR; RETHWISH, 2012; BILLMEYER, 1984).

Diretamente relacionado ao peso molecular, o grau de polimerização que representa o número médio de unidades mero de uma cadeia polimérica (CALLISTER JR; RETHWISH, 2012; MANO, 1994; SOCIETY OF PLASTICS INDUSTRY, INC., 2000).

3.2.2 Classificação dos polímeros

Podemos classificar os polímeros de acordo com seu comportamento mecânico. São classificados em termoplásticos, elastômeros ou termofixos e elastômeros termoplásticos.

3.2.2.1 Termoplásticos

Os termoplásticos possuem uma estrutura molecular simples, unidos por forças de interação intermoleculares como mostra a Figura 4. Com aquecimento, essas ligações intermoleculares são desfeitas permitindo o reprocessamento sem grande perda de propriedades (BIRON, 2007).



Fonte: Biron, 2007, adaptado pelo autor.

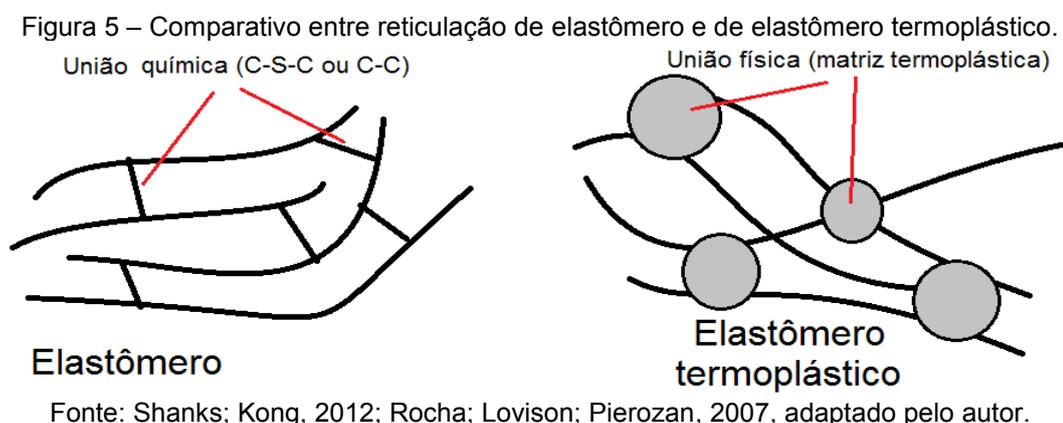
3.2.2.2 Elastômeros

Os elastômeros, também chamados de termofixos, para adquirirem propriedades úteis de aplicação, após o processamento, devem passar por um processo chamado “vulcanização” ou “cura” que consiste em reticular as cadeias poliméricas através de ligações químicas entre elas. Essa etapa não permite que o material seja reprocessado sem perda de propriedades (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007; BIRON, 2007).

3.2.2.3 Elastômeros Termoplásticos

Uma classe intermediária entre os termoplásticos e os termofixos são os elastômeros termoplásticos (TPE, do inglês *Thermoplastic Elastomer*) que comportam-se mecanicamente como os termofixos, mas possuem o processamento semelhante aos termoplásticos. Os elastômeros termoplásticos diferenciam-se dos elastômeros vulcanizados pela sua forma de reticulação, como mostra a Figura 5,

pois os elastômeros vulcanizados formam uma reticulação química (não reversível) e os elastômeros termoplásticos formam uma reticulação física podendo assim ser desfeita sob calor e o artigo remodelado como os termoplásticos (SHANKS; KONG, 2012; BIRON, 2007).



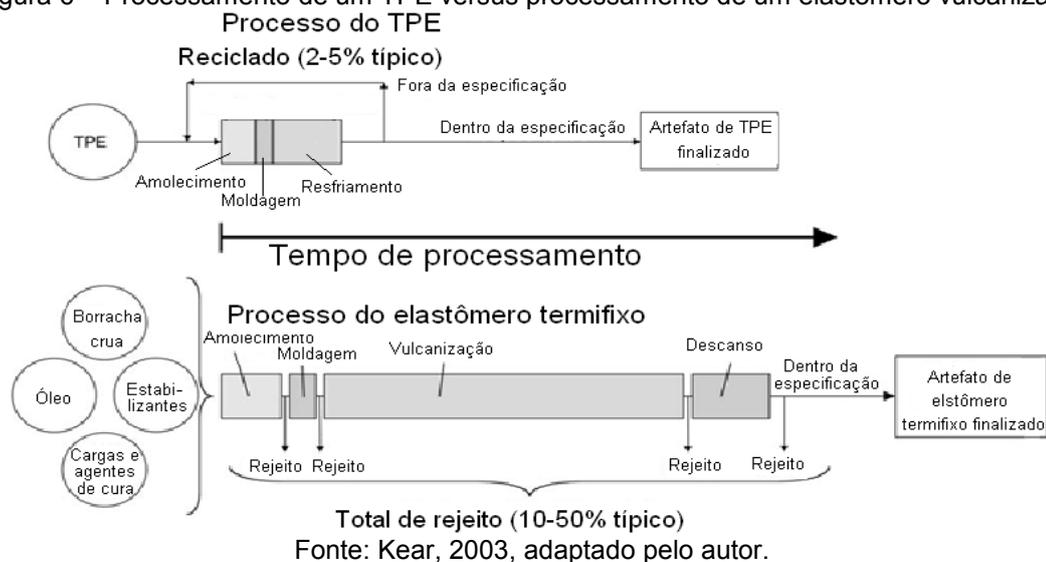
Os elastômeros termoplásticos são materiais desenvolvidos a partir de copolímeros ou compostos de termoplásticos e elastômeros. Suas macromoléculas são compostas por segmentos rígidos e flexíveis alternadamente, a fase rígida garante a reticulação física das moléculas como mostra a Figura 5, enquanto a fase flexível garante as propriedades mecânicas, como a elasticidade do material (BIRON, 2007).

As vantagens dos TPEs em relação aos termofixos convencionais (vulcanizados) incluem processamento mais fácil e rápido; reciclabilidade dos resíduos; menor custo energético para processá-los; maior produtividade devido ao tempo de processamento menor; não necessita de vulcanização, entre outros (TORMENTO, [201-?]; DROBNY, 2007; SENGERS *et al.*, 2005)

Contudo, existem certas desvantagens dos elastômeros termoplásticos em relação aos elastômeros convencionais. São elas: fundem ou amolecem a altas temperaturas, portanto seu uso fica limitado a temperaturas bem inferiores ao seu ponto de amolecimento ou fusão; TPEs de baixa dureza são limitados no mercado; a maioria dos TPEs necessita pré-secagem para serem processados; os elastômeros termoplásticos possuem menor recuperação elástica que os elastômeros convencionais (DROBNY, 2007; SENGERS *et al.*, 2005).

De certa forma, o investimento de implantação de uma empresa de processamento de TPEs é superior ao custo de implementação do processo de termofixos, no entanto o custo para fabricar uma peça de elastômero termoplástico é menor que o custo para fabricar a mesma peça de termofixo além da produtividade como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Processamento de um TPE versus processamento de um elastômero vulcanizado.



Além destes atrativos, os TPEs possuem vantagens ecológicas tornando-se assim mais um motivo para substituição de elastômeros vulcanizados por elastômeros termoplásticos (KEAR, 2003).

3.2.3 Blendas poliméricas

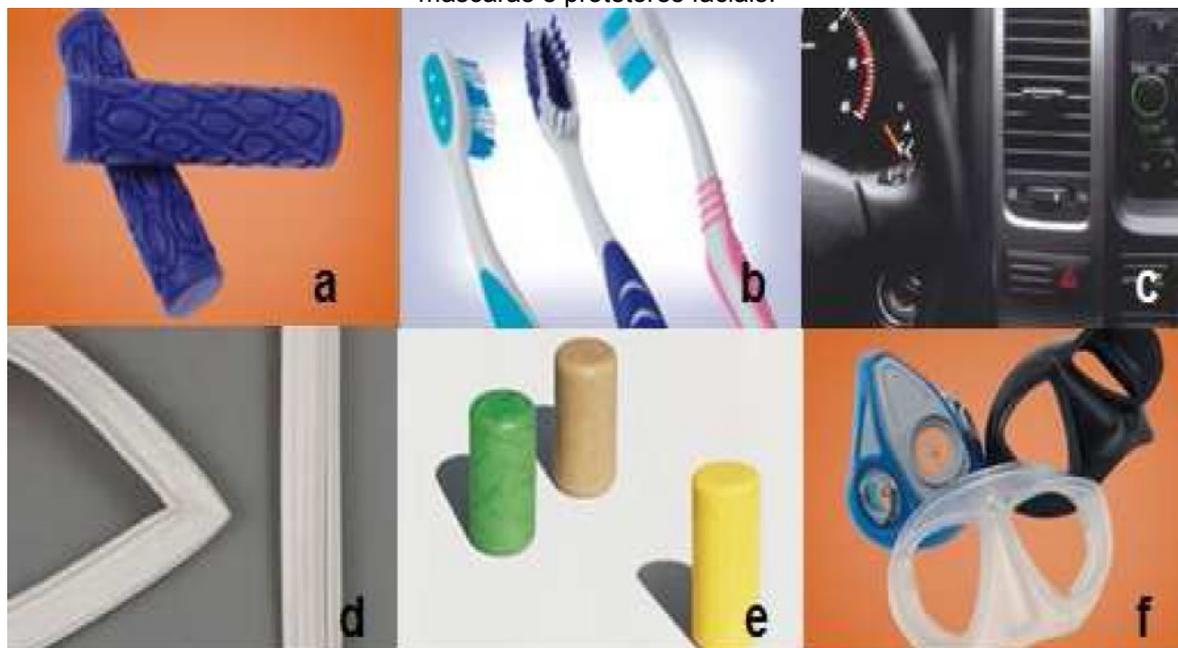
Quando se quer um balanceamento de propriedades características de polímeros distintos realizam-se blendas, que consiste em misturar fisicamente dois ou mais polímeros distintos (BOLGAR *et al.*, 2008).

3.3 BLENDA A BASE DE SEBS/PP

Composições à base de SEBS/PP possuem as mais diversas aplicações como rolhas sintéticas, componentes *soft touch* em artigos de higiene, componentes

de eletrodomésticos e automotivos, entre outras que podem ser observados na Figura 7 (RIBEIRO, 2012).

Figura 7 – Aplicações típicas de TPEs a base de SEBS. a) punho de bicicleta; b) soft touch em artigos de higiene; c) componentes automotivos; d) vedações de refrigeradores; e) rolhas sintéticas; e f) máscaras e protetores faciais.

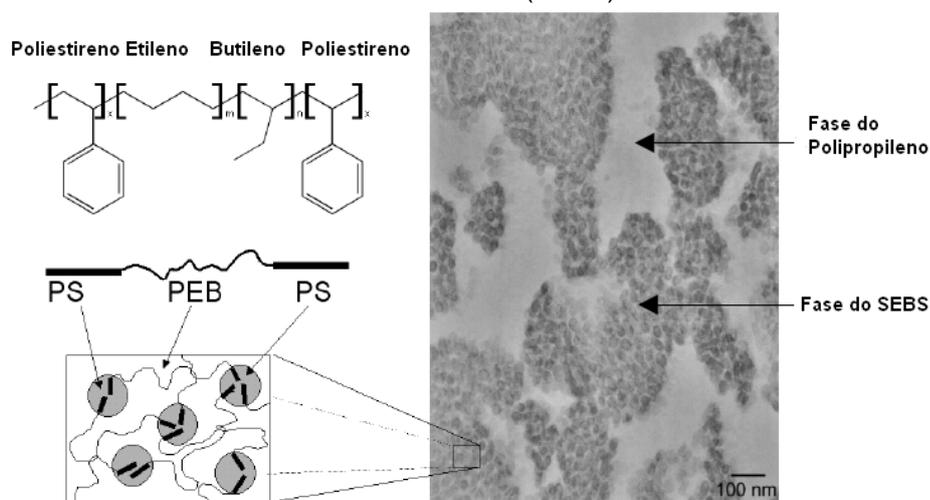


Fonte: Ribeiro, 2012.

Para que a utilização do SEBS torne-se viável, faz-se necessário utilizá-lo, no máximo 50% em massa do copolímero, em blendas com outro polímero (normalmente PP), plastificantes e cargas para que seja possível processá-lo, reduzir o custo final e ainda ter um balanceamento das propriedades no produto final (SENGERS, 2005; SUGIMOTO *et al.*, 2009; KARAKAYA *et al.*, 2010; SHANKS; KONG, 2012; SENGUPTA, 2004).

O SEBS é normalmente processado com PP para facilitar o processamento e melhorar o módulo. A blenda entre esses dois polímeros formam duas fases co-contínuas, e variam com o tipo de SEBS, PP, e processamento. A Figura 8 apresenta esquematicamente a estrutura química e morfologia do SEBS (à direita) e também uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão TEM (*Transmission Electron Microscopy*) de uma blenda de SEBS/PP (à esquerda) (SENGERS, 2005; SENGUPTA, 2004).

Figura 8 – Estrutura química e morfologia do SEBS (esquerda) e imagem obtida por TEM de uma blenda SEBS/PP (direita).

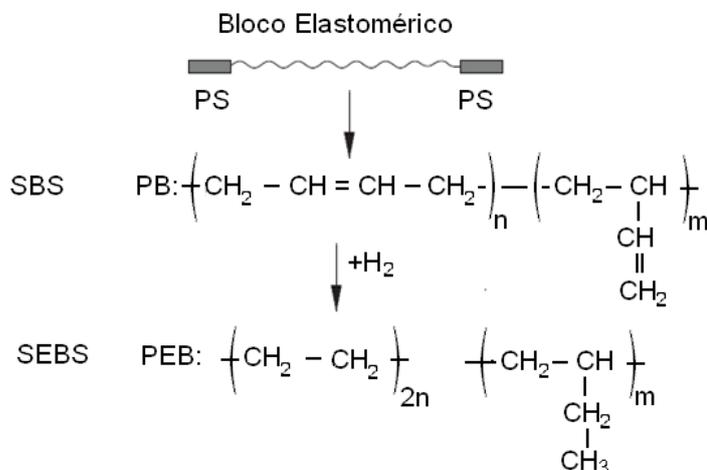


Fonte: Sengers, 2005, adaptado pelo autor.

3.3.1 Copolímero Estireno-Etileno/Butadieno-Estireno (SEBS)

Os elastômeros termoplásticos do tipo poliestirênicos possuem cadeias de poliestireno em bloco nas extremidades das cadeias, sendo ligados por polímeros flexíveis. Os mais usados são os copolímeros formados por Estireno-Isopreno-Estireno (SIS) e o copolímero Estireno-Butadieno-Estireno (SBS). Com o intuito de melhorar as propriedades térmicas e resistência à oxidação e ao ozônio, obtém-se o copolímero SEBS a partir da hidrogenação do SBS como mostra a Figura 9, no entanto, suas propriedades mecânicas são prejudicadas (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007; MARGOLIS, 1999).

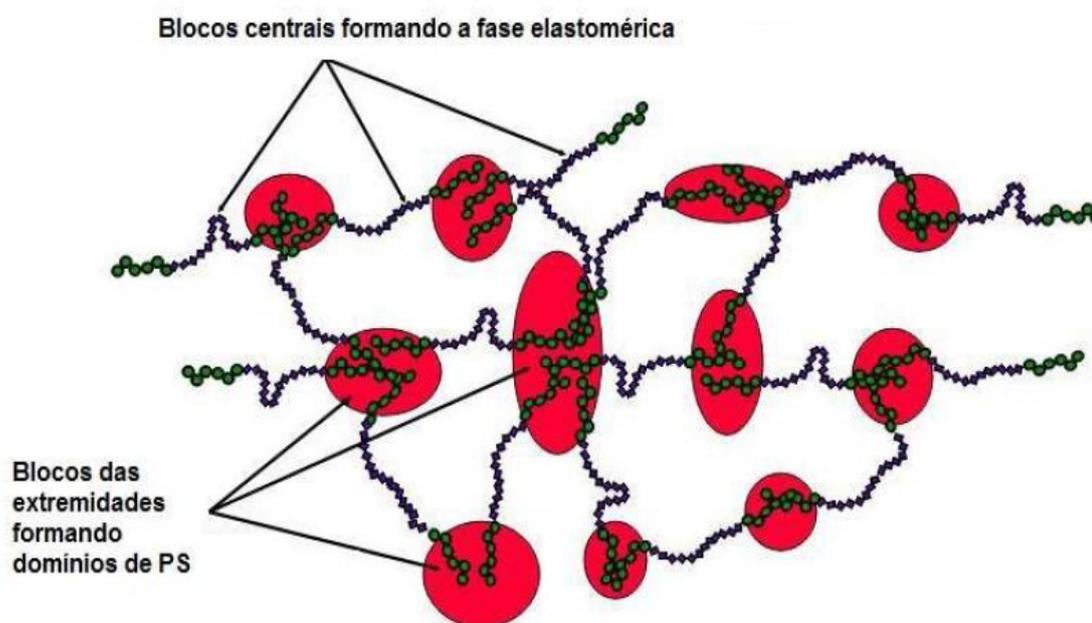
Figura 9 – Reação de hidrogenação do SBS formando SEBS.



Fonte: Abreu; Forte, 2006.

No SEBS, as extremidades das cadeias são constituídas de blocos de poliestireno (PS), esta fase é incompatível com a fase etileno/butileno e tentam se separar, porém ligações químicas formam domínios de PS através da fase elastomérica. Pode-se afirmar que o SEBS possui uma matriz elastomérica reticulada fisicamente em domínios esféricos de PS. A Figura 10 representa esquematicamente os domínios do copolímero SEBS (RIBEIRO, 2012; SENGUPTA, 2004).

Figura 10 – Representação esquemática do copolímero SEBS.



Fonte: Ribeiro, 2012.

Geralmente os compostos poliestirênicos de SEBS e outros são adicionados em uma base termoplástica, principalmente o polipropileno (PP), formando blendas como o SEBS/PP. Também são adicionados outros componentes como cargas minerais a fim de agregar propriedades específicas (SHANKS; KONG, 2012).

Sengers (2005) apresenta os principais efeitos da mistura de óleo plastificante, PP e cargas nas propriedades do SEBS da forma que pode ser descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Efeito do óleo plastificante, do PP e das cargas sobre as propriedades do SEBS.

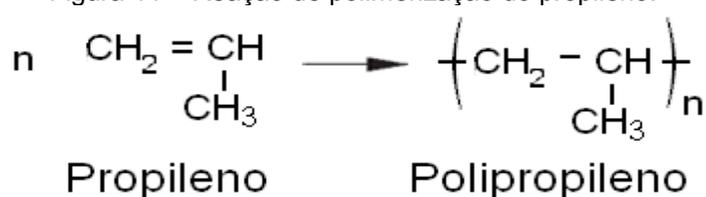
Propriedade	Óleo plastificante	Polipropileno	Carga
Módulo	Diminui	Aumenta	Aumenta
Processabilidade	Melhora	Melhora	-
Resistência solvente	-	Melhora	-
Resistência temperatura	-	Melhora	-
Temperatura de serviço	Diminui	Aumenta	-
Custo	Diminui	Diminui	Diminui

Fonte: Sengers (2005).

3.3.2 Polipropileno

O polipropileno é produzido através da reação de polimerização do propileno, conforme é mostrado na Figura 11. Quando sintetizado, o polipropileno pode formar três estereoisômeros distintos: o isotático, o sindiotático e o atático. Os PP sindiotático e PP isotático apresentam cristalinidade regular, já o PP atático possui apenas de 5 a 10% de cristalinidade. O PP isotático possui menor ponto de fusão (em torno de 165°C) e possui de 90 a 95% do mercado de polipropileno (HARPER, 2002; KISSEL; HAN; MEYER, 2003; KREY, 2002).

Figura 11 – Reação de polimerização do propileno.



Fonte: Chanda; Row, 2007, adaptado pelo autor.

O polipropileno é semi-cristalino, ou seja, possui fase cristalina e fase amorfa. A taxa de cristalinidade pode variar entre 30 e 65%, pois vários fatores influenciam na ordem de cristalização. Alguns fatores são: cinética de cristalização, peso molecular e distribuição do peso molecular, se é homopolímero ou copolímero, presença de aditivos, entre outros (MANRICH, 2013). Quando utilizado em

temperatura ambiente, o PP possui excelentes propriedades mecânicas, físicas e térmicas (KISSEL; HAN; MEYER, 2003).

A blenda do SEBS com PP tem por objetivo melhorar a processabilidade do SEBS e aumentar a dureza dos compostos assim como melhorar as propriedades mecânicas como o módulo (GHOSH; KHASTGIR; BHOWMICK, 1997; SENGERS *et al.*, 2005; SENGERS, 2005; SENGUPTA, 2004).

Para blendas de SEBS e PP, são processados a altas taxas de cisalhamento e rapidamente resfriados formando duas fases contínuas, a do SEBS e a do polipropileno. A fase do PP permite maior resistência a solventes e maior temperatura de serviço, pois o bloco Estireno-Butadieno (EB) do SEBS confere boa compatibilidade com o PP (SENGUPTA, 2004; SETZ *et al.*, 1997; DROBNY, 2007).

Óleos parafínicos são mais compatíveis com SEBS e PP, pois sua massa molar pequena se distribui melhor entre as cadeias dos polímeros aliados a pequena diferença de polaridade entre eles (SENGERS, 2005; SENGERS *et al.*, 2005; REINCKE; GRELLMANN; FRIEDEL, 2009).

3.3.3 Óleo plastificante

Os plastificantes são substâncias orgânicas de baixa volatilidade utilizadas em composições tanto elastoméricas quanto termoplásticas, pois possuem a função de melhorar o processamento do composto, diminuir a energia de processamento, auxiliar a incorporação dos ingredientes e melhorar a sua dispersão facilitando a processabilidade, além de promover flexibilidade, redução da temperatura de transição vítrea (T_g) e redução da temperatura de amolecimento do material. A fluidez da composição é aumentada pela diminuição da viscosidade do polímero fundido. O módulo de elasticidade e a dureza do produto final também são reduzidos com o acréscimo de plastificante (CHANDA; ROW, 2007; BRASKEM, 2006; TORMENTO, 2010; RABELLO, 2000).

Os plastificantes podem ser provenientes de origem:

- Vegetal – extraído de sementes oleaginosas;

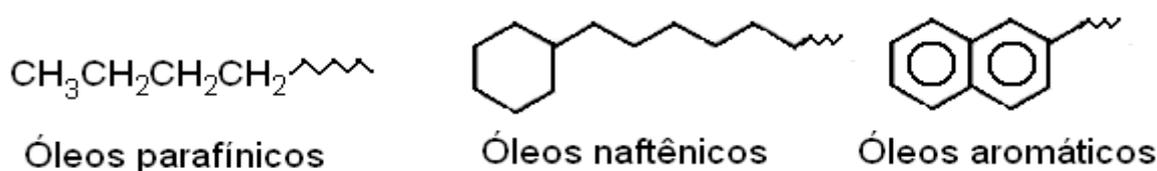
- Sintética – são ésteres, glicóis, entre outros produzidos industrialmente;
- Mineral – classificados em aromáticos, parafínicos e naftênicos, e;
- Polimérica – são oligômeros que atuam como plastificantes (TORMENTO, 2010; RAHMAN; BRAZEL, 2004; NAGDI, 1993).

A característica mais importante que um plastificante deve possuir é a incompatibilidade química com o polímero e as demais cargas. A incompatibilidade do plastificante resulta na migração do mesmo para superfície do artefato comprometendo as propriedades do produto. Recomenda-se utilizar plastificantes de mesma polaridade que o polímero (GARBIM, [200-?]; FINK, 2009).

A compatibilidade entre óleos e polímeros está diretamente relacionada com a estrutura química, polaridade e flexibilidade das moléculas. Assim a polaridade e a flexibilidade das moléculas do plastificante determina a compatibilidade com o polímero (REINCKE; GRELLMANN; FRIEDEL, 2009; GARBIM, [200-?]).

Os plastificantes derivados de óleos minerais compõem o principal grupo de plastificantes para compostos elastoméricos devido ao seu baixo custo e compatibilidade com diversos tipos de elastômeros. No entanto, existem subdivisões desses plastificantes, com suas próprias características. Estes variam de acordo com a concentração de hidrocarbonetos de suas estruturas aromáticas, naftênicas, e parafínicas como é ilustrado na Figura 12. Para saber qual classe escolher entre os diversos produtos que se apresentam com suas diferentes origens e composições, são normalmente feitas diversas análises nesses óleos minerais. Assim é possível caracterizá-los e garantir um controle de qualidade (TORMENTO, 2010; HOFFMANN, 1996).

Figura 12 – Estruturas típicas presentes em óleos minerais.



Fonte: Ribeiro, 2012

O mais importante método de análise do caráter do óleo é a determinação da constante de viscosidade gravimétrica VGC (*Viscosity Gravity Constant*). Também pode-se caracterizar o óleo pelo ponto de anilina, onde é definido pela temperatura em que o óleo torna-se miscível com a anilina em proporções de volume iguais. Quanto mais aromático for o óleo, mais baixo será o ponto de anilina. O valor de VGC é uma estimativa das propriedades do óleo mineral, podendo definir o tipo de óleo mineral de acordo com a Tabela 2 (HOFMANN, 1996; TORMENTO, 2009). Sua metodologia é padronizada pela norma ASTM D 2501 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011).

Tabela 2 – Relação entre VGC e composição do óleo mineral.

Tipo de óleo mineral	Faixa de VGC
Parafínico	0.791 – 0.820
Relativamente parafínico	0.821 – 0.850
Naftênico	0.851 – 0.900
Relativamente aromático	0.901 – 0.950
Aromático	0.951 – 1.000
Altamente aromático	1.001 – 1.050
Extremamente aromático	>1.050

Fonte: Tormento (2010, p. 50)

Em compostos de SEBS, o óleo plastificante mais utilizado é o de caráter parafínico (SENGERS *et al.*, 2005; SENIGERS, 2005; REINCKE; GRELLMANN; FRIEDEL, 2009). A adição de plastificante promove a redução da viscosidade, aumentando o índice de fluidez de compostos à base de SEBS. Pois a presença de plastificante na matriz polimérica minimiza as forças intermoleculares facilitando a mobilidade das cadeias (REINCKE; GRELLMANN; FRIEDEL, 2009). Outra vantagem dos óleos de caráter parafínico é prevenir a diluição das regiões aromáticas do poliestireno (SENGERS *et al.*, 2005). A incompatibilidade desses óleos com o PS evitam o inchamento desses blocos de poliestireno evitando uma perda ainda maior das propriedades mecânicas da composição (HARPER, 2002).

3.4 COMPOSTOS

Com objetivo de otimizar as propriedades de um material, são produzidos os compostos. A partir de uma matriz termofixa ou termoplástica com um reforço não miscível ligados à matriz. A vantagem destes compostos são as propriedades mecânicas do material que são superiores as da matriz sozinha (BIRON, 2007).

As cargas podem ser sólidas, particuladas ou fibrosas e possuem diversas finalidades sendo adicionadas à composição para reforço das propriedades, aumentar a densidade do composto, reduzir o encolhimento ou até mesmo para reduzir custo. (BOLGAR *et al.*, 2008; FINK, 2009)

As cargas podem ser classificadas de acordo com a sua funcionalidade. As cargas que servem apenas para reduzir custos são classificadas como inertes (ou extensoras). Já as cargas que melhoram as propriedades mecânicas como aumentar dureza, tensão de ruptura, modulo e resistência ao rasgo são chamadas de cargas de reforço (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007; RIBEIRO, 2012). A Tabela 3 classifica-as de acordo com sua função química.

Tabela 3 – Classificação das cargas de acordo com sua função química.

Família química	Exemplos
INORGÂNICOS	
Óxidos	Vidro (esferas, fibras, tubos e flakes), MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ e ZnO
Hidróxidos	Al(OH) ₃ e Mg(OH) ₂
Sais	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ , fosfatos e hidrocalcitas
Silicatos	Talco, mica, caulim, wollastonita, montmorilonita, feldspatos e asbestos
Metais	Boro e aço
ORGÂNICOS	
Carbono, grafita	Fibras de carbono, grafita em fibras e flakes, nanotubos de carbono e negro de fumo.
Polímeros naturais	Fibras de celulose, farinha e fibras de madeira, algodão, sisal e amido.
Polímeros sintéticos	Poliamidas, poliésteres, aramidas e fibras de poli(álcool vinílico)

Fonte: Xantos (2010, p. 13)

Existem cargas de diversos tipos, estruturas químicas e tamanhos. São usadas adicionadas as composições normalmente acima de 5%, são imiscíveis na matriz polimérica e comportam-se como materiais rígidos (XANTHOS, 2010).

Calcita

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é abundante, amplamente inerte, branco e possui baixo custo. Possui diferentes formas cristalinas, a mais conhecida é a calcita que pode ser tanto trigonal romboédrica quanto escalenoedro trigonal (XANTHOS, 2010).

Em termoplásticos e termorrígidos é normalmente usada para reduzir custo, pois possui influência moderada nas propriedades mecânicas. Em termoplásticos, o CaCO_3 aumenta o módulo com mínimo efeito na força de impacto aliado a redução de encolhimento e acabamento da superfície (XANTHOS, 2010).

3.5 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

Para se obter um produto a partir de materiais poliméricos, é necessário processá-lo. Os primeiros métodos de processamento surgiram no século XIX com intuito de transformar a borracha natural em um produto útil. Começou com Thomas Hancock em 1820, e evoluíram com contribuições de Edwin Chafee, Henry Goodyear, chegando a Henry Bewley e Richard Brooman com a primeira extrusora com êmbolo em 1845. Entre muitas discussões de quem inventou a extrusora de rosca simples, a patente ficou com Mathew Gray em 1879. Já a extrusora dupla-rosca foi inventada em 1881 por Paul Pfleiderer. John Wesley Hyatt inventou a máquina de injeção para processar a celulóide em 1872 (TADMOR; GOGOS, 2006).

Essas máquinas de processamento evoluíram ao longo destes dois séculos não somente através do estudo empírico, mas também graças aos estudos científicos sobre o comportamento reológico que os polímeros são submetidos durante este processamento (TADMOR; GOGOS, 2006).

Uma das formas mais comuns de processar polímeros é a extrusão seguida de moldagem por injeção. Esse processo consiste em aquecer o material polimérico acima de sua temperatura de fusão e forçá-lo a passar por uma matriz para dar

forma preliminar ou definitiva a esse material (SHANKS; KONG, 2012; ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007).

3.5.1 Extrusão

Atualmente, o método de mistura dos materiais na formação de compostos termoplásticos é o processamento por extrusão, seja com um ou dois fusos. O processo de extrusão compreende as seguintes etapas (XANTHOS, 2010):

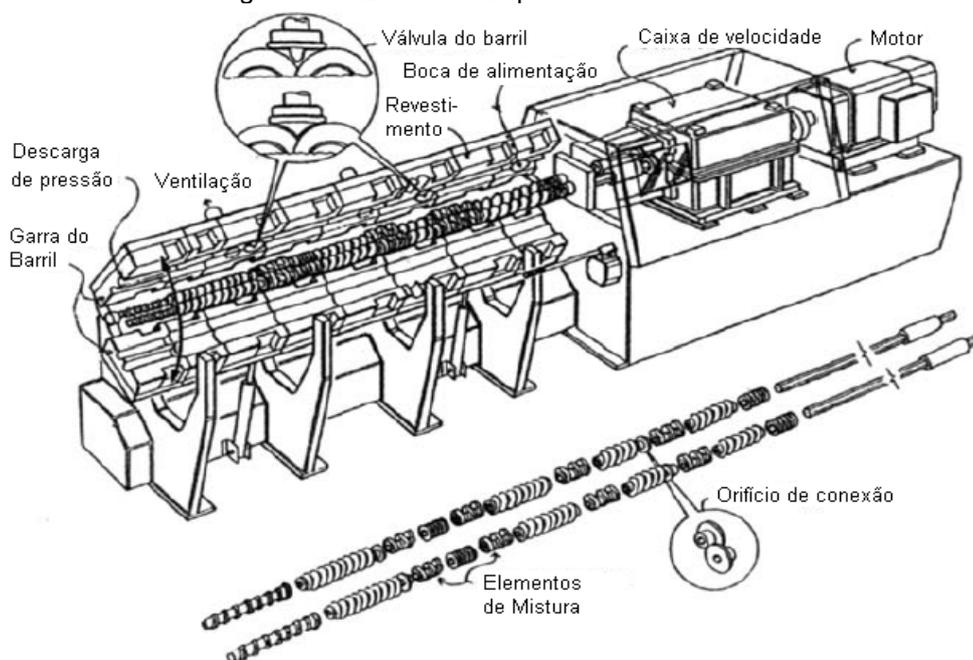
- Pré-tratamento dos ingredientes (auxilia a dispersão);
- Pesagem e alimentação dos ingredientes;
- Fusão de polímeros e sólidos alimentados;
- Quebra de aglomerados;
- Distribuição uniforme das cargas e aditivos;
- Descarga do material através de uma matriz.

A extrusora é constituída por um ou mais fusos trabalhando dentro de um cilindro oco com sistema de aquecimento e resfriamento para controlar a temperatura do material processado. As temperaturas muito baixas impedem o processamento por causa da alta viscosidade e temperaturas muito altas podem degradar o material (SHANKS; KONG, 2012; ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007).

As roscas possuem três finalidades: transportar o material; fundir e homogeneizar o material por cisalhamento e compressão; empurrar o material através de uma matriz de extrusão com uma vazão constante (SHANKS; KONG, 2012).

Em elastômeros termoplásticos, para se conseguir uma melhor homogeneização, é necessário utilizar extrusoras do tipo dupla rosca (com dois fusos), como a apresentada na Figura 13.

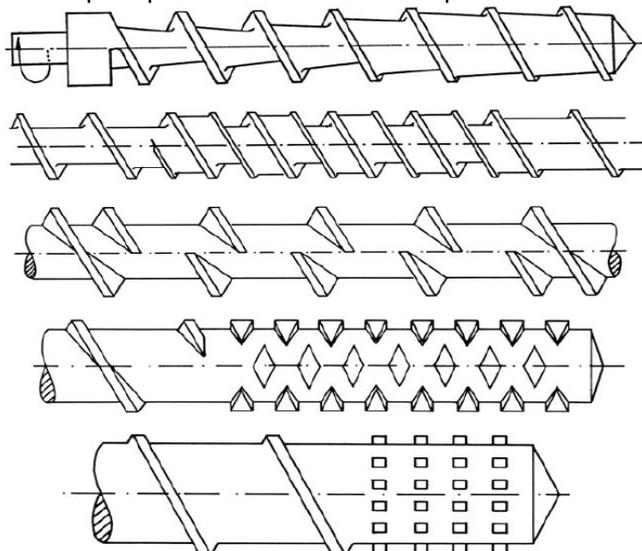
Figura 13 – Extrusora Dupla-Rosca Corrotante.



Fonte: Xanthos, 2010, adaptado pelo autor.

Outras diferenças exigidas são roscas cônicas, com maior número de barreiras ao longo do fuso, alguns exemplos são apresentados na Figura 14, e elevadas taxas de comprimento-diâmetro (L/D) (BOLGAR *et al.*, 2008).

Figura 14 – Tipos de roscas para processamento de termoplásticos e elastômeros termoplásticos.



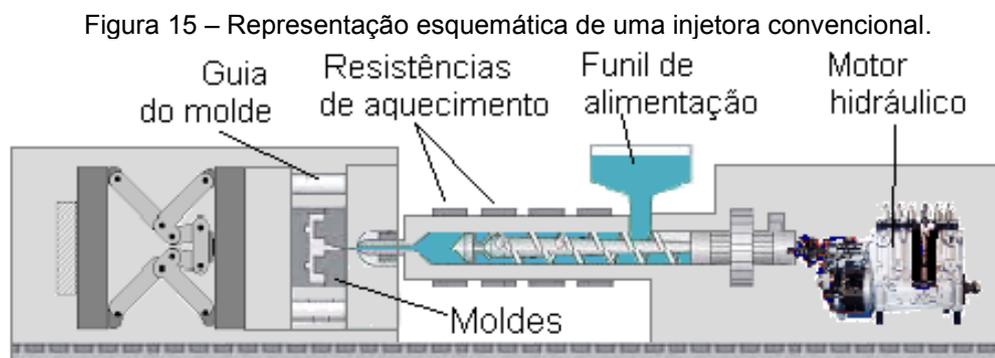
Fonte: Bolgar et al., 2008

3.5.2 Moldagem por Injeção

A moldagem por injeção é hoje uma das ferramentas mais importantes para fabricação de termoplásticos no Brasil e no mundo. Não se consegue pensar hoje em um produto que não possua peças termoplásticas injetadas. As peças moldadas por injeção hoje fazem parte de nosso dia a dia, são exemplos: brinquedos, baldes, cestos, *pallets*, tampas de garrafa, peças de automóveis, eletrônicos, aparelhos médicos, aparelhos domésticos e uma infinidade de materiais (MANRICH, 2013).

A otimização do processo de transformação de um polímero em um produto não se restringe unicamente à produtividade, mas tem a preocupação com a minimização dos defeitos de processamento no produto moldado, possibilitando incrementos econômicos, melhorias dos padrões de qualidade e excelência no produto final (HARADA, 2004; MANRICH, 2013).

A injeção de termoplástico consiste na moldagem de artefatos plásticos, obtidos pela fusão ou plastificação de uma matéria prima, deixando o material em estado plástico (maleável) e com o auxílio de uma rosca, introduz esse material por meio de pressão para dentro da cavidade do molde, na qual essa cavidade vai possuir as formas e geometrias da peça. Durante a etapa de injeção do material no molde, para a massa plastificada chegar até a cavidade, o polímero flui através de canais, passando pela bucha (canal de injeção) e pelos canais de distribuição e/ou alimentação. Na entrada da cavidade, a massa passa pelo ponto de injeção que é uma estreita passagem separando o produto do sistema de alimentação (MANRICH, 2013; TADMOR; GOGOS, 2006). A Figura 15 representa uma injetora convencional muito utilizada na indústria de termoplásticos:



Fonte: Braskem, 2006, adaptado pelo autor.

Para acompanhar a evolução da tecnologia dos materiais e otimização de processos, as máquinas também foram sendo atualizadas. Essa evolução deixou as máquinas injetoras cada vez mais complexas e permitindo acessórios diversos que são destinados a aplicações específicas.

Existem diversos tipos de injetora no mercado que variam seu custo de acordo com o benefício e a tecnologia envolvida. Para se escolher a melhor injetora é necessário saber se o material a ser injetado é compatível com os requisitos do tipo de injetora. Alguns requisitos são: capacidade de injeção, capacidade de plastificação, pressão de injeção, pressão de recalque, pressão de fechamento do molde, peso de moldagem por ciclo e velocidade de injeção (MANRICH, 2013).

3.6 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Os polímeros possuem propriedades químicas e físicas inerentes, no entanto sofrem perdas dessas propriedades com o tempo a qual chamamos de degradação. A degradação pode ocorrer de diversas formas, sendo basicamente dividida em dois grandes grupos: a degradação através de agentes naturais (degradação abiótica) e a degradação causada por microorganismos (degradação biótica).

3.6.1 Degradação Abiótica

Existem diversos agentes naturais que causa perda das propriedades de um polímero. São exemplos o ataque sofrido por intempéries, exposição ao sol, chuva, frio, calor e também àquelas causadas durante o próprio processamento do material.

A degradação do polímero tem por consequência a fragilização do material por micro trincamento (consequente redução da força de impacto e tensão de ruptura); descoloração, perda de brilho e transparência (devido às reações na superfície do polímero e de pigmentos); alterações no peso molecular (geralmente

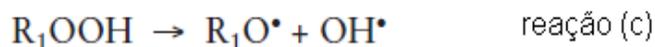
redução) e; resíduos de oxidação e conseqüente redução nas propriedades mecânicas (WRIGHT, 2001; RABELLO; DE PAOLI, 2013).

3.6.1.1 Degradação térmica

A velocidade de uma reação química é normalmente acelerada quando se aumenta a temperatura (BROWN; SOULAGNET, 2000). Inevitavelmente o polímero sofre oxidação em contato com o ar, porém quando adiciona-se temperatura, esta oxidação é potencializada (WRIGHT, 2001).

Wright (2001) salienta que todo polímero possui certa quantidade de radicais livres devido seu histórico de processamento, sendo assim, com a exposição ao oxigênio do ar somado à temperatura se tem a oxidação do polímero como mostra a Figura 16.

Figura 16 – Reação em cadeia de degradação dos polímeros por termo-oxidação.



Fonte: Wright, 2001, adaptado pelo autor.

Os radicais livres (R_1^\bullet) presentes no polímero reagem com o oxigênio do ar (O_2), produzindo peróxidos radicalares ($R_1O_2^\bullet$). Estes peróxidos por sua vez retiram um hidrogênio (R_2H^\bullet) da molécula polimérica adjacente produzindo outro radical (R_2^\bullet), reiniciando o ciclo, juntamente com uma molécula instável de hidroperóxido (R_1OOH) que se transformará em novas moléculas reativas (R_1O^\bullet e OH^\bullet) (WRIGHT, 2001).

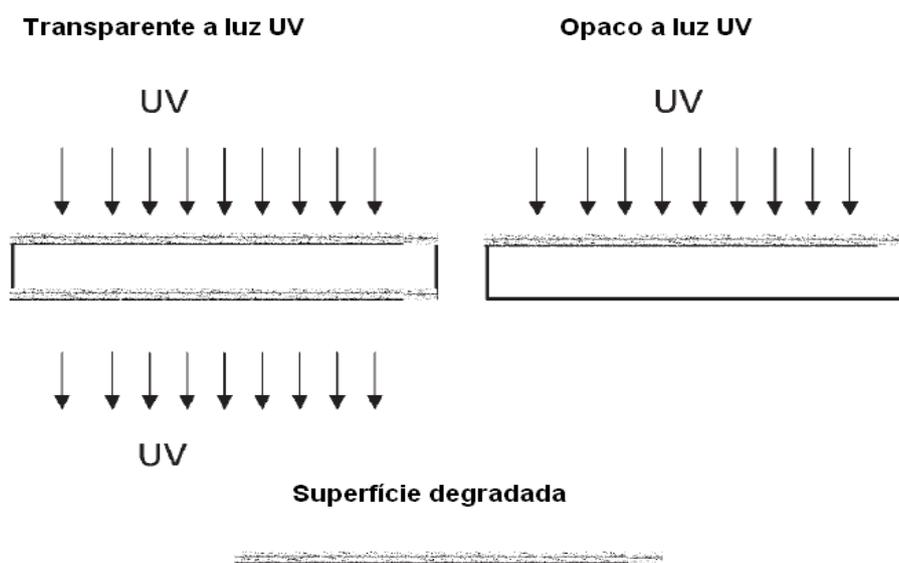
Essa degradação pode ocorrer também durante o processamento, durante a extrusão, injeção e moldagem, causado principalmente pelo tempo de residência excessivo dentro do canhão durante o ciclo de injeção (WRIGHT, 2001).

3.6.1.2 Degradação ultravioleta (UV)

Quando exposto ao sol, os polímeros sofrem degradação por raios ultravioleta (UV), seu mecanismo de ação é similar ao da degradação térmica. Quando exposto ao sol, o polímero sofre oxidação térmica e foto-oxidativa (WRIGHT, 2001; CATTO, 2015).

Essa degradação pode ocorrer na superfície ou próximo à superfície. Alguns compostos permitem e compostos que não permitem a passagem da luz UV (Figura 17). Quando se tem compostos opacos à radiação UV, o que determina a profundidade desta degradação é a profundidade de penetração da luz UV. Já em compostos que são transparentes à radiação UV, o que determinará a profundidade da degradação é a capacidade de difusão do oxigênio (WRIGHT, 2001).

Figura 17 – Degradação da superfície de materiais transparentes e opacos.



Fonte: Wright, 2001, adaptado pelo autor.

Os efeitos mais comuns da degradação por radiação UV são: amarelamento do material, descoloração, superfície quebradiça, enrijecimento superficial, perda de propriedades mecânicas, entre outras (CATTO, 2015; SWALLOWE, 1999).

3.6.1.3 Degradação química

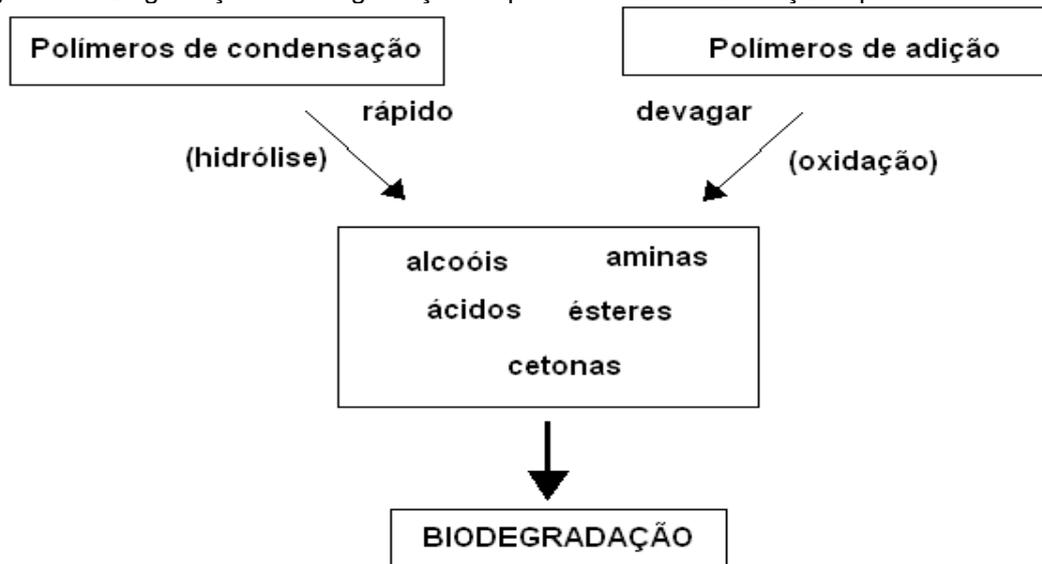
A degradação química pode ser considerada como qualquer ataque químico onde envolve uma reação química irreversível com perda de propriedades. Podem ser a quebra de ligações químicas, hidrólise, oxidação, reticulação ou despolimerização (WRIGHT, 2001; RABELLO; DE PAOLI, 2013; SWALLOWE, 1999).

Toda degradação química começa com a quebra de uma ligação da cadeia principal ou lateral originando dois radicais livres (RABELLO; DE PAOLI, 2013). A continuação da reação de degradação continua de forma semelhante à descrita na Figura 16. Pois é comum os processos de degradação começarem via radicais livres, gerando reações em cadeias (CATTO, 2015).

3.6.1.4 Degradação mecânica

Os materiais quando em uso, sempre estão sujeitos à degradação mecânica em função de uma tensão, compressão ou força de cisalhamento. Macroscopicamente pode não ser possível visualizar a degradação, porém em nível microscópico o dano é causado. Este tipo de degradação pode atuar em sinergia com outros tipos de degradação já visto anteriormente. Apesar de não ser predominante, este tipo de degradação pode ativar ou acelerar o processo biodegradativo, como é esquematizado na Figura 18 (CATTO, 2015; SWIFT; BACIU; CHIELLINI, 2009; SHAH *et al.*, 2008).

Figura 18 – Degradação e biodegradação de polímeros de condensação e polímeros de adição.



Fonte: Swift; Baciu; Chiellini, 2009, adaptado pelo autor.

3.6.2 Degradação Biótica

Quando fala-se de degradação por microorganismos, tem-se diversos tipos de ataques com mecanismos diferentes, sendo causados principalmente por bactérias, fungos e algas.

As bactérias degradam o plástico utilizando como fonte de alimento os próprios elementos da molécula. Causam mau cheiro, *pitting* e coloração na superfície. Algumas destas principais bactérias são a *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e a *Escherichia coli* (*E. coli*). Já os fungos podem ser mofos que podem crescer dentro dos plásticos reduzindo a força estrutural e outras propriedades físicas e produzir toxinas, e as leveduras causam manchas e mau cheiro. As algas não usam o polímero com nutriente, por isso não causam dano diretamente, porém elas retêm água na superfície do material facilitando a proliferação dos fungos (NICHOLS, 2004).

Alguns ambientes são favoráveis a esse crescimento microbiano, a Tabela 4 resume algumas condições que auxiliam na proliferação de bactérias, fungos e algas.

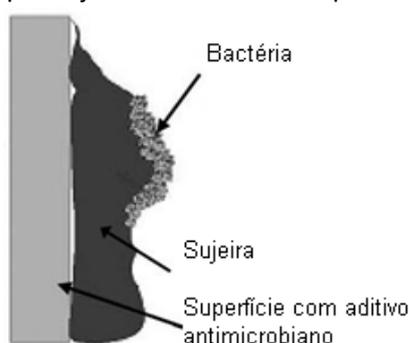
Tabela 4 – Requisitos para o crescimento de bactérias, fungos e algas.

Requisito	Bactéria	Fungos	Algas
Luz	Não	Não	Sim
pH ideal	Levemente alcalino	Levemente alcalino	Neutro
Temp. ideal (°C)	25-40	20-35	15-30
Nutrientes	Fontes de C, H, N	Fontes de C, H, N	CO ₂
Elementos vestigiais	Sim	Sim	Sim
Oxigênio	O ₂ ou inorgânicos (ex.: SO ₄ , NO ₃)	O ₂	O ₂
Água	Líquido ou vapor	Líquido ou vapor	Líquido ou vapor

Fonte: Nichols (2002).

Uma alternativa para evitar a proliferação de microorganismos em polímeros é o uso de aditivos antimicrobianos na formulação do material (NICHOLS, 2002). É importante ressaltar que para o aditivo fazer efeito é necessário que não haja sujeira na superfície do polímero, pois a sujeira pode formar uma barreira impedindo que o aditivo entre em contato com o microorganismo (NICHOLS, 2004). A Figura 19 mostra um esquema ilustrativo dessa barreira formada pela sujeira entre as bactérias e o polímero aditivado com agente antimicrobiano.

Figura 19 – Barreira causada por sujeira entre bactéria e polímero com aditivo antimicrobiano.



Fonte: Nichols, 2004, adaptado pelo autor.

3.7 ADITIVOS

Além do óleo plastificante, outros aditivos são devem ser adicionados em compostos termoplásticos.

Os polímeros possuem características e propriedades próprias, também pode-se combinar os polímeros formando blends para combinar essas propriedades. Alguns polímeros são miscíveis entre si, porém outros necessitam de um agente compatibilizante, geralmente para isso são usados polímeros de baixo peso molecular (BOLGAR *et al.*, 2008).

Para reforçar determinadas propriedades nos polímeros são utilizados aditivos, que podem ser de origem orgânica ou inorgânica (BOLGAR *et al.*, 2008).

Os aditivos inorgânicos melhoram as propriedades de resistência mecânica através de uma rede de pontos que fixam as cadeias do polímero. Sob tensão, esses pontos impedem o deslizamento das macromoléculas resultando em uma maior resistência física. Esses aditivos, por serem insolúveis no polímero, podem ajudar no controle de cristalização em polímeros semi-cristalinos (BOLGAR *et al.*, 2008).

Podem também ocorrer problemas com os aditivos, por serem de baixo peso molecular e insolúveis no polímero, ocorrendo durante o uso uma migração desses aditivos para superfície. Esta migração varia de acordo com diversos fatores: tipo de polímero, solubilidade polímero-aditivo, ambiente de aplicação, tempo de contato, temperatura e composição da mistura (adição de óleo pode acelerar a migração). Por esse motivo deve-se levar em consideração a toxicidade do aditivo (RABELLO, 2000).

Outro ponto negativo dos aditivos é o fato de serem causadores de ataque microbiano em polímeros, principalmente os plastificantes, lubrificantes e espessantes (MURPHY, 2001).

3.7.1 Antioxidantes

Como destacado, os polímeros podem sofrer diversos tipos de ataque oxidativo, por isso é indispensável a presença de antioxidantes no composto polimérico. Os antioxidantes possuem a função de prevenir a degradação oxidativa, evitar a degradação térmica durante o processamento e também aumentar a vida de

prateleira dos produtos finais (BOLGAR *et al.*, 2008; RABELLO, 2000; MURPHY, 2001).

Os antioxidantes são divididos em primários e secundários e possuem funções distintas. Os antioxidantes primários interrompem o ciclo de propagação de radicais livres $R_1\bullet$ e $RO_2\bullet$ através da inserção de reações de terminação, sua função é proteger o produto final durante sua vida útil. Já os antioxidantes secundários protegem o polímero durante o processamento destruindo hidroperóxidos (R_1OOH), que são iniciadores da oxidação (MURPHY, 2001; RABELLO, 2000; KATTAS; GASTROK; LEVIN, 2000).

3.7.2 Antimicrobianos

Em função da busca por qualidade de saúde, cresce cada vez mais a procura por materiais poliméricos com propriedades antimicrobianas (SILVESTRE *et al.*, 2013). Apesar dos aditivos em geral serem causadores de ataque microbiano, como citado por Murphy (2001), existe uma classe de aditivos especializados em combater esta ação, os aditivos antimicrobianos. São adicionados aos polímeros quando se deseja evitar o crescimento microbiano, onde as condições de uso são propícias para tal. O aditivo age matando ou evitando o crescimento desses microorganismos no polímero (NICHOLS, 2004; APPENDINI; HOTCHKISS, 2002; MUÑOZ-BONILLA; FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2012; FINK, 2009).

Uma diversidade de aditivos antimicrobianos já foram testados em polímeros destinados a embalagens, tais como íons de prata (ARORA *et al.*, 2008; KONG; JANG, 2008), zeólitas de prata (INOUE; HAMASHIMA, 2012), triclozan (JONES *et al.*, 2000; THOMÉ *et al.*, 2012), óxidos de zinco (SILVESTRE *et al.*, 2013; NAWAZ *et al.*, 2011; PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008), íons de sódio, enzimas, dióxido de carbono, entre outros (APPENDINI; HOTCHKISS, 2002).

Polímeros com propriedades antimicrobianas também são aplicadas em diversos outros setores tais como itens hospitalares, colchões de poliuretano (DAGOSTIN *et al.*, 2010), cateteres de silicone (CHALOUPKA; YOGESHKUMAR.;

SEIFALIAN, 2010), luvas médicas (AALTO-KORTE *et al.*, 2007; JONES, 2008), filmes (SÁNCHEZ-VALDES *et al.*, 2009), enxertos ósseos (ALT *et al.*, 2004), tubos de poli-cloreto de vinil (PVC) (COULTHWAITTE *et al.*, 2005), forros para piscinas, estojo para lentes de contato (JONES, 2008), teclados de computador (D'ANTONIO *et al.*, 2013), materiais de escritório, maçanetas de portas, utensílios domésticos (MARKARIAN, 2009), entre outros.

Para escolher o biocida a ser aplicado não é tão simples, porém como base inicial pode ser comparado a concentração inibitória mínima (MIC) entre os diversos aditivos antimicrobianos. A Tabela 5 apresenta a MIC de alguns biocidas para diversos microorganismos. Essa informação não pode ser usada como definitiva, pois este não é o único critério para escolha do biocida, pois deve-se levar em conta outros fatores como o processamento, migração, lixiviação, exposição aos raios UV, temperatura ambiente entre outros fatores (NICHOLS, 2004).

Tabela 5 – Valores de concentração inibitória mínima de alguns biocidas em ppm.

x	Microorganismo									
	<i>Alternaria alternata</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Trichoderma viride</i>	<i>Aureobasidium</i>	<i>Chaetomium</i>	<i>Cladosporium</i>	<i>Sclerophoma</i>	<i>Penicillium glaucum</i>	<i>Pseudomonas</i>	<i>Staphylococcus</i>
Ativo biocida										
OBPA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
OIT	1,5	5	-	0,5	10	-	-	2,5	500	10
DCOIT	10	5	100	50	5	5	100	15	13	5
BBIT	2	31	32	4	0,5	0,5	-	5	500	2
IPBC	2	2	100	1	5	2	1	1	-	200
Piritionato de Zinco	7,5	100	50	15	20	5	5	50	400	<10
Triclosan	-	-	-	-	-	-	-	-	>100	0,01
Íons de prata	-	0,003	-	-	-	-	-	-	0,008	0,008

OBPA: 10,10 Oxybisphenoxarsine; OIT: N-Octyl-isothiazolinone; DCOIT: Dichloro-n-octyl-isothiazolinone; BBIT: Butyl-benzisothiazolinone; IPBC: Iodo-propylbutyl carbamate

Fonte: Nichols (2004).

Os plastificantes deixam os polímeros mais propícios ao ataque microbiano, por isso, formulações que levam grande quantidade de óleo plastificante recebem adição de aditivos antimicrobianos, sendo o PVC o mais comum de todos (NICHOLS, 2004; COULTHWAITTE *et al.*, 2005; MURPHY, 2001).

Os aditivos orgânicos são alvo de críticas, pois estas substâncias são nocivas aos seres humanos e ao meio-ambiente. Contudo, os biocidas inorgânicos estão ganhando mais atenção com o tempo (EREM; OZCAN; SKRIFVARS, 2013).

3.7.2.1 Mecanismo de ação biocida

Na grande maioria, as bactérias possuem sua membrana celular com carga negativa, já os biocidas em sua maioria possuem natureza elétrica positiva. Polímeros com grupos funcionais catiônicos possuem ação biocida inerente (MUÑOZ-BONILLA; FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2012; GRIESSER *et al.*, 2012). Mas o potencial biocida depende ainda de outros fatores como peso molecular, comprimento entre os sítios ativos, equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico e a natureza dos íons (KENAWY; WORLEY; BROUGHTON, 2007).

A ação biocida dos aditivos acontece em diversas etapas, são elas: a adsorção sobre a superfície das células bacterianas; a difusão através da parede celular; adsorção na membrana citoplasmática; ruptura da membrana citoplasmática; vazamento dos componentes citoplasmáticos; e morte da célula (KENAWY; WORLEY; BROUGHTON, 2007; JONES, 2008).

Quimicamente, os biocidas podem agir de diferentes formas simultaneamente: produção de substâncias oxidativas, dissolução e liberação de íons tóxicos, distúrbio de elétrons no transporte iônico da membrana celular, dano oxidativo através de catálise, peroxidação lipídica e propriedades tensoativas (ELSAESSER; HOWARD, 2012).

Compostos orgânicos protegem na superfície do polímero, pois migram constantemente para superfície formando um gradiente de concentração. Possuem

limitação para o uso de materiais que entram em contato com o alimento. Em altas temperaturas, durante o processamento, os antimicrobianos orgânicos sofrem decomposição. O único antimicrobiano que resiste ao rigoroso processamento de termoplásticos é o OBPA, apesar de eficiente e possuir baixo custo, existem preocupações quando a sua toxicidade ao longo do tempo já que possui arsênico em sua molécula (JONES, 2009; JONES, 2008).

Compostos inorgânicos tem ação antimicrobiana como íons ativos, estes, uma vez incorporados ao polímero, permanecem no polímero. O íon mais utilizado como biocida são os íons de prata, outros incluem cobre e zinco. Os íons de prata agem de diversas maneiras, impedindo o transporte de moléculas para dentro e para fora da célula e desativando enzimas funcionais para o metabolismo. São mais estáveis a altas temperaturas permitindo a utilização em um número maior de polímeros. Outra forma de obter-se estes íons são os de escala nanométrica, porém caem em descrédito pela toxicidade não quantificada, descoloração acelerada e complexidade de processamento (JONES, 2009; JONES, 2008).

As vantagens dos biocidas inorgânicos em relação aos orgânicos são a sua maior durabilidade, menos tóxico, mais seletivo e melhor resistência ao calor (NAWAZ *et al.*, 2011). Em se tratando de termoplásticos, esta última é fundamental para resistir ao processamento.

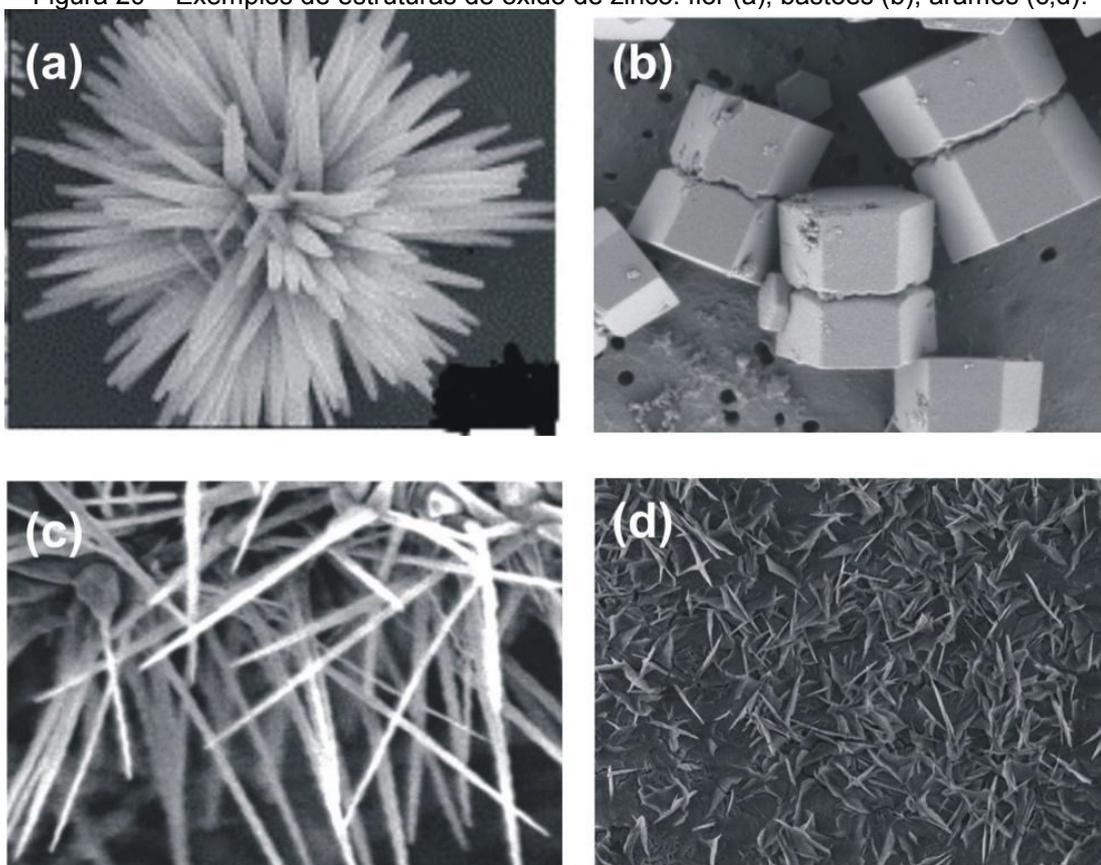
3.7.2.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é uma substância multifuncional, pois possui características químicas e físicas únicas, como por exemplo, alta estabilidade química, grande faixa de absorção de radiação e fotoestabilidade. Em ciência dos materiais, está classificado como um material semicondutor do grupo II-IV, entre iônico e semicondutor covalente. Sua baixa toxicidade e alta biocompatibilidade e biodegradabilidade tornam o óxido de zinco um material de grande interesse para medicina e ecologia (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; SUN; YANK, 2012; MORKOC; ÖZGÜR, 2009).

O ZnO de escala nanométrica se apresenta de diversas formas como: nanobastões, agulhas, hélices, anéis, arames, fitas, tubos, *nanopellets*, flor, flocos de neve, entre outros. A Figura 20 apresenta alguns exemplos de estruturas nanométricas (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; SUN; YANK, 2012).

O óxido de zinco possui aplicações diversas, borrachas em geral como ativador de vulcanização (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007); indústria farmacêutica em cremes, pós e filtro solar (LI *et al.*, 2009); indústria têxtil (RAJENDRAN *et al.*, 2010); pigmentos (LI *et al.*, 2009); indústria eletrônica (ALIAS; MOHAMAD, 2014); e tecnológica como condutores, sensores, células solares entre outros (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014). Atualmente, o óxido de zinco vem sendo amplamente estudado por sua ação antimicrobiana (ALTAN; YILDIRIM, 2012; TANKHIWALE; BAJPAI, 2011; ZHANG *et al.*, 2007; SONTAKKE *et al.*, 2012; SILVESTRE *et al.*, 2013; PEREYRA *et al.*, 2014).

Figura 20 – Exemplos de estruturas de óxido de zinco: flor (a), bastões (b); arames (c,d).



Fonte: Kolodziejczak-Radzimska; Jesionowski, 2014.

Uma hipótese é de que a ação biocida do ZnO ocorre em pH entre 7 e 8 (YAMAMOTO *et al.*, 1998), normalmente quando há presença de água (YAMAMOTO, 2001), formando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em contato com a superfície da partícula (SAWAI *et al.*, 1998), mas não está claro que a atividade antimicrobiana provém desta alteração na superfície. Porém espera-se que há influência devido ao tamanho da partícula de ZnO (YAMAMOTO, 2001).

Óxidos de zinco possuem características biocidas tanto em escala micro como em escala nano, porém diversos estudos apontam maior eficiência dos compostos nanométricos por possuir uma maior área de superfície interagindo com as paredes celulares dos microorganismos (RAMANI; PONNUSAMY; MUTHAMIZHCHELVAN, 2013; HONG *et al.*, 2002; MARQUIS; GUILLAUME; CHIVAS-JOLY, 2011). Padmavathy e Vijayaraghavan (2008) confirmaram a relevância do tamanho da partícula na ação antimicrobiana estudando dois processos de obtenção de nanopartículas de zinco, a partir de nitrato de zinco e de acetato de zinco.

De maneira geral em compostos poliméricos, a principal vantagem dos nanocompostos em relação aos microcompostos é que se pode obter a mesma melhoria das propriedades com uma quantidade significativamente menor de carga. Mas essa melhoria está diretamente ligada à dispersão das nanocargas na matriz polimérica (LIBERMAN, 2013).

Sabe-se que as diferentes estruturas nanométricas dos compostos também influenciam na eficiência do agente antimicrobiano (SARKAR *et al.*, 2014), porém a influência da estrutura das nanopartículas na atividade biocida já não se estuda tanto quanto seu tamanho (RAMANI; PONNUSAMY; MUTHAMIZHCHELVAN, 2013):

Em estudo, Altan e Yildirim (2012) trataram a superfície de partículas nanométricas de ZnO com silano, ácido esteárico e SEBS grafiteado com anidrido maleico (SEBS-g-MA). Foi adicionado em matriz de polipropileno em extrusora dupla rosca nas frações de 1%, 3% e 5%. Como resultado obteve-se melhora na tensão de ruptura em relação ao PP puro, sendo as frações de 5% com maior reforço,

principalmente o ZnO tratado com ácido esteárico. Compostos com ZnO/ácido esteárico e ZnO/silano apresentaram melhor ação antimicrobiana que compostos com ZnO/SEBS-g-MA. Os compostos com 5% de aditivo apresentaram uma pior ação antimicrobiana em relação aos demais.

Ramani e colegas (2013) também constataram que maiores concentrações deste aditivo formaram maior zona de inibição de bactérias. Em seu estudo, também confirmaram que partículas de menor tamanho de ZnO são mais eficientes.

Apesar da melhor eficiência dos nanomateriais em relação aos materiais micrométricos, estudos toxicológicos mostraram que materiais nanométricos atingem não somente microorganismos, mas também células humanas (ASHARANI *et al.*, 2009; PANYALA; PEÑA-MÉNDEZ; HAVEL, 2008) causando graves problemas para os pulmões (BRAYNER *et al.*, 2006), o fígado e outros órgãos (HUANG *et al.*, 2008).

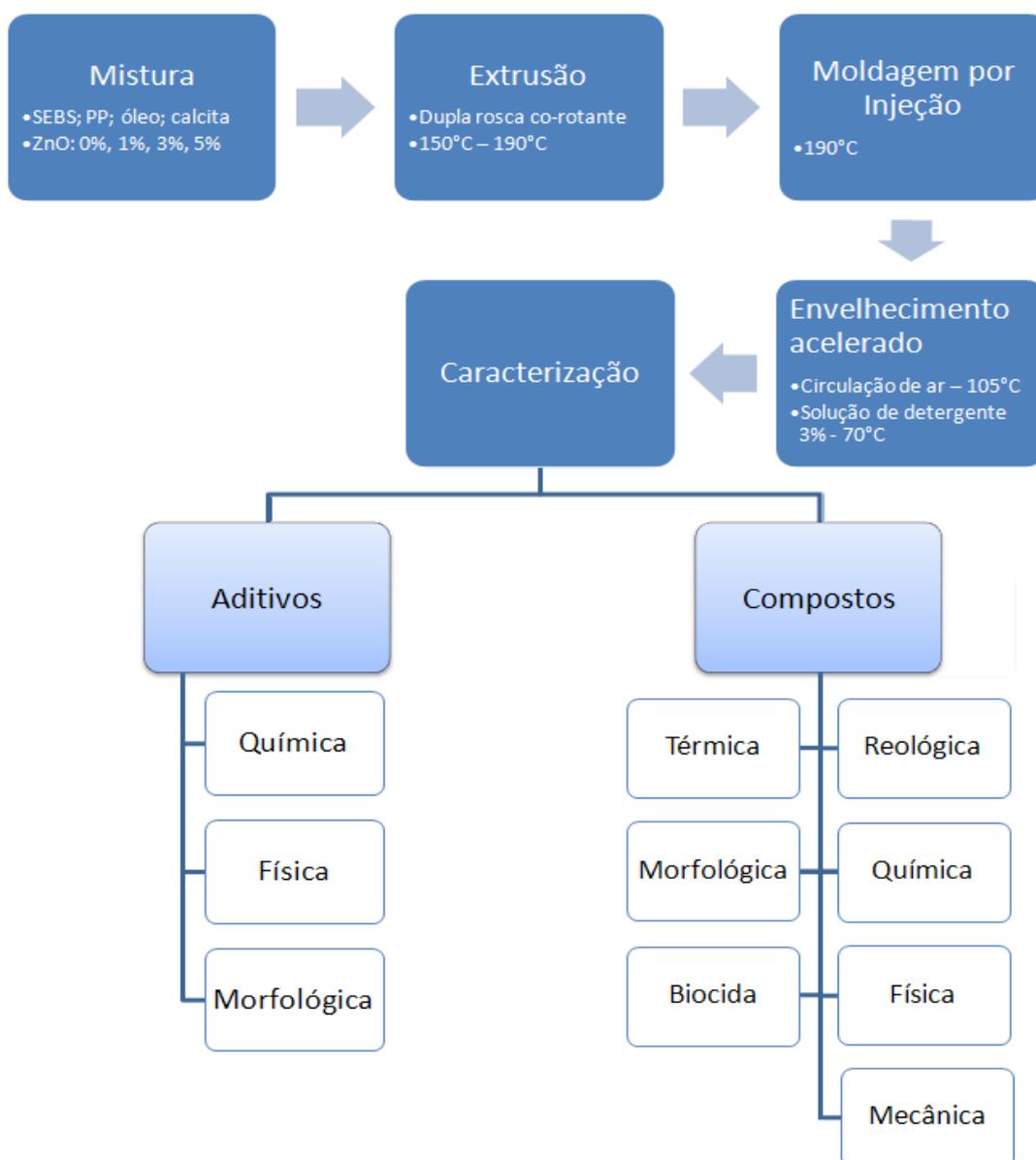
Pasquet *et al.* (2014) realizou um estudo com óxido de zinco farmacêutico comercial e também constatou a importância do tamanho dos cristais e sua concentração na eficácia como aditivo antimicrobiano.

Outros autores também afirmam que o tamanho da partícula de ZnO influencia na atividade antibacteriana (YAMAMOTO, 2001; APPLEROT *et al.*, 2009; JIANG; MASHAYEKHI; XING, 2009). No entanto, o estudo de AMORNPITOKSUK *et al.*, 2011 afirma que o tamanho da partícula não influencia tanto na eficácia do ZnO como antibacteriano.

4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Serão relacionados os materiais utilizados para produção dos compostos, bem como a forma de produção e breve descrição dos ensaios de caracterização realizados.

Figura 21 - Fluxograma da etapa experimental.



4.1 MATERIAIS

Para realização deste trabalho, foi preparado um composto “Branco” a base de SEBS, PP, carbonato de cálcio e óleo plastificante. Para sigilo de formulação, por

solicitação da empresa onde foram desenvolvidos os compostos, não será revelado os teores e fornecedores dos componentes deste composto. Os teores de aditivos antimicrobianos foram definidos em função da massa total de cada composição.

4.1.1 Óxido de Zinco USP (ZnO-Pe)

Fabricante: Perrin S.A.

Identificação do fabricante: Óxido de zinco USP

Massa molar: 81,4 g/mol;

Ponto de fusão: 1975°C;

Densidade teórica: 5,6 g/cm³;

4.1.2 Óxido de Zinco WR (ZnO-WR)

Fabricante: WR Cerâmica

Identificação do fabricante: Óxido de zinco MD 1906

Massa molar: 81,4 g/mol;

Ponto de fusão: 1975°C;

Densidade teórica: 5,6 g/cm³.

Nota: Os dados foram retirados das fichas técnicas dos fabricantes.

4.2 COMPOSIÇÕES

Para os testes de avaliação da influência do antimicrobiano na composição foram desenvolvidas sete composições com diversos teores dos aditivos em estudo. Foram elaboradas três composições contendo ZnO de cada fabricante e uma sem aditivo, como demonstrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Teores de aditivos antimicrobianos nas composições para avaliação da influência do teor e do tipo de aditivo antimicrobiano nos compostos.

Composto	ZnO-Pe	ZnO-WR
Branco	0%	0%
C-Pe1	1%	0%
C-Pe3	3%	0%
C-Pe5	5%	0%
C-WR1	0%	1%
C-WR3	0%	3%
C-WR5	0%	5%

4.3 PROCESSAMENTO

O processamento dos compostos foi realizado na empresa Softer Brasil Compostos Termoplásticos Ltda. situado em Campo Bom – RS. Foi realizado em duas etapas: na primeira etapa realizou-se a mistura dos materiais; na segunda etapa realizou-se a preparação dos corpos de prova.

4.3.1 Mistura dos compostos

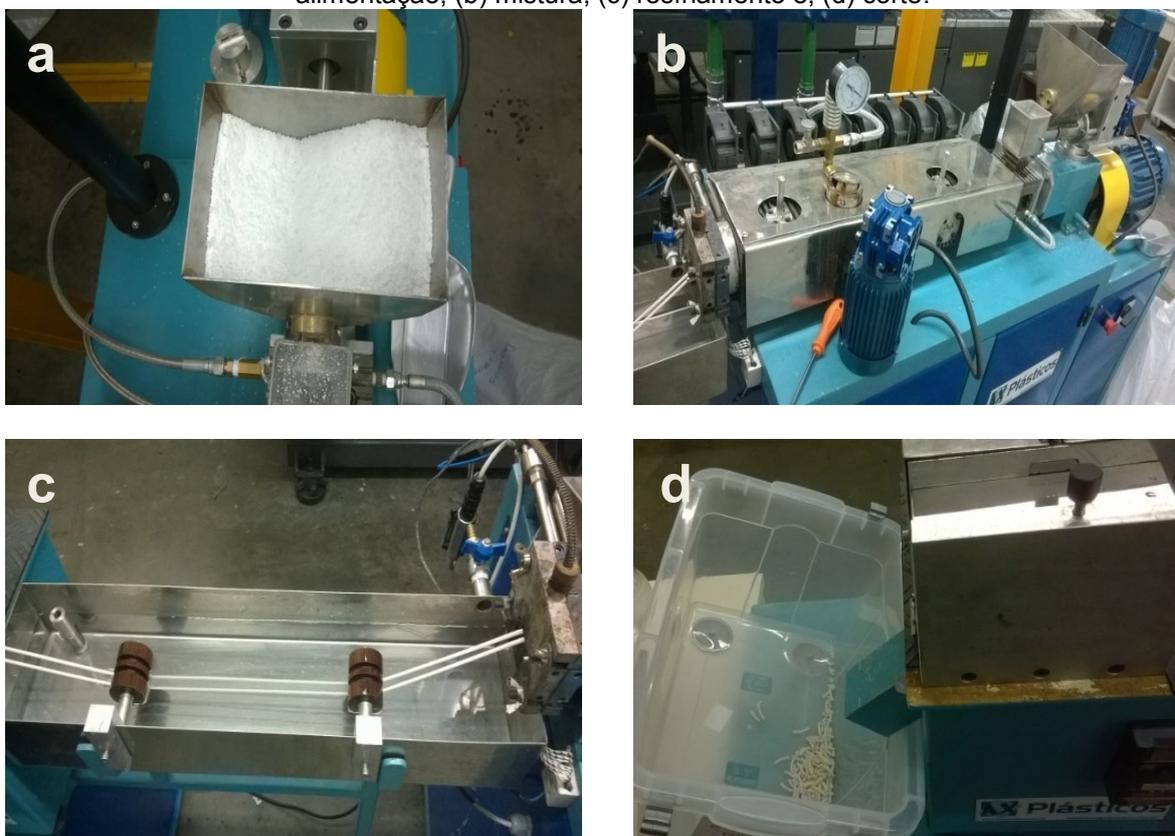
As composições foram processadas na empresa Softer Brasil Compostos Termoplásticos Ltda. em uma extrusora de laboratório, dupla rosca, co-rotante, marca Ax Plásticos (modelo AX16-DR) com L/D = 40, diâmetro = 16 mm. No processamento, foram seguidas as condições listadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições de Processamento.

Condições de Processamento								
Rotação (rpm)			Pressão média (bar)					
226			32					
Temperaturas médias das Zonas da Extrusora (°C)								
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Cabeçote
97,6	147,5	168,8	178,4	187,2	186,8	180,4	180,6	191,4

Foram produzidos 3 kg de cada composto. As composições testes foram pesadas e misturadas em duas etapas. Na primeira etapa o SEBS e o óleo plastificante foram misturados, em misturador tipo betoneira, com uma antecedência de 48 h de modo a assegurar a melhor interação entre o óleo plastificante e a fase etileno-butileno do copolímero, facilitando o processamento (DALE JR. *et al.*, 2009). Na segunda etapa após pesar todos materiais, foram misturados manualmente em recipiente apropriado mexendo constantemente por 1 minuto. A mistura foi deixada em estufa a 90 °C por no mínimo 2 h para eliminação de possível umidade (MARGOLIS, 1999). Posteriormente a mistura foi levada ao alimentador da extrusora dupla rosca e processada nas condições estabelecidas na Tabela 7. A extrusora possui sistema de degasagem para a retirada de voláteis e o material extrusado foi granulado em um sistema de corte tipo navalha. A representação desta etapa está representada na Figura 22.

Figura 22 – Etapas do processo de produção dos compostos termoplásticos em extrusora: (a) alimentação; (b) mistura; (c) resfriamento e; (d) corte.



4.3.2 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados pelo processo de moldagem por injeção, em injetora da marca Haitian, modelo PL 860/260 rosca “B”. A temperatura de injeção adotada foi de 190 °C e a pressão de 17 bar.

A Figura 23 mostra as placas moldadas nas dimensões de 130 x 130 x 2 mm e 150 x 50 x 6 mm, adequadas para cortar os corpos de prova de acordo com os ensaios a serem realizados.

Após a injeção, as placas dos compostos foram climatizadas em ambiente de laboratório a 23°C, por no mínimo 72 h antes da realização dos ensaios de caracterização. Os corpos de prova foram cortados com navalhas de corte nas dimensões requeridas para cada ensaio.

Figura 23 – Placas de prova moldadas por injeção.



4.4 CARACTERIZAÇÃO

Com o objetivo de conhecer as características dos aditivos em estudo e as composições produzidas, realizou-se diversas caracterizações dos mesmos.

Para avaliar o comportamento do material a longo prazo, realizou-se o ensaio de envelhecimento. É possível ser realizado o envelhecimento ambiental que é demorado e de alto custo ou então o envelhecimento acelerado em equipamentos que simulam o intemperismo. Este último não fornece resultados sobre a durabilidade absoluta do material, mas são excelentes para comparações entre formulações diferentes (MARCO-AURELIO, 2008). Foram realizados dois métodos de envelhecimento, em estufa com circulação de ar (Figura 24a) e em estufa imerso em solução de limpeza (Figura 24b).

Figura 24 - Envelhecimento dos corpos de prova em estufa a) com circulação de ar e b) imerso em solução de limpeza.



As amostras foram submetidas a aquecimento em estufa com circulação de ar, a 105 °C, essa temperatura simula um envelhecimento acelerado sem alterar as características inerentes dos compostos, durante sete dias (168 h). Após esse tempo as amostras foram condicionadas à temperatura ambiente por 48 h, antes da realização de testes de tração, conforme ASTM D 573 – 04 (2010). A alteração dos valores da propriedade mensurada após o envelhecimento foi expressa em porcentagem segundo a Equação (1):

$$P = \frac{E - O}{O} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

P= porcentagem de mudança de propriedade;

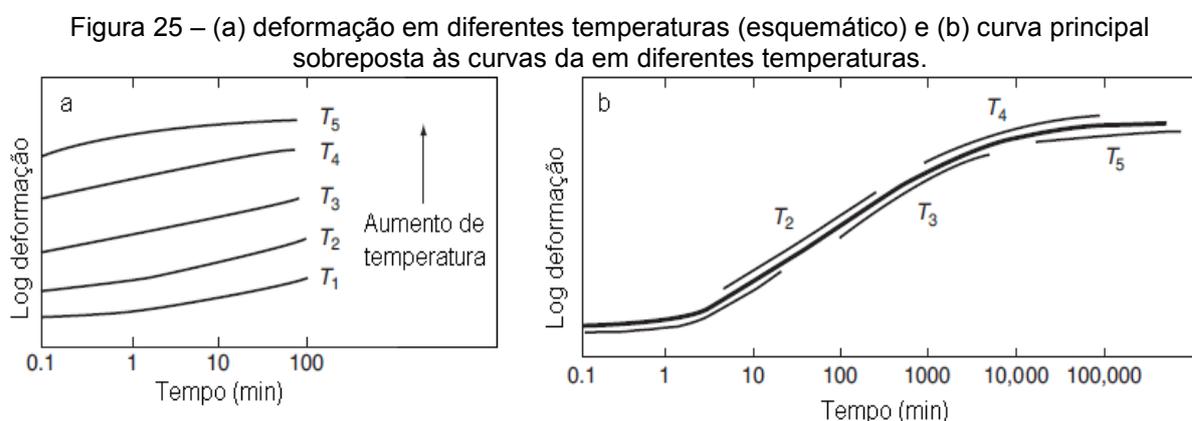
O= valor original da propriedade;

E= valor após envelhecimento da propriedade.

Com o intuito de simular as propriedades dos compostos após uso em locais específicos, foram realizadas também ensaios de envelhecimento baseados na norma ASTM D 471 – 12a, onde o líquido de imersão utilizado foi uma solução de limpeza (3% de detergente de louça neutro em água) à 70°C durante 7 dias (168 h, indicado na norma).

Existe uma relação entre a taxa de reação de mecanismos de degradação e a temperatura. Expondo corpos de prova a temperaturas mais elevadas, pode-se mensurar as mudanças de propriedades causados pelos mecanismos de degradação em temperaturas menores com tempos de exposição mais longos (BROWN; SOULAGNET, 2000).

É possível fazer uma correlação entre tempo e temperatura onde no comportamento visco-elástico dos polímeros semelhantes em diferentes temperaturas há uma mudança apenas na escala de tempo (WARD, 2013). Ward, ainda mostra experimentalmente como é possível realizar essa correlação como apresentado na Figura 25:



Fonte: WARD, 2013, adaptado pelo autor.

4.4.1 Caracterização dos aditivos

Os aditivos ZnO-Pe e ZnO-WR foram analisados quanto a sua distribuição granulométrica e características morfológicas.

4.4.1.1 Difração de Raio-X

Na análise de difração de raio-X (DRX), as amostras de ZnO foram analisadas em forma de pó. A coleta do difratograma foi realizada em difratômetro de raios X marca Philips, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador curvado de grafite e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. O intervalo de ângulos analisados para as amostras foi de 30 a 75° (2 θ) com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1/2°, fenda programável de recebimento de 0,2 mm e máscara de 15 mm. O passo utilizado foi de 0,015 °/10s e a radiação de Cu K α (1,54184 Å). O software usado para o Refinamento Estrutural (Método Rietveld) foi o MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2015).

4.4.1.2 Análise Granulométrica

A distribuição de tamanho das partículas de óxido de zinco foi determinada utilizando a técnica de difração a laser. As partículas são detectadas por um feixe de laser incidente que incidem em um fluido em movimento onde as partículas são dispersas, causando uma descontinuidade no fluxo. O tamanho e a distribuição das partículas são determinados através da intensidade e do ângulo da luz espalhada que são detectados e convertidos em um sinal. O equipamento utilizado foi um analisador de tamanho de partículas CILAS 1180, com varredura de 0,04 μm a 2500 μm .

4.4.1.3 Análise da área superficial e porosidade pelo método BJH

A análise de área superficial e microporosidade das partículas de óxido de zinco foram determinadas pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) e o

equipamento utilizado da marca Quantachrome Instruments (Nova Station A). As isotermas de adsorção e desorção de azoto foram medidas a 77 K, antes da adsorção, a amostra foi desgaseificada a 300 °C durante 0,4 h.

4.4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Análise química por energia dispersiva (EDS)

Os aditivos a base de zinco foram analisados por um microscópio Jeol JSM 6010LA operando a 15 kV, sendo que a superfície foi anteriormente metalizada com ouro. Já os compostos foram analisados por um microscópio Jeol JSM 6060 operando a 10 kV, sendo que a superfície do composto analisada foi previamente metalizada com ouro.

Os aditivos e os compostos também foram analisados por energia dispersiva para verificar a composição química da amostra.

4.4.2 Caracterização dos compostos

Os compostos foram avaliados por análise reológica, física, mecânica, térmica, morfológica, química e microbiológica.

4.4.2.1 Índice de fluidez (MFI)

Os ensaios de determinação do índice de fluidez foram realizados nos compostos picotados proveniente das placas moldadas por injeção, o ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 1238 – 13 (Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer), em um plastômetro marca DINISCO, modelo LMI 4000. As condições de ensaio foram: massa inicial de 4 gramas, peso aplicado 5 kg, temperatura de ensaio de 200°C e o diâmetro do capilar de $2,095 \pm 0,005$ mm. Os resultados obtidos são a média de três ensaios individuais em cada amostra calculados pela Equação (2).

$$MFI = \frac{m}{t} \times 600 \quad (2)$$

Onde:

m = massa fluida pelo capilar;

t = é o tempo de coleta da massa fluida.

4.4.2.2 Deformação permanente à compressão (DPC)

O ensaio de DPC tem por objetivo avaliar a capacidade de reter suas propriedades elásticas após longos períodos de esforços de compressão (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007). Os ensaios de DPC foram realizados nos compostos baseado na norma ASTM D 395-14 método B que consiste em submeter um corpo de prova padrão a uma deflexão constante. Foram cortados três corpos de prova de cada composto, com medidas de aproximadamente 13 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Os corpos de prova foram submetidos a uma compressão de aproximadamente 25% de sua espessura original, posicionada por espaçadores, e deixou-se em aquecimento com ventilação constante à 70 °C durante 22h. Após retirada a compressão, deixou-se os corpos de prova a temperatura ambiente durante 30 min e mediu-se as espessuras. A deformação permanente é calculada conforme a Equação (3) e é expressa em porcentagem.

$$D = \frac{t_o - t_i}{(t_o - t_e)} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

D = deformação permanente, expressa em porcentagem em relação à espessura inicial;

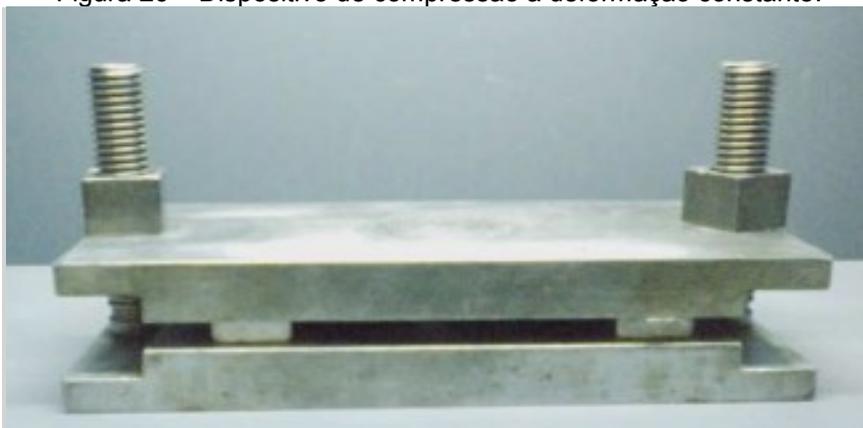
t_o = espessura inicial;

t_i = espessura após compressão;

t_e = espessura dos espaçadores.

Os ensaios de deformação permanente por compressão foram realizados conforme norma ASTM D 395 - 14, corpo de prova tipo B. O dispositivo de compressão, a deformação constante, está mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Dispositivo de compressão à deformação constante.



Os corpos de prova foram cortados da placa de prova na espessura de 6 mm. As condições de ensaio foram: 22 h de compressão a temperatura de 70°C. Cada resultado é a média dos valores obtidos em três corpos de prova ensaiados de cada amostra.

4.4.2.3 Variação de massa após envelhecimento

Os compostos após envelhecimento foram avaliados quanto à alteração da massa de acordo com a norma ASTM D 471 – 12a. Utilizou-se uma balança analítica da marca Shimadzu (modelo AUY220) com precisão de 0,1 mg para realizar a medição das massas antes e após o envelhecimento com circulação de ar e em líquido. A mudança de massa foi expressa em porcentagem de acordo com a Equação (4):

$$\text{Variação (\%)} = \frac{a - b}{b} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

a = massa do corpo de prova após envelhecimento;

b = massa do corpo de prova antes do envelhecimento.

4.4.2.4 Ensaio de cor

As cores dos compostos elaborados com os diferentes aditivos antimicrobianos foram analisadas com um colorímetro portátil da marca BYK (modelo Spectro-Guide), sendo adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. As cores foram definidas pela luminosidade (L^*), sendo a variação entre os valores numéricos de 0 (preto) a 100 (branco); coordenada a^* sendo a variação do verde ($-a^*$) para o vermelho ($+a^*$); coordenada b^* variando de azul ($-a^*$) para amarelo ($+b^*$); e a diferença de cor calculada entre o padrão branco do equipamento e a amostra analisada (ΔE) (KHAN *et al.*, 2009). Os resultados apresentados são a média de cinco medidas.

4.4.2.5 Densidade

A densidade, ou massa específica, é a massa por unidade de volume, cuja unidade de medida é g/cm^3 (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007).

A densidade dos compostos foi ensaiada em corpos de prova injetados. Os ensaios de densidade foram realizados segundo a norma ASTM D 792 - 13, denominada método hidrostático, usando água destilada como líquido de ensaio, sendo a densidade calculada pela Equação (5):

$$D^{23^{\circ}\text{C}} = \frac{a}{a - b + w} X \rho \quad (5)$$

Onde:

$D^{23^{\circ}\text{C}}$ é densidade do material a 23°C , expressa em g/cm^3 ;

a é a massa, em gramas, do corpo de prova no ar;

b é a massa, em gramas, do corpo de prova imerso na água;

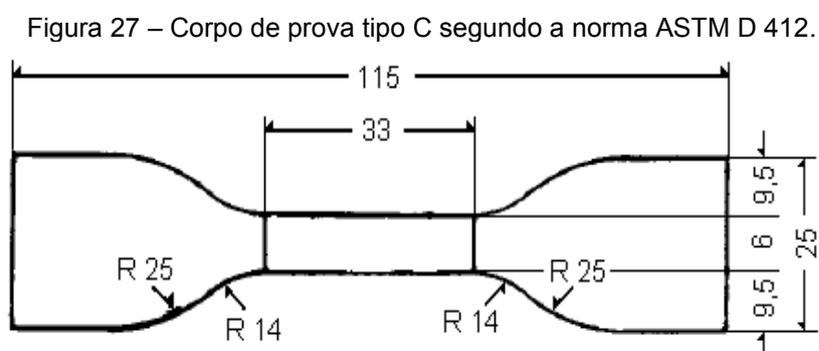
w é a massa, em gramas, do dispositivo de imersão do corpo de prova imerso em água;

ρ é a densidade da água na temperatura do ensaio.

Como densidade de cada amostra foi considerada a media de três corpos de prova ensaiados de três diferentes placas. Os valores foram expressos em g/cm^3 .

4.4.2.6 Ensaio de tração

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados conforme a norma ASTM D412–06AE(2013), corpo de prova tipo C, como mostrado na Figura 27. O equipamento utilizado para realizar o ensaio de tração foi uma máquina universal EMIC DL 2000, dotada de uma célula de carga de 1000 N e extensômetro. A velocidade de afastamento foi 500 mm/mim e a aquisição e tratamento dos dados foram realizados pelo software Tesc versão 3.01.



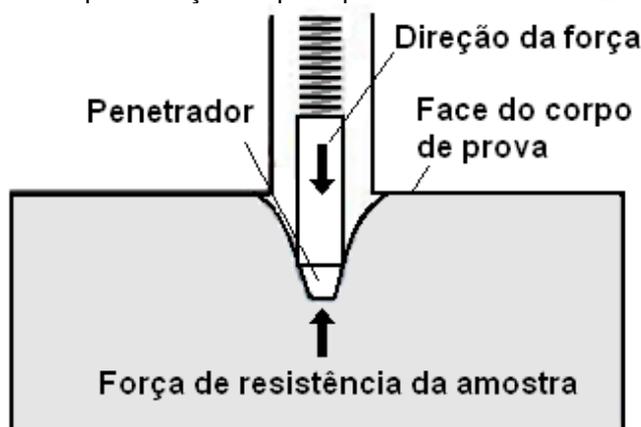
Fonte: ASTM D 412.

A partir deste ensaio foram obtidos os seguintes fatores mecânicos: tensão de ruptura, alongamento máxima na ruptura, módulo a 100% e módulo a 300%. Cada resultado é a média dos valores obtidos em dez corpos de prova ensaiados de cada amostra.

4.4.2.7 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza Shore consiste em forçar uma agulha na superfície do material ensaiado e medir a profundidade de perfuração desta agulha. O valor da dureza é inversamente proporcional a penetração da agulha (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007). As dimensões da agulha e da carga aplicada são padronizadas pela ASTM D 2240–05 (2010). A Figura 28 representa o princípio básico de funcionamento da dureza Shore.

Figura 28 – Representação do princípio do ensaio de dureza Shore A.



Fonte: Ribeiro, 2012, adaptado pelo autor.

A dureza dos compostos foi mensurada usando um durômetro Shore A conforme norma ASTM D 2240 – 05 (2010), sendo a leitura efetuada no terceiro segundo. O ensaio foi efetuado em um durômetro marca Bareiss, modelo HPE A, digital. Como dureza de cada amostra foi considerada a mediana da dureza de cinco placas de prova, de espessura 6 mm, sendo realizadas cinco leituras em cada placa.

4.4.2.8 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG) foram realizadas em um analisador termogravimétrico da T.A. Instruments, modelo Q500, conforme ASTM D 6370, em atmosfera inerte de N₂ realizadas no intervalo de temperatura de 20°C a 550°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

4.4.2.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi adotada para determinar a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade nas composições. A norma adotada foi a ASTM D 3418 - 15, utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial (DSC), marca TA Instruments, modelo Q-100. As análises foram realizadas utilizando em torno de 6,3 ± 0,5 mg de amostra. As amostras foram submetidas a aquecimento de -30°C até 180°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Na temperatura de 180°C, foi mantida por 5 min e resfriadas até -30°C, na mesma taxa e reaquescida

novamente, sob atmosfera de nitrogênio. O ciclo foi repetido e os valores de temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) foram obtidos no segundo ciclo.

O grau de cristalinidade foi calculado empregando-se a equação (6):

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\Delta H_f}{w \cdot \Delta H^{\circ}_f} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde:

ΔH_f = entalpia de fusão da amostra (joule/grama);

w = fração em massa do PP encontrado no composto;

ΔH° = entalpia de fusão do PP 100% cristalino (209 joule/grama) (CANEVAROLO JR, 2003).

Como a entalpia de fusão da amostra considera o calor de fusão da amostra com todos os seus constituintes, o valor obtido foi corrigido considerando-se somente o teor de polipropileno na composição.

4.4.2.10 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

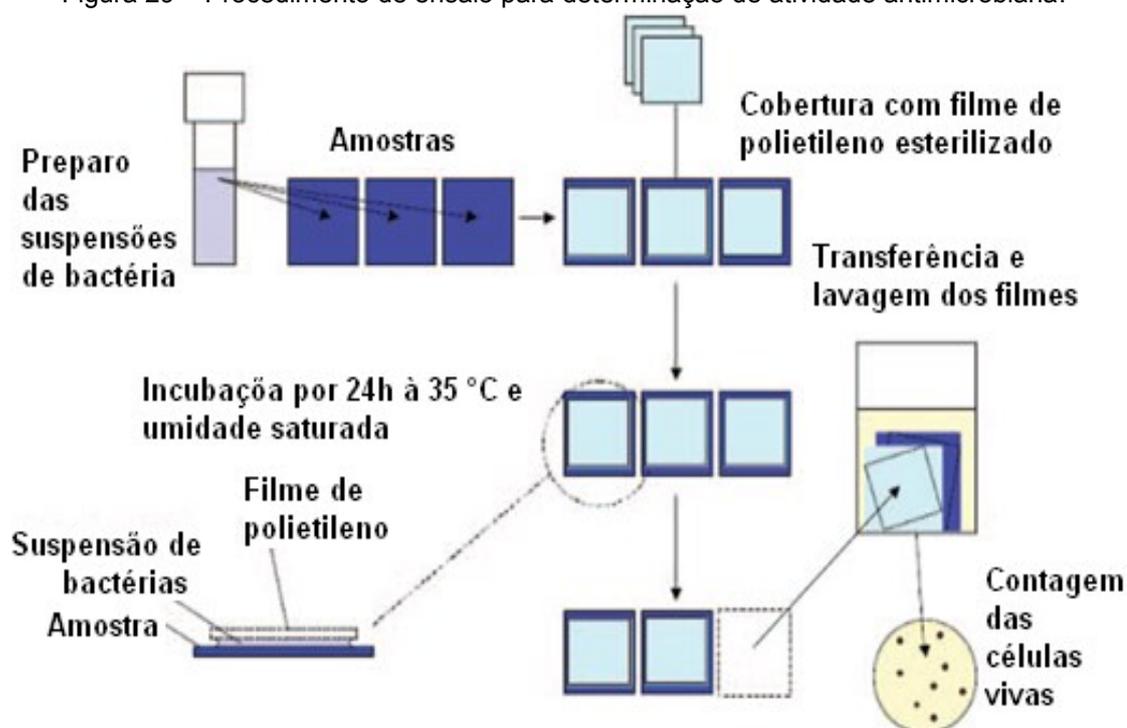
As mudanças químicas na superfície dos compostos foram determinadas através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, utilizando o acessório de refletância total atenuada (*Attenuated total reflection*) (ATR). Para analisar os compostos por FTIR utilizou-se um espectrômetro Frontier (Perkin Elmer) equipado com o acessório de ATR. Foi realizado um total de 10 escaneamentos dos espectros na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Com o objetivo de detectar a presença de ZnO, também foi realizado 10 escaneamentos dos espectros na faixa de 520 a 600 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram condicionadas a temperatura 23 °C (± 2 °C) e umidade relativa de 50 (± 5).

4.4.2.11 Resistência bacteriana

O procedimento de ensaio baseou-se na Norma JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD (JIS) Z 2801:2010 – Teste para determinação da Atividade Antimicrobiana em Materiais Hidrofóbicos, sendo utilizadas cepas das bactérias *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 e *Escherichia coli* ATCC 8739 (SENAI COURO E MEIO AMBIENTE, 2015a), cultivadas em laboratório.

As amostras foram esterilizadas com álcool 70% e submetidas aos ensaios após evaporação. Foi incubada uma alíquota 400 µL das suspensões das bactérias em três vias de corpos-de-prova das amostras (50 mm x 50 mm). Posteriormente foi adicionado um filme de polietileno estéril, medindo aproximadamente 40 mm x 40 mm. O conjunto foi incubado por 24h à 35 ± 1 °C com umidade saturada (SENAI COURO E MEIO AMBIENTE, 2015a). O procedimento de ensaio é demonstrado pela Figura 29.

Figura 29 – Procedimento de ensaio para determinação de atividade antimicrobiana.



Fonte: Altan; Yildirim, 2012, adaptado pelo autor.

A atividade bacteriana é mensurada através da contagem de unidades formadoras de colônia (UFC) e calculada conforme a Equação (7).

$$\textit{Atividade bacteriana (\%)} = \frac{\textit{UFCf} - \textit{UFCi}}{\textit{UFCi}} \cdot 100 \quad (7)$$

Onde.

UFCi = quantidade de UFC no momento da inoculação;

UFCf = quantidade de UFC após 24h de inoculação.

4.4.2.12 Resistência fúngica

O ensaio de resistência fúngica foi baseado na Norma ABNT NBR 15275:2005 - Determinação da Resistência ao Ataque Microbiano em Palmilhas, sendo utilizada suspensões da levedura *Candida albicans* (*C. albicans*) ATCC 10231, e dos fungos *Aspergillus niger* (*A. niger*) ATCC 6275, *Aerobasidium pullulans* (*A. pullulans*) ATCC 9349 e *Penicillium chrysogenum* (*P. chrysogenum*) ATCC 48905 como contaminante (SENAI COURO E MEIO AMBIENTE, 2015b), cultivados em laboratório.

O preparo do inóculo ocorreu em placa de Petri o meio de cultura Batata Dextrose Agar estéril, preparado conforme instruções do fabricante e permitido o crescimento dos fungos incubando a placa por no mínimo 7 dias a temperatura de 30 ± 2 °C. Após foi realizado a contagem dos esporos da suspensão realizada com Câmara de Neubauer com auxílio de um microscópio óptico e ajustado a concentração de esporos para 1×10^5 esporos por mililitro. Retirado 0,1 mL desta suspensão de esporos e espalhados novamente em outra placa de Petri contendo o meio Agar solidificado. Após foi colocado os corpos de prova dos compostos em triplicata com a face a ser ensaiada para cima e encubado a 30 ± 2 °C durante 7 dias. O resultado final é avaliado visualmente o crescimento de fungos sobre a face superior do corpo de prova ensaiado.

O ensaio foi realizado em todas as amostras, sem envelhecimento, envelhecidos com circulação de ar e envelhecidas em solução de limpeza.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base nos ensaios realizados, chegamos aos seguintes resultados apresentados a seguir, com uma breve discussão sobre os mesmos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS

O conhecimento das características das partículas como composição, tamanho e morfologia pode auxiliar na interpretação das propriedades mecânicas, físicas e antimicrobianas dos compostos de TPE aditivados com óxidos de zinco.

5.1.1 Difratometria de Raio-X

A análise por difração de raio-X é apresentada na Figura 30, onde são mostrados os espectros de DRX dos aditivos em estudo. Ambos aditivos apresentaram uma simetria hexagonal. Segundo Özgür et. al. (2005) e Klingshirn et. al. (2010) essa estrutura foi nomeada de Wurtzita ZnO. Na Tabela 8 são apresentados os valores de parâmetros da célula unitária dos óxidos de zinco. Pode-se afirmar que os aditivos ZnO-Pe e ZnO-WR se aproximam do cristal Wurtzita ZnO ideal, pois essa diferença é natural devido a estabilidade da estrutura e sua ionicidade (MORKOC; ÖZGÜR, 2009).

Figura 30 – Espectros de DRX do a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.

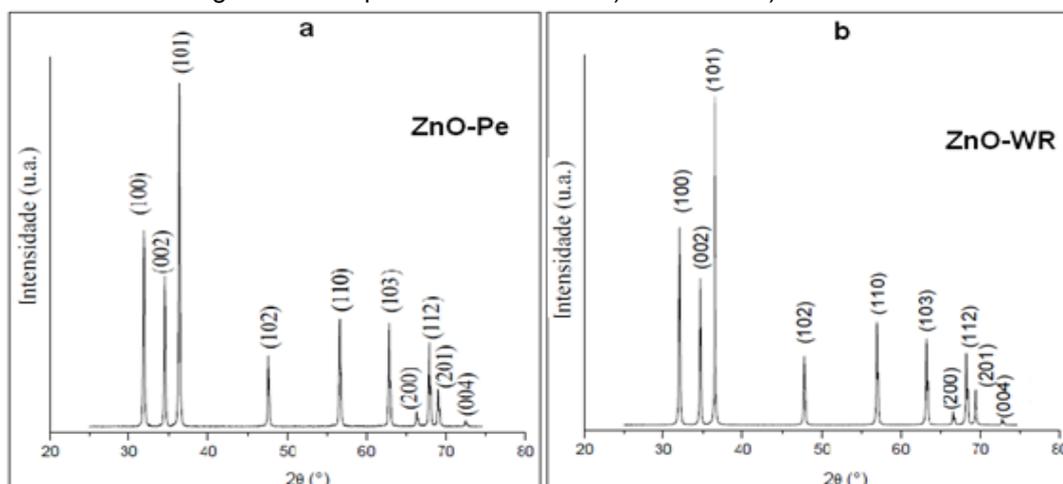


Tabela 8 – Parâmetros da célula unitária do ZnO-Pe e ZnO-WR.

Parâmetros da Célula Unitária	ZnO-Pe	ZnO-WR
a	3.252 Å	3.249 Å
b	3.252 Å	3.249 Å
c	5.210 Å	5.205 Å
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	120°	120°
Parâmetros de refinamento		
Rwp	9.58	6.9
Resp	6.53	3.23
GOF	1.47	2.14

R_{wp}: índice ponderado;
R_{esp}: índice esperado;
GOF: *goodnes-of-fit*

5.1.2 Granulometria

A análise granulométrica mensura o tamanho e a distribuição de tamanho das cargas. Deste modo, através da análise granulométrica foi possível avaliar o tamanho dos cristais de óxido de zinco. Na Tabela 9 estão descritos os tamanhos encontrados na análise dos óxidos de zinco. Observa-se que o tamanho médio das partículas de ZnO-WR é inferior às partículas de ZnO-Pe, porém o ZnO-Pe possui uma distribuição de tamanhos mais ampla com tamanhos de partícula com o dobro de tamanho do ZnO-WR.

Tabela 9 – Distribuição do tamanho das partículas dos óxidos de zinco.

Aditivo	D 10 (μm)	D 50 (μm)	D 90 (μm)	D médio (μm)
ZnO-Pe	0,34	1,04	3,56	1,52
ZnO-WR	0,53	0,98	1,65	1,05

5.1.3 Área superficial e porosidade

Na Tabela 10 estão descritas a área superficial e a porosidade dos aditivos de óxido de zinco.

Tabela 10 - Área superficial e porosidade dos aditivos óxido de zinco.

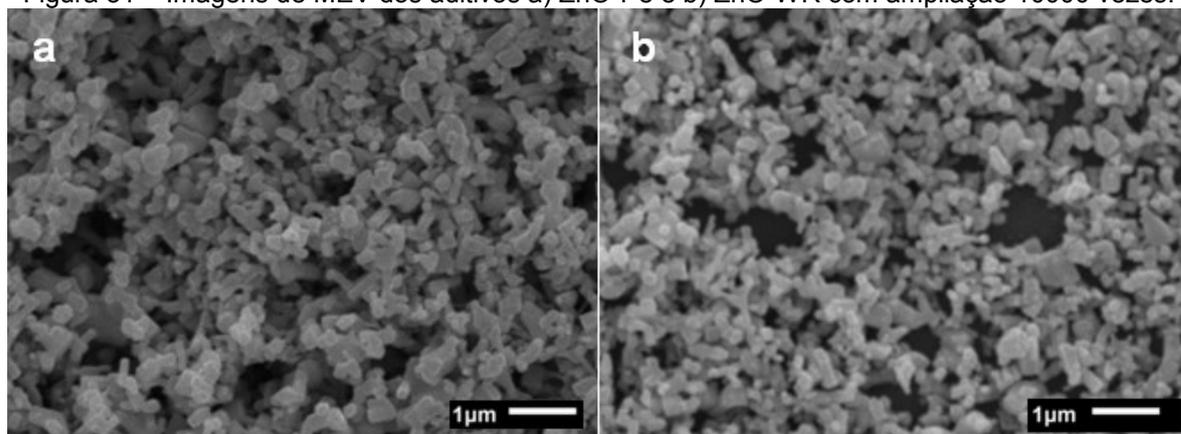
	Área superficial (m ² /g)	Porosidade (cm ³ /g)
ZnO-Pe	3,148	0,008
ZnO-WR	5,9095	0,015

Apesar de o tamanho médio das partículas do ZnO-WR ser menor (Tabela 9), este possui uma área superficial e uma porosidade maior que pode influenciar no comportamento mecânico do composto.

5.1.4 Morfologia

A Figura 31 apresenta as micrografias dos aditivos usados como agente antimicrobiano nos compostos.

Figura 31 – Imagens de MEV dos aditivos a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR com ampliação 10000 vezes.



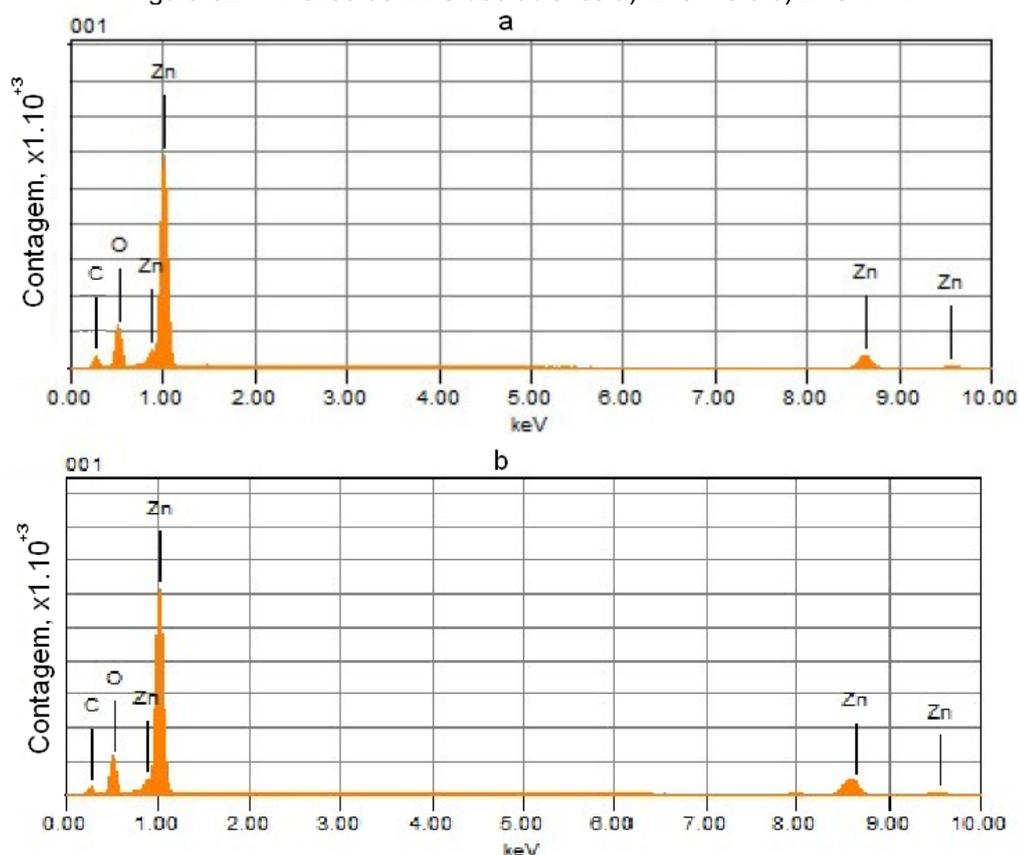
É possível visualizar que ambas amostras apresentam característica granular, com aparência de hastes com os extremos globulares, sendo mais

evidente na amostra ZnO-Pe. Também pode ser observado que a amostra ZnO-WR apresenta maior heterogeneidade do formato e tamanho de grânulos. Majitia (2013) ao sintetizar ZnO a partir de nitrato de zinco hexahidratado encontrou microcristais de óxido de zinco na forma de hastes. Também Pasquet (2014) em seu estudo com óxido de zinco de grau farmacêutico apresentou dentre outras formas o ZnO na forma de hastes, afirmando que a forma dos cristais contribui para as relações geométricas da amostra.

5.1.5 Composição química

A Figura 32 apresenta os espectros obtidos a partir da análise química por energia dispersiva.

Figura 32 – Análise de EDS dos aditivos a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.



A Figura 32a mostra a composição química do ZnO-Pe e a Figura 32b mostra a composição química do ZnO-WR, ambas amostras apresentam picos em

0,2 keV típico de carbono (C), 0,5 keV típico de oxigênio (O), 0,9, 1,0, 8,6 e 9,6 keV típicos de zinco (Zn) (MAJITHIA; SPEICH; MEISSNER, 2013).

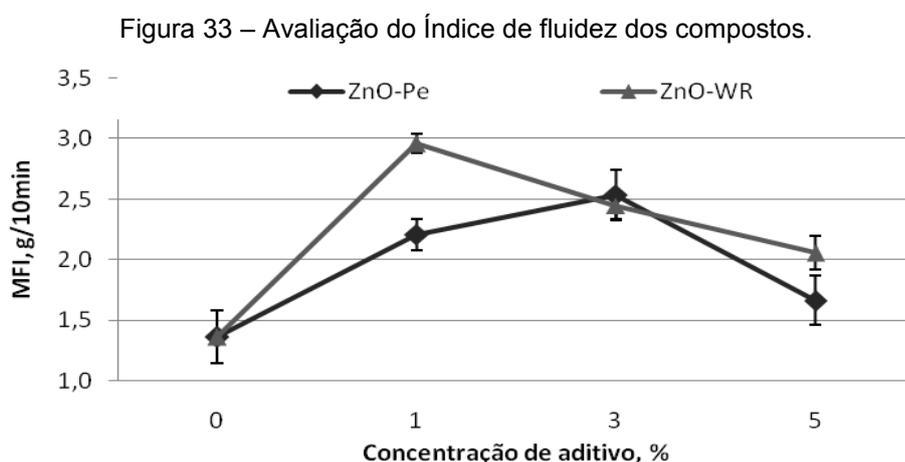
Foi detectado somente a presença de Zn e O proveniente das amostras indicando não haver impurezas. Os rastros de carbono encontrados na análise são provenientes da técnica de preparação da amostra utilizada (MAJITHIA; SPEICH; MEISSNER, 2013)

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Para entender a influência da incorporação dos aditivos na matriz polimérica foram caracterizadas as propriedades reológicas, físicas, mecânicas, térmicas, química e biológica nos compostos produzidos nesse estudo.

5.2.1 Propriedades reológicas

A Figura 33 apresenta os valores médios encontrados para o MFI de cada amostra. Todos os compostos com aditivo apresentaram um índice de fluidez maior que o composto branco (0% de aditivo).



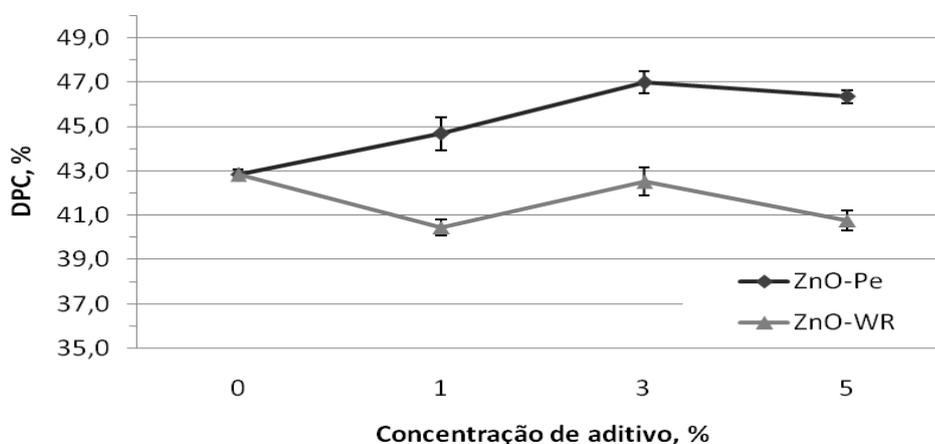
Tanto para os compostos aditivados com ZnO-Pe quanto para os compostos com ZnO-WR, em baixos teores de aditivo, observou-se que o MFI é maior em relação ao composto sem aditivo, porém com o aumento de teores de ZnO (exceto C-Pe3) a fluidez reduz. Isto ocorre, pois em baixos teores, as partículas são capazes

de deslizar no polímero auxiliando a fluidez do material, mas quando se aumenta a quantidade das partículas sólidas, há uma forte interação partícula-partícula que dificulta o escoamento (RAHIM *et al.*, 2011). Este fator também pode explicar a melhor fluidez dos compostos aditivados com ZnO-WR, pois este aditivo possui um tamanho médio de partículas menor que do ZnO-Pe. Desta forma como o tamanho, também a forma e aglomeração das partículas dispersas podem influenciar no comportamento do polímero fundido (BOUTAHAR; CARROT; GUILLET, 1996; RAHMAN; BRAZEL, 2004). A menor área superficial do ZnO-Pe faz com que tenha menor interação com a matriz e outras partículas, isso pode explicar porque o composto C-Pe3 obteve maior MFI em que o C-Pe1.

5.2.2 Deformação permanente após compressão

A Figura 34 mostra os resultados obtidos no ensaio de DPC dos compostos estudados.

Figura 34 – Deformação permanente a compressão dos compostos aditivados com óxido de zinco.



É possível observar um aumento da deformação permanente dos compostos aditivados com ZnO-Pe em relação ao composto sem aditivo. Já com o aditivo ZnO-WR o comportamento foi inverso, isto é, teve um sutil decréscimo da DPC com a adição do ZnO-WR. Apesar destes valores não apresentarem diferenças expressiva, principalmente tratando-se de blendas, estes resultados indicam que estes aditivos apresentam comportamentos diferentes no composto.

Esta diferença no comportamento dos compostos aditivados com ZnO diferentes pode estar relacionada com a granulometria e área superficial dos aditivos, pois o menor tamanho de partículas e maior área superficial do ZnO-WR podem ter favorecido um melhor empacotamento em relação aos compostos aditivados com ZnO-Pe.

5.2.3 Propriedades de cor

Tendo em vista que a percepção das cores é subjetiva, deve-se adotar métodos instrumentais para avaliação desta propriedade dos materiais. Adotou-se o método CIELab. A Tabela 11 apresenta a média dos valores de cor encontrados para as amostras sem envelhecimento, as medidas foram comparadas com padrão branco do espectrofotômetro ($L^*=95,15$; $a^*=-3,37$; e $b^*=2,36$).

Tabela 11 – Valores de Cor CIELab (a, b, L e ΔE) obtidos nos compostos sem envelhecimento.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE
Branco	$86,39 \pm 0,08$	$2,00 \pm 0,06$	$5,64 \pm 0,09$	$7,72 \pm 0,08$
C-Pe1	$91,20 \pm 0,06$	$0,16 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,10$	$1,81 \pm 0,09$
C-Pe3	$93,03 \pm 0,10$	$-0,33 \pm 0,59$	$0,97 \pm 0,16$	$1,37 \pm 0,14$
C-Pe5	$93,97 \pm 0,23$	$-0,44 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,29$	$0,73 \pm 0,08$
C-WR1	$92,20 \pm 0,05$	$-0,37 \pm 0,05$	$-0,70 \pm 0,21$	$1,42 \pm 0,13$
C-WR3	$94,20 \pm 0,06$	$-0,43 \pm 0,01$	$-1,60 \pm 0,08$	$2,07 \pm 0,13$
C-WR5	$94,90 \pm 0,13$	$-0,33 \pm 0,03$	$-1,64 \pm 0,13$	$2,06 \pm 0,14$

De acordo com o aumento do teor de óxido de zinco nas composições, os valores de L^* foram aumentando, ou seja, os compostos ficaram mais claros. A amostra sem aditivo tende para cor vermelha ($a^* = 2,00 \pm 0,06$) e amarela ($b^* = 5,64 \pm 0,09$), já os compostos com aditivo ZnO-Pe e ZnO-WR apresentaram uma tendência à cor verde ($a^* < 0$), levemente amarela ($b^* > 0$) no caso dos compostos C-Pe e azul ($b^* < 0$) no caso dos compostos C-WR. Os compostos aditivados com

ZnO-Pe apresentam b^* positivo indicando tendência para cor amarela, mas se comparado com o composto base, a presença de ZnO-Pe reduz a tendência do composto ser amarelo. A presença de ZnO na formulação, deixa os compostos mais claros, verde (a^*) e azul (b^*), sendo mais evidente nos compostos com ZnO-WR do que nos compostos com ZnO-Pe. O composto que mais se aproximou do padrão branco do espectrofotômetro foi C-Pe5 ($\Delta E = 0,73 \pm 0,08$).

A Tabela 12 apresenta os valores de cor encontrados para as amostras após envelhecimento. As medidas foram comparadas com as respectivas amostras sem envelhecimento (descritas na Tabela 11). Pode-se observar que os compostos envelhecidos com circulação de ar obtiveram mudança de cor quase imperceptível sendo a amostra Branco com maior diferença ($\Delta E = 1,73 \pm 0,13$). Já os compostos envelhecidos em solução de limpeza obtiveram mudanças consideráveis, principalmente na amostra sem aditivo ($\Delta E = 18,65 \pm 0,09$).

Tabela 12 – Valores de Cor CIELab (a, b, L e ΔE) obtidos nos compostos com envelhecimento.

Amostra	L^*		a^*		b^*		ΔE	
	ar	solução	ar	solução	ar	solução	ar	solução
Branco	$86,32 \pm 0,12$	$83,97 \pm 0,14$	$0,14 \pm 0,10$	$4,16 \pm 0,10$	$1,90 \pm 0,15$	$20,10 \pm 0,08$	$1,73 \pm 0,13$	$18,65 \pm 0,09$
C-Pe1	$90,74 \pm 0,09$	$89,25 \pm 0,15$	$0,24 \pm 0,07$	$2,83 \pm 0,12$	$1,38 \pm 0,13$	$15,57 \pm 0,42$	$1,63 \pm 0,12$	$17,50 \pm 0,43$
C-Pe3	$92,98 \pm 0,23$	$92,05 \pm 0,21$	$0,06 \pm 0,08$	$1,16 \pm 0,20$	$0,98 \pm 0,10$	$10,14 \pm 0,27$	$1,17 \pm 0,10$	$11,74 \pm 0,27$
C-Pe5	$93,90 \pm 0,34$	$93,51 \pm 0,29$	$0,07 \pm 0,98$	$0,54 \pm 0,08$	$0,88 \pm 0,15$	$7,23 \pm 0,21$	$1,10 \pm 0,18$	$8,68 \pm 0,24$
C-WR1	$91,97 \pm 0,17$	$91,69 \pm 0,74$	$0,15 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,05$	$1,44 \pm 0,07$	$10,01 \pm 0,16$	$1,76 \pm 0,08$	$11,70 \pm 0,18$
C-WR3	$92,12 \pm 0,09$	$93,68 \pm 0,13$	$0,10 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,04$	$1,20 \pm 0,12$	$7,21 \pm 0,10$	$1,44 \pm 0,03$	$8,63 \pm 0,13$
C-WR5	$94,85 \pm 0,24$	$94,46 \pm 0,20$	$0,01 \pm 0,06$	$0,43 \pm 0,09$	$0,98 \pm 0,05$	$6,42 \pm 0,14$	$1,21 \pm 0,06$	$7,76 \pm 0,17$

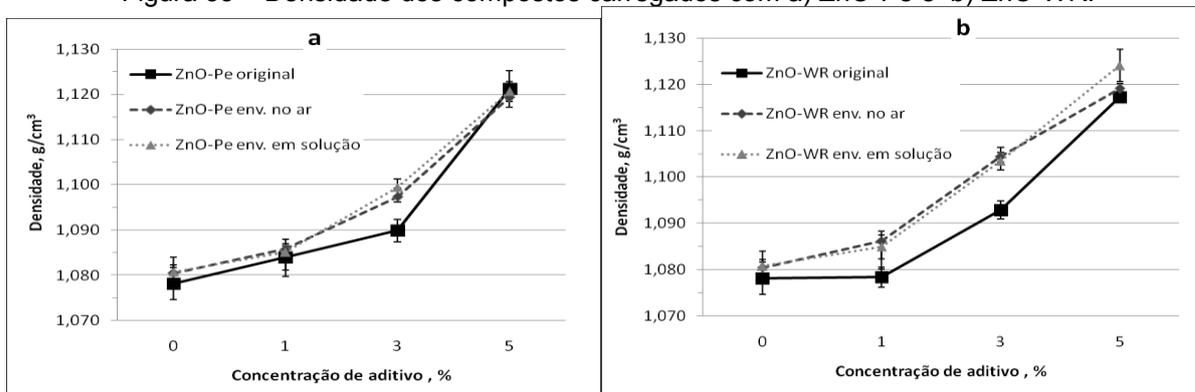
Todos os compostos envelhecidos em circulação de ar obtiveram L^* superior ao composto sem aditivo. Não houve diferenças significativas no valor de a^* , pois tanto o composto sem aditivo quanto os compostos com ZnO apresentaram uma leve tendência à cor vermelha ($a^* > 0$). Os compostos com ZnO mostraram uma tendência a diminuir o amarelamento ($b^* > 0$) conforme maior teor de aditivo no composto, sendo que não houve diferenças significativas entre compostos com ZnO-Pe e ZnO-WR.

Os compostos envelhecidos em solução de limpeza obtiveram L^* superior ao composto sem aditivo. Os compostos com ZnO apresentaram a^* positivo, porém menor que o composto sem aditivo. Este valor diminui de acordo com maior teor de ZnO, e os compostos com ZnO-WR possuem a^* menor que os compostos com ZnO-Pe para mesmo teor. É evidente o maior amarelamento ($b^* > 0$) no composto sem aditivo em relação aos compostos com ZnO. Quanto maior o teor de aditivo, menor é o valor de b^* .

5.2.4 Densidade dos compostos

A Figura 35 apresenta a mudança da densidade dos compostos estudados, em função do teor de aditivo incorporado, com e sem envelhecimento acelerado (ar e solução).

Figura 35 – Densidade dos compostos carregados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.



Pode-se observar que em todos os casos, a incorporação do aditivo aumentou a densidade dos compostos. Este aumento deve estar relacionado com a alta densidade dos aditivos de ZnO, $5,6 \text{ g/cm}^3$ (KLINGSHIRN *et al.*, 2010).

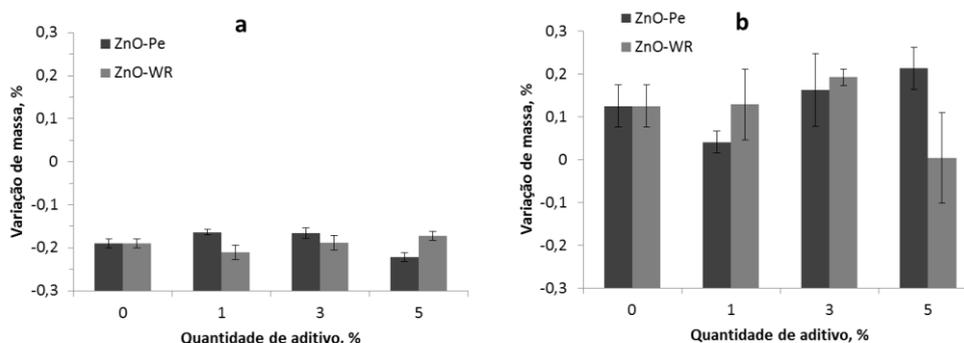
Quando comparado à densidade dos compostos envelhecidos com circulação de ar em relação aos compostos sem envelhecimento nota-se diferença significativa no valor de densidade dos compostos C-Pe3, C-WR1 e C-WR3. O aumento de densidade pode estar relacionado à perda de componentes voláteis como o óleo mineral presente nos compostos, observado na perda de massa destes compostos, bem como em função do rearranjo das moléculas do composto reduzindo os vazios entre polímero e aditivo em função do tempo e calor submetido nos compostos durante o envelhecimento (TIGGEMANN, 2012).

Já na comparação entre os compostos envelhecidos em solução observou-se diferença significativa nos compostos C-Pe3, C-WR1, C-WR3 e C-WR5. O maior aumento de densidade dos compostos com ZnO-WR em relação aos compostos com ZnO-Pe pode estar relacionado a um inchamento com retenção de líquido, observado no aumento de massa destes compostos, maior nos compostos com óxido de zinco WR visto que o ZnO-WR possui maior porosidade que o ZnO-Pe.

5.2.5 Variação de massa dos compostos envelhecidos

A Figura 36 apresenta a variação da massa dos compostos estudados em função do teor de aditivo incorporado onde a Figura 36a é o envelhecimento no ar e a Figura 36b é o envelhecimento em solução.

Figura 36 – Variação de massa dos compostos após a) envelhecimento no ar e b) envelhecimento em solução.



Cada forma de envelhecimento apresentou um comportamento diferente nos compostos. Também há diferenças de comportamento entre compostos aditivados com ZnO-Pe e compostos aditivados com ZnO-WR.

O composto Branco (0%) envelhecido em circulação de ar (Figura 36a) obteve uma redução de $0,190 \pm 0,010\%$ de massa, com relação aos compostos com 1% e 3% de ZnO-Pe essa redução caiu para $0,164 \pm 0,006\%$ e $0,166 \pm 0,012\%$, respectivamente. Já o composto com 5% de ZnO-Pe obteve uma perda de massa superior ao composto sem aditivo, com $0,221 \pm 0,010\%$ de variação. Para os compostos aditivados com ZnO-WR, houve uma redução na perda de massa de acordo com o aumento de teor de aditivo, sendo $0,210 \pm 0,017\%$, $0,188 \pm 0,017\%$ e $0,172 \pm 0,010\%$ para C-WR1, C-WR3 e C-WR5, respectivamente. Essa redução de massa pode estar relacionada a perda de compostos semi-voláteis presentes nos compostos (RIBEIRO, 2012).

No envelhecimento dos compostos em solução (Figura 36b), os compostos obtiveram um aumento de massa, sendo que os compostos que obtiveram maior diferença de variação de massa em relação ao composto Branco ($0,126 \pm 0,049\%$) foram os compostos C-Pe5 e C-WR5 com $0,213 \pm 0,049\%$ e $0,004 \pm 0,105\%$ de variação, respectivamente. Esse aumento de massa pode estar relacionado à adsorção de água durante o envelhecimento. Quando um polímero fica muito tempo em contato com um líquido pode haver interações duradouras entre as superfícies onde a energia de interação entre matriz e líquido é significativa (SEIDEL, 2011), principalmente pelo fato de tratar-se de uma solução com tensoativos.

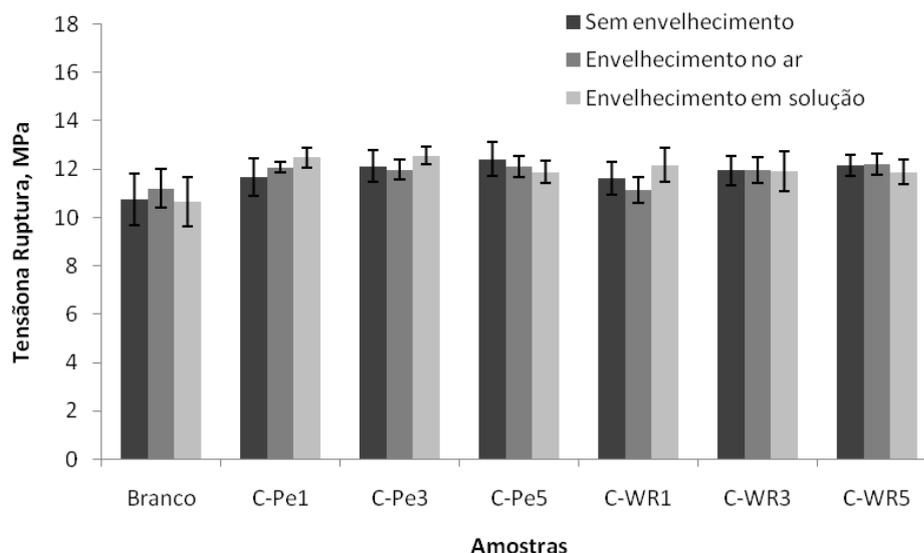
5.2.6 Propriedades de tração

A Figura 37 apresenta os resultados obtidos na resistência à tração na ruptura das amostras com e sem envelhecimento.

Comparando apenas as amostras sem envelhecimento em circulação de ar e em solução de limpeza, observa-se um pequeno aumento na resistência à tração na ruptura dos compostos de acordo com o aumento do teor de ZnO, quando comparados a amostra sem aditivo. A resistência à tração aumenta com a presença

de ZnO devido a dureza das partículas inorgânicas (XANTHOS, 2010) onde mesmo em pequena quantidade pode causar efeito de reforço em matriz de SEBS/PP (ALTAN; YILDIRIM, 2012). De acordo com a análise de variância, não há diferenças significativas na resistência à tração na ruptura entre os compostos aditivados com ZnO para as concentrações utilizadas ($F_{5,37}=1.605$; $p=0.183$).

Figura 37 – Resistência a tração na ruptura dos compostos aditivados com óxido de zinco.

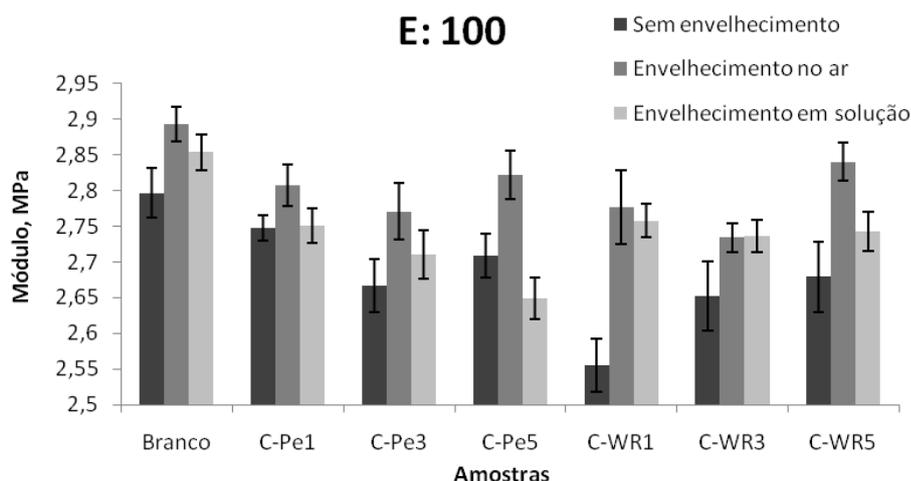


A diferença de valores de resistência à tração na ruptura entre os compostos sem envelhecimento e com envelhecimento no ar e em solução não foram significativos ($p>0,05$) para todos os compostos.

Apesar de ser comum em TPEs a perda de propriedades mecânicas devido a cisão da cadeia polimérica (ZHANG; WANG; ZHANG, 2014), esta estabilidade nas propriedades mecânicas pode estar relacionada com a blenda de SEBS e PP que formam duas fases co-contínuas promovendo estabilidade térmica para os compostos devido a alta temperatura de degradação do PP e também por causa do bloco central saturado do copolímero SEBS (DROBNY, 2007; SWIFT; BACIU; CHIELLINI, 2009).

A Figura 38 apresenta os resultados obtidos no módulo elástico das amostras com e sem envelhecimento.

Figura 38 – Módulo dos compostos aditivados com óxido de zinco.



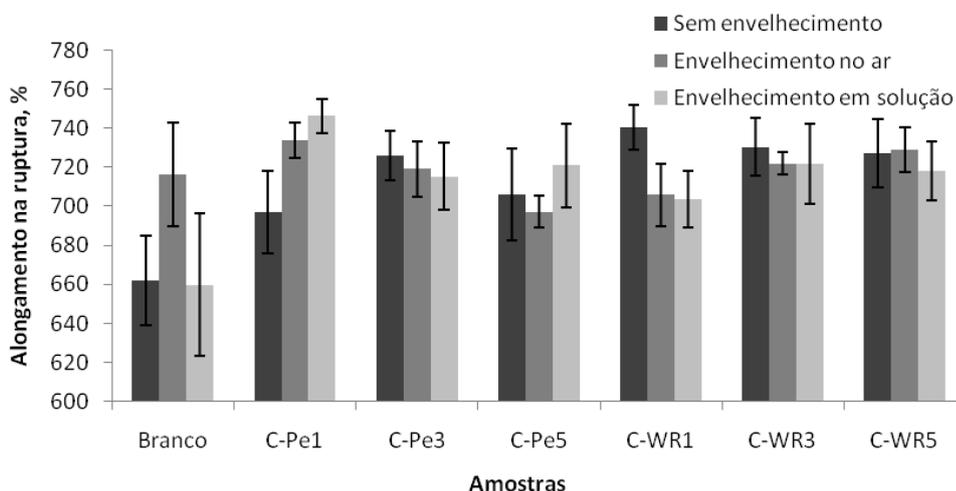
O módulo a 100% de deformação obteve variação significativa entre os compostos. Observando somente os compostos sem envelhecimento, todos os compostos aditivados com ZnO reduziram o valor do módulo comparado ao composto sem aditivo. Este comportamento do módulo pode estar associado à fraca adesão entre a matriz polimérica e o aditivo devido à diferença nas propriedades das superfícies do óxido de zinco (polar) e do polímero (apolar) (ALTAN; YILDIRIM, 2012). Quando há forte interação entre a partícula e o polímero o módulo aumenta, quando essa interação é fraca, o módulo diminui (XANTHOS, 2010). O mesmo comportamento foi observado por Tomacheski et al. (2016) onde relata fraca adesão entre o aditivo metálico e a matriz TPE resultando em redução do módulo. Neste caso, os aditivos ZnO-Pe e ZnO-WR podem ter atuado como plastificante, como visto no índice de fluidez, reduzindo o módulo e aumentando o alongamento na ruptura (Figura 39). De acordo com Xanthos (2010), o tamanho, geometria, forma e distribuição da partícula também podem influenciar o valor do módulo, isso pode explicar o fato dos compostos com ZnO-Pe obterem um módulo mais elevado que os compostos aditivados com ZnO-WR.

Quando comparado o módulo entre os compostos sem envelhecimento e com envelhecimento, com circulação de ar e em solução de limpeza, o módulo aumenta. Este aumento no módulo elástico pode estar ligado ao processo de recozimento ou *annealing*, que consiste na reorganização nas moléculas do

polímero quando atinge temperaturas superiores a temperatura de transição vítrea formando novas regiões cristalinas na fase do PP ou pontos de reticulação física na fase do poliestireno (PS) (CALLISTER JR; RETHWISH, 2012; TIGGEMANN, 2012). Esta possibilidade é reafirmada quando comparamos o módulo dos compostos envelhecidos em circulação de ar em relação aos compostos envelhecidos em solução de limpeza, onde a temperatura de envelhecimento no ar é muito maior que a temperatura de envelhecimento em solução.

A Figura 39 apresenta os resultados obtidos no alongamento na ruptura das amostras com e sem envelhecimento.

Figura 39 - Alongamento na ruptura dos compostos aditivados com óxido de zinco.



Nos compostos sem envelhecimento, foi observado um aumento no alongamento na ruptura dos compostos aditivados com ZnO em comparação com a amostra sem aditivo. Nos compostos aditivados com ZnO-Pe há um aumento do valor de alongamento na ruptura de acordo com o acréscimo de aditivo, seguido por ligeira queda no compostos com 5% de ZnO-Pe. Já para os compostos aditivados com ZnO-WR as diferenças de valor do alongamento na ruptura não são significativos entre as quantidades estudadas. Este aumento no alongamento dos compostos aditivados em relação ao composto sem aditivo pode estar relacionado com a atuação do aditivo como plastificante, mencionado anteriormente com o módulo.

Quando comparados os compostos sem envelhecimento e com envelhecimento com circulação de ar, o composto Branco (sem aditivo) obteve um aumento no alongamento na ruptura. Os compostos com 3% e 5% de ZnO não obtiveram diferenças significativas. Já os compostos com 1% de aditivo obtiveram comportamentos opostos, sendo que o C-Pe1 aumentou o alongamento na ruptura e o C-WR1 reduziu o alongamento na ruptura em relação aos respectivos compostos sem envelhecimento. Da mesma forma que no ensaio de DPC, as diferenças de forma e tamanho dos aditivos ZnO resultaram em atuações diferentes perante a matriz polimérica após o envelhecimento.

Ao comparar os compostos sem envelhecimento com os compostos envelhecidos em solução, obtém-se variações não significativas para os compostos com 0%, 3% e 5% de ZnO. Da mesma forma, os compostos com 1% de óxido de zinco obtiveram comportamentos distintos, o C-Pe1 obteve um valor de alongamento na ruptura maior que o composto sem envelhecimento e o C-WR1 obteve um valor de alongamento na ruptura inferior ao seu respectivo composto sem envelhecimento. Assim como no envelhecimento em circulação de ar, os aditivos ZnO obtiveram comportamentos diferentes em relação a matriz polimérica após o envelhecimento em solução de limpeza.

5.2.7 Propriedade de dureza

A Tabela 13 apresenta os valores de dureza para os compostos com e sem envelhecimento. Pode-se afirmar que a adição de óxido de zinco não alterou a dureza dos compostos. Também não houve diferenças entre os compostos envelhecidos, pois todos os valores encontrados são inferiores aos limites de repetibilidade do método.

Tabela 13 – Valores de dureza mediana (shore A) obtidos nos compostos em estudo.

	Branco	C-Pe1	C-Pe3	C-Pe5	C-WR1	C-WR3	C-WR5
Sem envelhecimento	80	78	79	80	78	79	79
Envelhecido no ar	79	79	79	79	78	79	79
Envelhecido em solução	78	78	78	79	77	77	78

5.2.8 Termogravimetria

A Figura 40 apresenta as curvas termogravimétricas dos compostos sem envelhecimento estudados, sendo os valores obtidos das curvas TG/DTG listados na Tabela 14.

Figura 40 – Curvas de TGA obtidas dos compostos sem envelhecimento aditivados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.

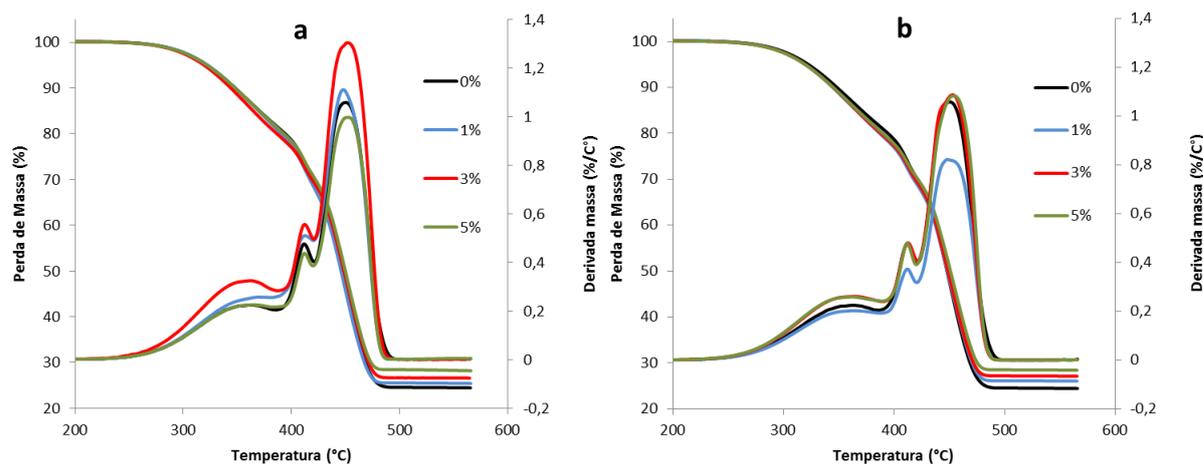


Tabela 14 – Resultados da análise térmica TG/DTG dos compostos sem envelhecimento.

Composto	T _{onset} (°C)	I (%)	II (%)	III (%)	Cinzas (%)	Tp1 (°C)	Tp2(°C)	Tp3(°C)
Branco	301	18,3	12	45	24,5	361	412	451
C-Pe1	302	18,9	12	43,6	25,5	365	413	448
C-Pe3	300	20,2	12	41,2	26,6	362	412	452
C-Pe5	301	17,9	12	41,8	28,3	364	412	453
C-WR1	302	20,2	12	41,7	26,1	363	412	448
C-WR3	299	20,3	12	40,5	27,2	364	412	453
C-WR5	299	19,9	10	41,6	28,5	362	412	454

T_{onset} – temperatura de início do evento térmico;

I – perda de massa no primeiro evento térmico;

II – perda de massa no segundo evento térmico;

III – perda de massa no terceiro evento térmico;

Tp1 – temperatura de maior variação de massa no evento I;

Tp2 – temperatura de maior variação de massa no evento II;

Tp3 – temperatura de maior variação de massa no evento III.

Em ambos os casos, compostos aditivados com ZnO-Pe (Figura 40a) e com ZnO-WR (Figura 40b), apresentam 3 estágios de perda de massa, correspondentes a decomposição dos componentes do composto, tais como óleo plastificante, SEBS e PP respectivamente (TIGGEMANN, 2012). A adição de óxido de zinco não alterou a estabilidade térmica do material, pois a temperatura de degradação máxima permaneceu constante. Verifica-se que o teor de cinzas é alto devido à carga inorgânica presente no composto. Também é possível perceber que o percentual de cinzas aumenta conforme o teor de ZnO.

Não houve diferenças significativas no perfil de temperatura de degradação dos compostos com e sem aditivo, ou seja, as baixas quantidades de ZnO não alteraram a estabilidade térmica do composto. Além disso, a adição de partículas inorgânicas à matriz polimérica tem sido relatada como agente promotor de estabilidade térmica por reduzir a difusão do oxigênio no material (TIGGEMANN *et al.*, 2013).

As Figura 41 e Figura 42 apresentam as curvas termogravimétricas dos compostos com envelhecimento em circulação de ar e em solução de limpeza estudados, respectivamente, sendo os valores obtidos das curvas TG/DTG listados nas Tabela 15 e Tabela 16, respectivamente.

Tabela 15 – Resultados da análise térmica TG/DTG dos compostos com envelhecimento no ar.

Composto	T _{onset} (°C)	I (%)	II (%)	III (%)	Cinzas (%)	Tp1 (°C)	Tp2(°C)	Tp3(°C)
Branco	292	18,5	12	45,3	24,2	360	411	445
C-Pe1	293	18	13	44,4	24,6	358	412	449
C-Pe3	295	20,4	10	43,6	26	360	411	453
C-Pe5	294	18,4	11	42,3	28,3	359	412	449
C-WR1	295	20,3	11	43,1	25,7	356	411	450
C-WR3	293	19,1	11	42,9	27	357	411	451
C-WR5	293	17,8	12	41,1	29,1	353	412	453

T_{onset} – temperatura de início do evento térmico;

I – perda de massa no primeiro evento térmico;

II – perda de massa no segundo evento térmico;

III – perda de massa no terceiro evento térmico;

Tp1 – temperatura de maior variação de massa no evento I;

Tp2 – temperatura de maior variação de massa no evento II;

Tp3 – temperatura de maior variação de massa no evento III.

Figura 41 – Curvas de TGA obtidas dos compostos com envelhecimento em circulação de ar aditivados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.

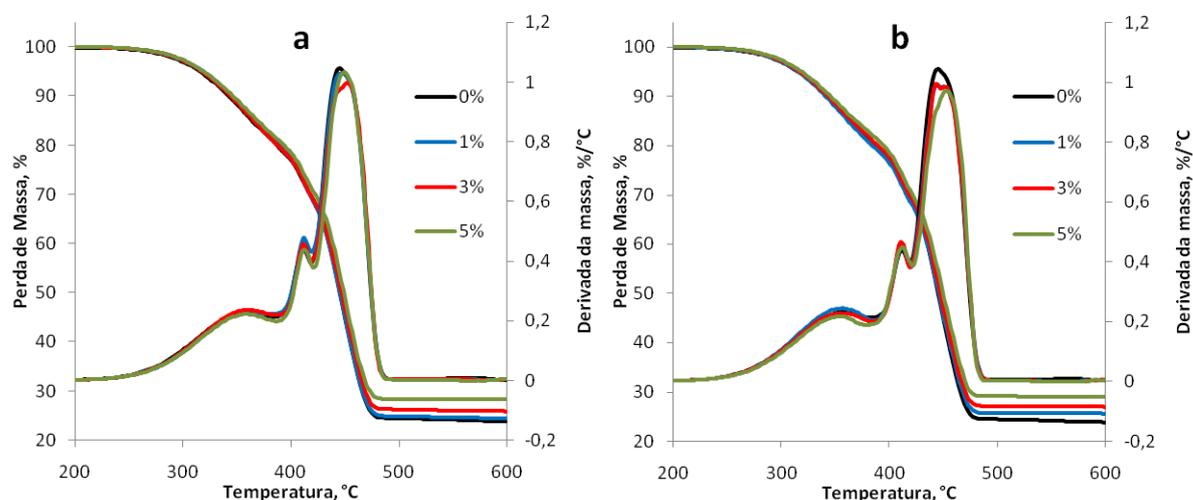


Tabela 16 – Resultados da análise térmica TG/DTG dos compostos com envelhecimento em solução.

Composto	T _{onset} (°C)	I (%)	II (%)	III (%)	Cinzas (%)	Tp1 (°C)	Tp2(°C)	Tp3(°C)
Branco	294	17,5	11	46,4	25,1	356	409	446
C-Pe1	294	18,1	13	43,6	25,3	357	410	445
C-Pe3	293	18,8	12	42,6	26,6	363	410	447
C-Pe5	294	15,5	13	43,1	28,4	351	410	453
C-WR1	294	17,9	13	43,2	25,9	356	409	426
C-WR3	294	18,1	11	43,9	27	362	409	447
C-WR5	294	18	11	42,3	28,7	363	413	453

T_{onset} – temperatura de início do evento térmico;

I – perda de massa no primeiro evento térmico;

II – perda de massa no segundo evento térmico;

III – perda de massa no terceiro evento térmico;

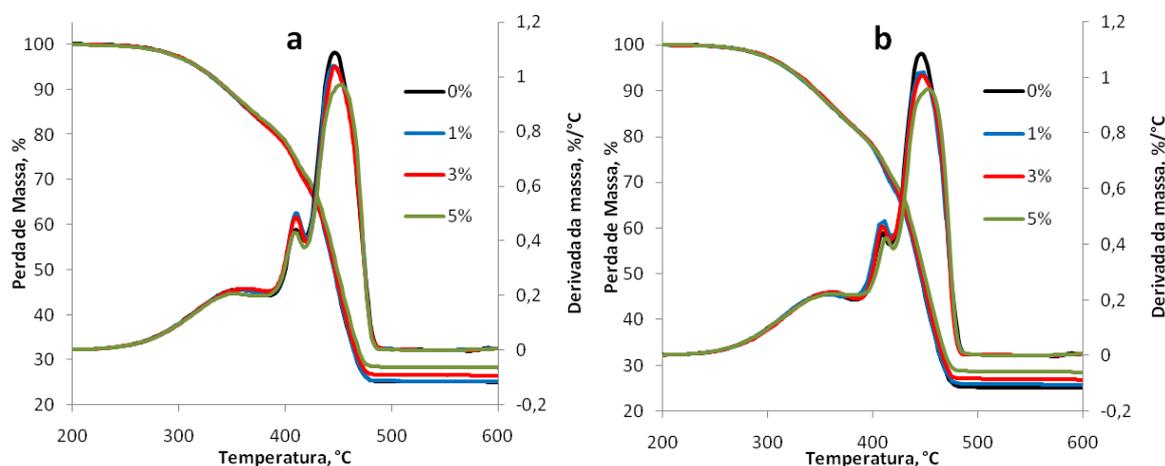
Tp1 – temperatura de maior variação de massa no evento I;

Tp2 – temperatura de maior variação de massa no evento II;

Tp3 – temperatura de maior variação de massa no evento III.

É possível verificar que não há diferenças significativas entre os valores encontrados relacionados a estabilidade térmica inicial para os compostos com envelhecimento (em circulação de ar e em solução de limpeza). Possivelmente em função da estabilidade térmica do composto já discutida.

Figura 42 – Curvas de TGA obtidas dos compostos com envelhecimento em solução de limpeza aditivados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR



Porém comparando os valores da estabilidade térmica inicial com os compostos não envelhecidos, observa-se que a temperatura T_{onset} destes foram de 6 a 10 °C superior do que os envelhecidos.

5.2.9 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Tabela 17 apresenta os resultados de T_f , ΔH_m , T_c e X_c do PP presente nos compostos sem envelhecimento (T_0), com envelhecimento no ar (Ar) e com envelhecimento em solução de limpeza (Sol), obtidos por DSC.

Tabela 17 – Valores obtidos por análise de DSC dos compostos.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)			Entalpia de fusão ΔH_m (J/g)			Temperatura de cristalização (°C)			Grau de cristalinidade (%)		
	T_0	Ar	Sol	T_0	Ar	Sol	T_0	Ar	Sol	T_0	Ar	Sol.
Branco	154	155	154	14,7	14,1	13,5	112	111	112	47	45	43
C-Pe1	154	154	154	14,3	14,7	14,1	112	112	111	46	48	46
C-Pe3	154	154	154	13,6	14,6	14,1	112	113	111	45	48	47
C-Pe5	154	154	154	14,3	13,6	13,5	111	113	112	48	46	45
C-WR1	154	154	154	13,7	14,4	13,9	110	110	110	44	47	45
C-WR3	153	154	154	14,6	13,5	14,5	112	111	111	48	46	48
C-WR5	154	154	154	14,2	13,3	13,3	112	110	111	48	45	45

Os valores da Tabela 17 indicam que a adição de óxido de zinco não alterou a temperatura de fusão do PP, sendo assim, a adição de ZnO não interfere na estrutura cristalina deste componente nos compostos. Também pode-se concluir que o envelhecimento acelerado, por calor nas diferentes condições também não alteraram a cristalinidade do material.

Assim como na temperatura de fusão, a ΔH_m e a temperatura de cristalização não obteve diferenças significativas com a adição do ZnO, nem com a ação do envelhecimento acelerado. As diferenças encontradas entre o grau de cristalinidade dos compostos também não foram significativas, além do que podem estar dentro da margem de erro esperada na análise (TIGGEMANN, 2012).

As propriedades de resistência ao calor da blenda SEBS/PP aliada à adição de partículas inorgânicas possivelmente promoveu uma estabilidade térmica que permitiu aos compostos manter suas características físicas intactas mesmo nas temperaturas de ensaio, 105 °C para envelhecimento no ar e 70°C para envelhecimento em solução (DROBNY, 2007; SWIFT; BACIU; CHIELLINI, 2009; TIGGEMANN *et al.*, 2013).

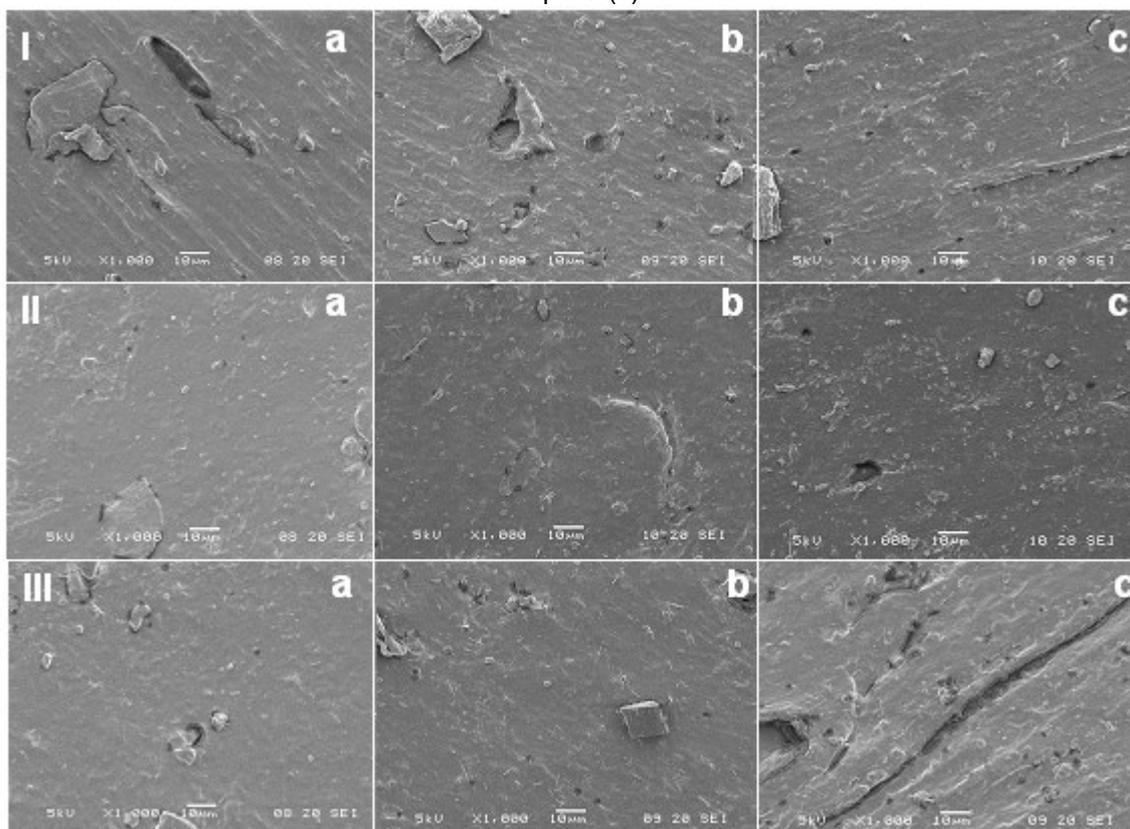
5.2.10 Morfologia

A Figura 43 apresenta as micrografias obtidas por MEV da superfície dos compostos sem envelhecimento e com envelhecimento (em circulação de ar e em solução de limpeza).

Nas imagens obtidas por MEV após o envelhecimento é possível observar, que a amostra Branco possui maior rugosidade em relação às amostras aditivadas com ZnO, favorecendo a formação de biofilme na superfície (NICHOLS, 2004).

Por fim, as superfícies envelhecidas em solução apresentaram rugosidades afloradas, sendo que o composto C-Pe apresenta maior erosão em relação ao C-WR, provavelmente pela menor granulometria do ZnO-WR, que favoreceu num melhor empacotamento, confirmando o menor DPC destes compostos.

Figura 43 – Imagens obtidas por MEV ampliadas 1000 vezes dos compostos: I: Branco, II: C-Pe1 e III: C-WR1. Sem envelhecimento (a), envelhecido com circulação de ar (b) e envelhecido em solução de limpeza (c).

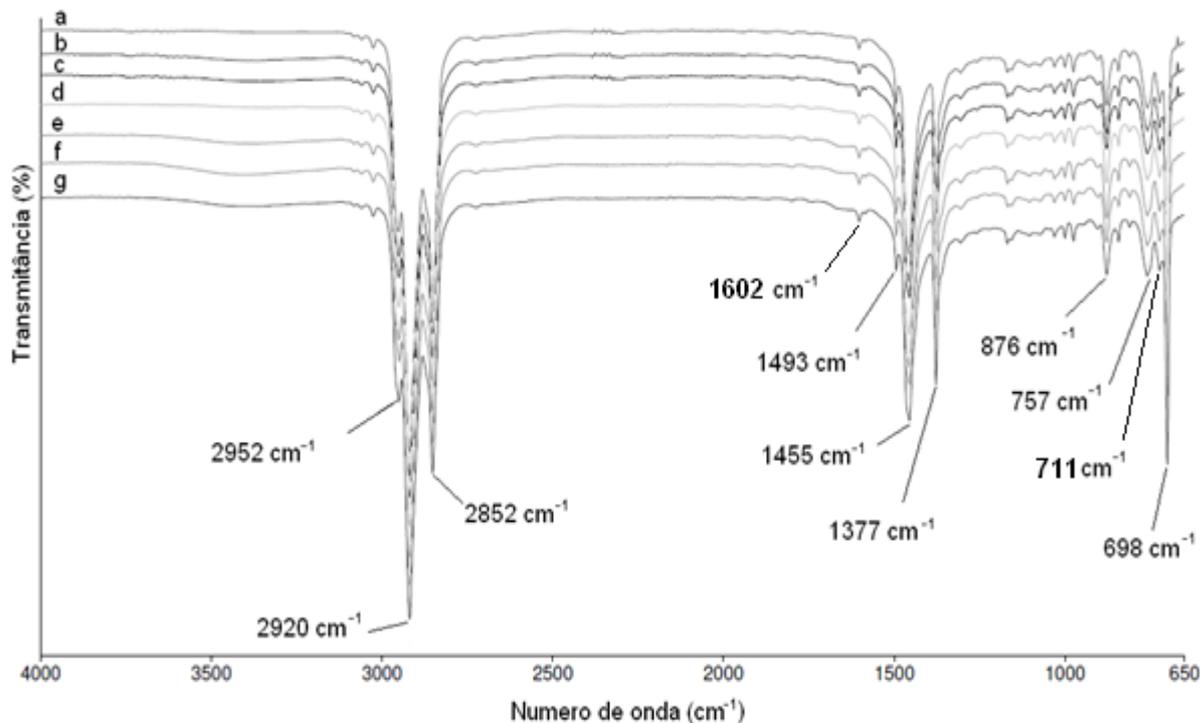


5.2.1 Análise química

A Figura 44 mostra os espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR dos compostos sem qualquer tipo de envelhecimento.

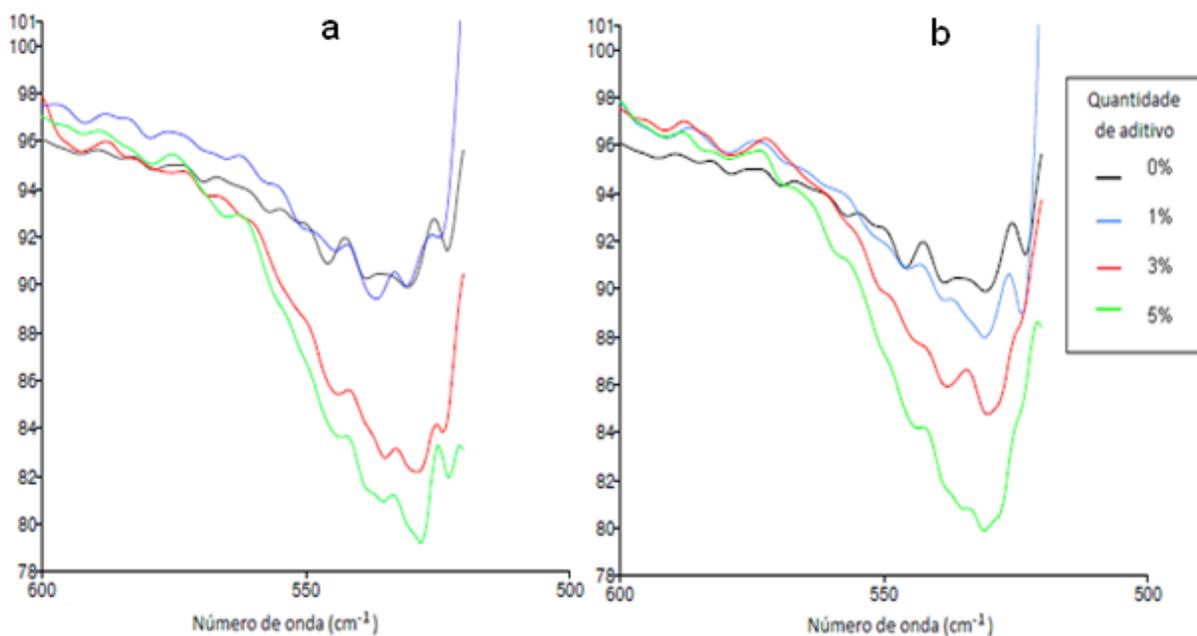
Não há diferenças significativas entre os espectros das diferentes amostras, visto que todos os compostos são formados pela mesma matriz. Podemos ressaltar que os espectros confirmam a presença de SEBS com picos típicos de estireno em 2952 , 1602 , 1493 , 757 e 698 cm^{-1} . Também podemos perceber a presença do PP com os picos típicos de metila fora da cadeia em 1455 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} (PAIVA *et al.*, 2013; ORLOV *et al.*, 2013; SOCRATES, 2004), Skrockiene *et al.* (2016), confirmou em seu estudo com nanocompósitos de poliuretano que os picos na região de 2920 , 2847 e 1455 cm^{-1} pertencem à cadeia polimérica. Já os picos típicos de CaCO_3 aparecem em 711 e 876 cm^{-1} (ZHAO *et al.*, 2014; DONATE-ROBLES; MARTÍN-MARTÍNEZ, 2011; SOCRATES, 2004).

Figura 44 – Espectros de FTIR-ATR dos compostos a base de SEBS/PP/óleo/calcita sem envelhecimento: a) Branco, b) C-Pe1, c) C-Pe3, d) C-Pe5, e) C-WR1, f) C-WR3 e g) C-WR5 de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .



Já a Figura 45 mostra espectros de infravermelho entre os comprimentos de onda de 600 cm^{-1} e 520 cm^{-1} . Os picos registrados próximo ao comprimento de onda 530 cm^{-1} apresentam diferenças de intensidade, aumentando conforme a maior quantidade de óxido de zinco (ZnO-Pe e ZnO-WR) no composto. De acordo com Socrates (2004), esta região do espectro pode ser associada às vibrações no plano do grupo C=C-C de isopropil benzenos. Socrates (2004) também afirma que nesta região pode aparecer bandas de vibração da ligação Zn-O. Este fato é confirmado por Dobrozhan et. al. (2015) que atribuiu a vibrações de ZnO as bandas próximas a essa região. Estes resultados indicam que o pico que aparece na amostra sem aditivo pertence ao grupo estireno do polímero, e com a adição de óxido de zinco nas formulações, as bandas de vibração Zn-O suprimem as bandas do polímero, aumentando de intensidade de acordo com o aumento da quantidade de aditivo incorporado no composto. As diferenças dos diversos picos que formam a banda dos aditivos indicam as diferenças entre os dois aditivos, ZnO-Pe e ZnO-WR, já discutidas.

Figura 45 – FTIR-ATR dos compostos carregados com a) ZnO-Pe e b) ZnO-WR.



As Figura 46 e Figura 47 apresentam os espectros de FTIR-ATR dos compostos envelhecidos em circulação de ar e em solução de limpeza, respectivamente.

Figura 46 – Espectros de FTIR-ATR dos compostos a base de SEBS/PP/óleo/calçita envelhecidos com circulação de ar: a) Branco, b) C-Pe1, c) C-Pe3, d) C-Pe5, e) C-WR1, f) C-WR3 e g) C-WR5 de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .

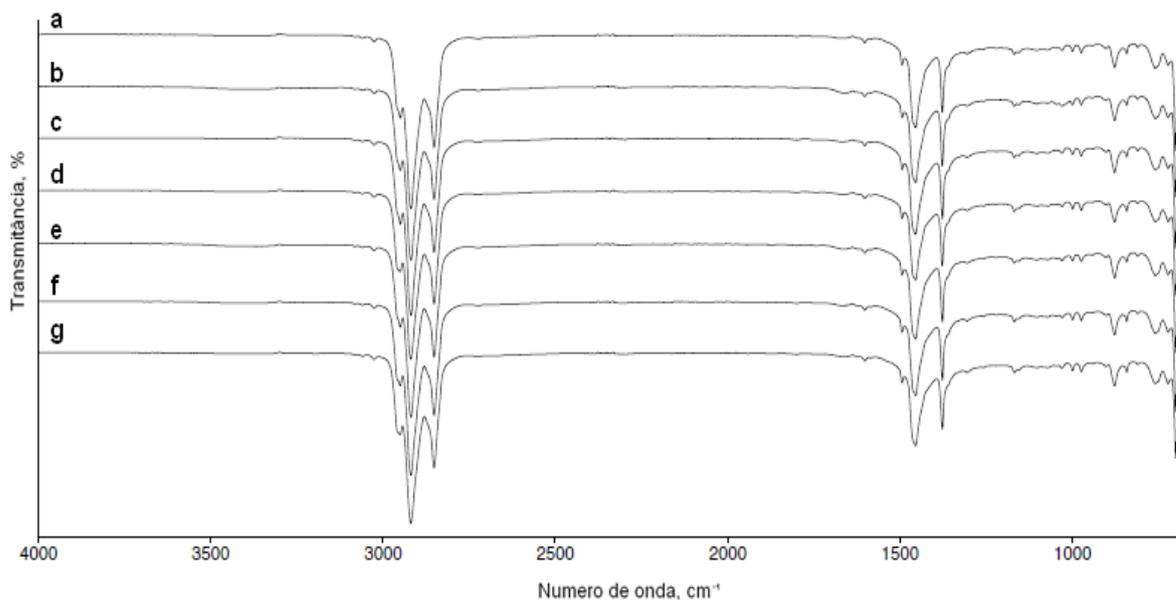
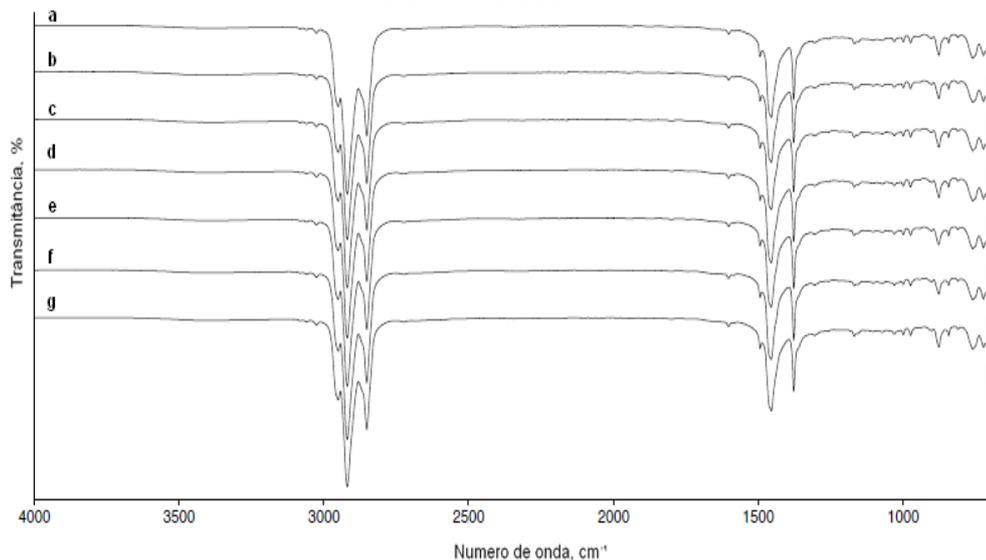


Figura 47 – Espectros de FTIR-ATR dos compostos a base de SEBS/PP/óleo/calcita envelhecidos em solução de limpeza: a) Branco, b) C-Pe1, c) C-Pe3, d) C-Pe5, e) C-WR1, f) C-WR3 e g) C-WR5 de 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹.

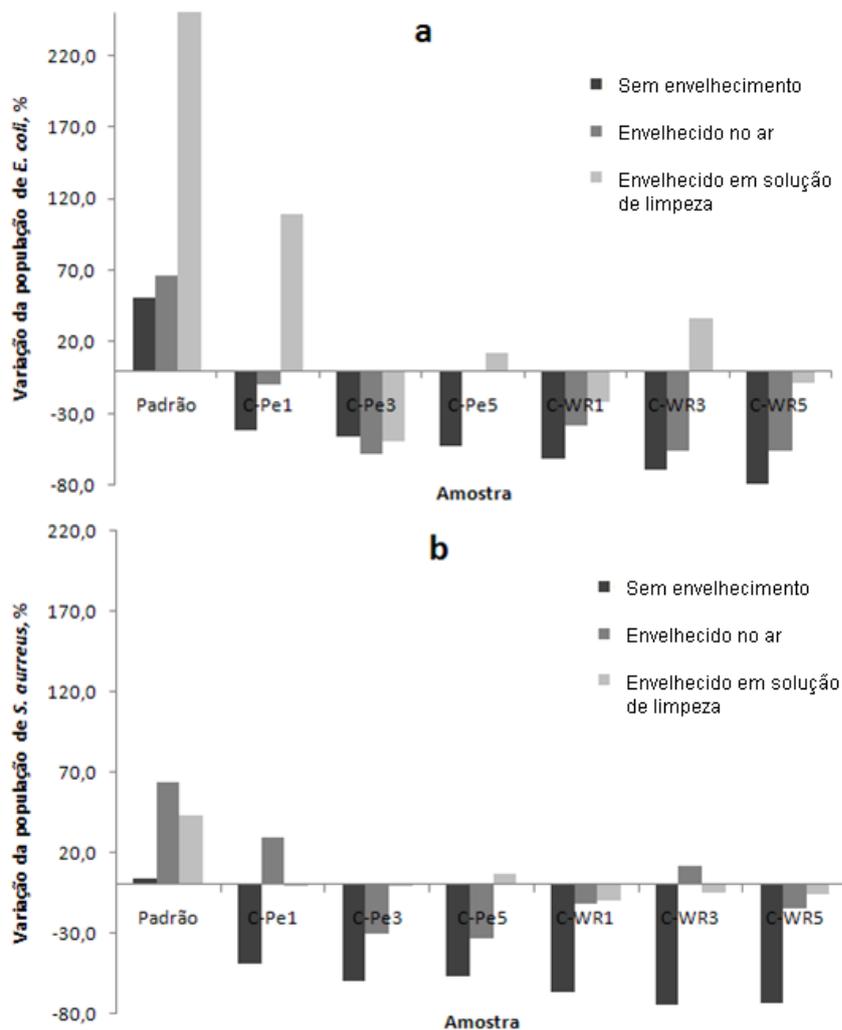


Não foram observadas variações nos espectros das amostras envelhecidas (no ar e em solução) comparados com as amostras sem envelhecimento que indiquem a ocorrência de processos degradativos. Um comportamento semelhante foi reportado em um composto polimérico à base de SEBS cujos espectros não mostraram mudanças químicas após o envelhecimento acelerado em câmara de simulação de intempéries com ciclos de ambiente seco e úmido num total de 88 h (COSTA *et al.*, 2015).

5.2.2 Atividade bacteriana

A Figura 48 apresenta os resultados obtidos no ensaio da variação bacteriana para as bactérias *Escherichia coli* (Figura 48a) e *Staphylococcus aureus* (Figura 48b) para as amostras sem envelhecimento, com envelhecimento em circulação de ar e com envelhecimento em solução de limpeza.

Figura 48 – Variação da população bacteriana para o ensaio de resistência bacteriana contra as bactérias a) *Escherichia coli* e b) *Staphylococcus aureus*.



Como esperado, os compostos sem aditivos antimicrobianos apresentaram um crescimento microbiano de *E. coli*, porém mostrou-se resistente ao ataque de *S. aureus*. Já comparando os compostos com aditivo, podemos observar que aqueles que possuem ZnO-WR apresentaram melhores resultados em relação às bactérias *E. coli* e *S. aureus* quando comparadas ao que possuem ZnO-Pe, indicando que o tamanho das partículas do aditivo antimicrobiano apresenta relevância em sua eficácia. A maior área superficial do ZnO-WR também pode ter favorecido a maior eficiência bactericida deste aditivo (APPLEROT *et al.*, 2009; JIANG; MASHAYEKHI; XING, 2009; SAWAI *et al.*, 1998).

Podemos observar uma redução de 79% na população de *E. coli* na amostra com 5% de ZnO-WR e 75% na população de *S. aureus* nas amostras com 3% de íons de ZnO-WR, como mostrados na Figura 48.

Nas amostras aditivadas com óxido de zinco (ZnO-Pe e ZnO-WR), o aumento da quantidade de aditivo melhorou a propriedade antimicrobiana; Já contra a *S. aureus*, as concentrações mais eficazes de óxido de zinco foram de 3%; de modo geral, as amostras mais eficientes foram as composições com ZnO-WR, considerando eficiência contra as duas bactérias estudadas.

Estudos apontam que os compostos de ZnO são mais eficientes contra bactérias gram-positivas (*S. aureus*) do que contra gram-negativas (*E. coli*) (LI *et al.*, 2009; SAWAI, 2003; AMORNPIKOSUK *et al.*, 2011) como mostram os resultados obtidos para maioria dos compostos. No entanto, o composto C-WR5 apresentou melhor eficiência contra bactéria *E. coli*, também já demonstrado por APPLEROT *et al.* (2009).

Apesar de os ensaios mecânicos, químicos e térmicos não evidenciarem indícios de degradação dos compostos, de alguma forma os envelhecimentos acelerados (com circulação de ar e em solução de limpeza) propiciaram um ambiente favorável na superfície dos compostos para a proliferação das bactérias. Como pode ser observado na Figura 48, os compostos Branco envelhecidos, principalmente em solução de limpeza, obtiveram maior variação da quantidade de bactérias. Também todos os compostos aditivados com ZnO reduziram sua atividade antibacteriana quando envelhecidos, a única exceção foi o C-Pe3 para *E. coli*. No caso dos compostos envelhecidos em solução de limpeza, a perda de atividade antibacteriana pode estar relacionada à retenção de líquido pelos compostos.

5.2.3 Resistência ao crescimento fúngico

Nos ensaios de resistência ao crescimento fúngico, todas as amostras se mostraram resistentes a *A. pullulans*, *C. albicans* e *P. chrysogenum*, no entanto, houve colonização de *A. niger* na superfície de todas as amostras após 7 dias de incubação como mostra a Tabela 18. A Figura 49 mostra o ensaio de resistência fúngica contra as cepas estudadas.

Figura 49 - Ensaio de resistência ao crescimento fúngico do composto Branco contra a) *Candida albicans*, b) *Aspergillus niger*, c) *Aerobasidium pullulans* e d) *Penicillium chrysogenum*

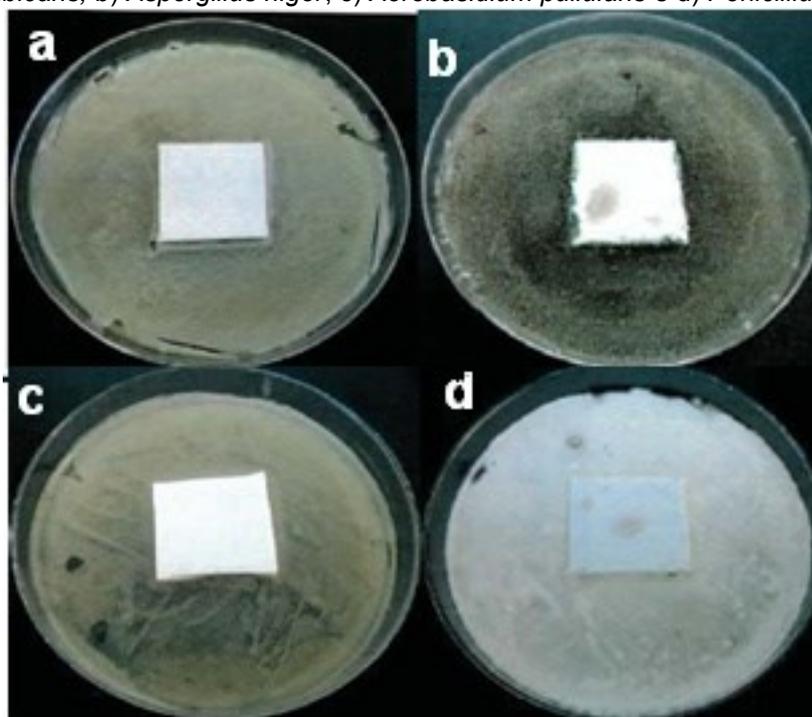


Tabela 18 – Porcentagem de crescimento das cepas na superfície dos compostos.

Cepa	Branco	C-Pe1	C-Pe3	C-Pe5	C-WR1	C-WR3	C-WR5
<i>C. albicans</i>	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
<i>A. niger</i>	10%	30%	30%	60%	40%	60%	40%
<i>A. pullulans</i>	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
<i>P. chrysogenum</i>	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

A ação fungicida de ZnO está relacionada ao efeito nocivo contra a formação de hifas fúngicas (HE *et al.*, 2011). No entanto, as amostras aditivadas com ZnO apresentaram piores resultados antifúngicos do que a amostra padrão quando testadas contra *A. niger*. Segundo Muñoz-Bonilla *et al.* (2012) as nanopartículas de óxido de zinco não produzem qualquer atividade contra *A. niger* em polímeros, como poliamida 6 e polietileno de baixa densidade. Suposições podem ser feitas

considerando a morfologia e estresse oxidativo de partículas de zinco como um fator de toxicidade (SAVI; J.; SCUSSEL, 2013).

Nos ensaios com as amostras envelhecidas em circulação de ar e em solução de limpeza, não houve crescimento das cepas *A. pullulans*, *C. albicans* e *A. niger*, já o fungo *P. chrysogenum* obteve início de crescimento no sétimo dia nas amostras C-Pe5 envelhecido no ar, C-Pe5, C-WR3 e C-WR5 envelhecidas em solução. De alguma forma o envelhecimento acelerado também propiciou condições favoráveis para proliferação deste fungo, ainda que com bastante resistência. Também podemos perceber que de alguma forma, as condições propícias para o crescimento do fungo *A. niger* nos compostos sem envelhecimento foram anuladas durante os envelhecimentos tornando as amostras resistentes à proliferação deste fungo.

6 Conclusões

Visando a obtenção de propriedades antimicrobianas em compostos a base de SEBS/PP/óleo/calcita foram adicionados dois tipos de óxidos de zinco (ZnO-Pe e ZnO-WR) à composição dos materiais. O estudo resultou nas seguintes conclusões:

O teor de óxido de zinco adicionado ao composto interfere diretamente no processamento e na densidade do material, porém não alterou a estabilidade térmica nem a dureza dos compostos.

A menor granulometria e maior área superficial do ZnO-WR quando comparado ao ZnO-Pe apresentou um papel importante nas propriedades dos compostos, resultando em diferenças de comportamento de compressão permanente, superfície após envelhecimento e eficiência bactericida.

A presença do ZnO ocasionou um leve aumento na resistência à tração, em contrapartida, reduziu sensivelmente o módulo elástico.

A forma como os compostos foram submetidos ao envelhecimento acelerado mostrou comportamentos distintos nas propriedades de cor e bactericida, sendo que o envelhecimento em solução de limpeza resultou em maiores diferenças em relação aos compostos sem envelhecimento ou envelhecidos em ar.

Os compostos aditivados com ZnO reduziram a atividade bacteriana do material, no entanto promoveu a proliferação do fungo *Aspergillus niger*. Os compostos mostraram-se resistentes a levedura *Candida albicans* e aos fungos *Aerobasidium pullulans* e *Penicillium chrysogenum*.

Os resultados obtidos nas propriedades físicas e químicas dos compostos envelhecidos em circulação de ar e em solução de limpeza não evidenciaram degradação, no entanto, os compostos submetidos a estas condições perderam a eficiência biocida.

De modo geral, os compostos aditivados com ZnO-WR foram mais eficientes que os compostos aditivados com ZnO-Pe, tanto nas propriedades inerentes de elastômeros termoplásticos quanto nas propriedades biocidas.

7 Sugestões para futuros trabalhos

Dos resultados deste estudo surgiram algumas sugestões para futuros trabalhos:

- Estudo do comportamento e características físicas, químicas e biológicas dos compostos perante o envelhecimento natural;
- Aprofundamento nos estudos sobre o mecanismo de ação do óxido de zinco sobre células de bactérias e fungos;
- Identificação e quantificação de microorganismos presentes nos materiais dos produtos em uso;
- Estudo de óxidos de zinco em escala dimensional inferior (nanométrica).

REFERÊNCIAS

AALTO-KORTE, K. et al. Occupational allergic contact dermatitis from 2-N-octyl-4-isothiazolin-3-one. **Contact Dermatitis**, 56, 2007. 160-163.

ABDALLA, M. A. et al. A study of the microbial content of the domestic refrigerators in Khartoum area (Khartoum North). **The Sudan Journal veterinary Science and Animal Husbandry**, 47, n. 1 & 2, 2008.

ABREU, F. O. M. S.; FORTE, M. M. D. C. Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas de Polipropileno com TPEs. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, 2006. 71-78.

ALIAS, S. S.; MOHAMAD, A. A. **Synthesis of Zinc Oxide by Sol-Gel Method for Photoelectrochemical Cells**. New York: Springer, 2014. ISBN 978-981-4560-77-1.

ALT, V. et al. An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement. **Biomaterials**, n. 25, 2004. 4383-4391.

ALTAN, M.; YILDIRIM, H. Effects of compatibilizers on mechanical and antibacterial properties of injection molded nano-ZnO filled polypropylene. **Journal of Composite Materials**, 25, n. 46, 15 Feb. 2012. 3189-3199.

AMERICAN ART PLASTICS. Celluloid. **American Art Plastics**, 2014. Disponível em: <<http://www.americanartplastics.com/celluloid.shtml>>. Acesso em: 26 Novembro 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven. **ASTM D 573 - 04 (2010)**, West Conshohocken, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. **ASTM D 570 - 98 (2010)e1**, West Conshohocken, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for rubber property - Durometer Hardness. **ASTM D 2240-05(2010)**, West Conshohocken, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Calculation of Viscosity-Gravity Constant (VGC) of Petroleum Oils. **ASTM D 2501-11**, West Conshohocken, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. **ASTM D 792 - 13**, West Conshohocken, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids. **ASTM D 471 - 12a**, West Conshohocken, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers –Tension. **ASTM D412 - 06ae(2013)**, West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. **ASTM D1238-13**, West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. **ASTM D 3418 - 15**, West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Rubber- Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA). **ASTM D 6370-99**, West Conshohocken, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Rubber Property - Compression Set. **ASTM D 395-14**, West Conshohocken, 2014.

AMORNPIKOSUK, P. et al. Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer. **Powder Technology**, n. 212, 27 June 2011. 432-438.

APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, n. 3, 2002. 113-126.

APPLEROT, G. et al. Enhanced Antibacterial Activity of Nanocrystalline ZnO Due to Increased ROS-Mediated Cell Injury. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, n. 19, 2009. 842-852.

ARORA, S. et al. Cellular responses induced by silver nanoparticles: In vitro studies. **Toxicology Letters**, n. 179, p. 93-100, 2008.

ASHARANI, P. V. et al. Cytotoxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells. **ACS Nano**, 3, n. 2, 2009. 279-290.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3^a ed. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1984. ISBN 0-471-03196-8.

BIRON, M. **Thermoplastics and Thermoplastic Composites**. Burlington: Elsevier, 2007.

BOLGAR, M. et al. **Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives**. Boca Raton: CRC Press, 2008.

BOUTAHAR, K.; CARROT, C.; GUILLET, J. Polypropylene during Crystallization from the Melt as a Model for Rheology of Molten-Filled Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 60, 1996. 103-114.

BRASKEM. **Tecnologia do PVC**. 2^a revista e ampliada. ed. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2006.

BRAYNER, R. et al. Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium. **Nano Letter**, 6, n. 4, 2006. 866-870.

BREWER, S. J. Damaged and Soiled Refrigerator Seals (Gaskets) from Commercial Food Premises: A Potential Reservoir for Food Pathogens. **Bioproducts Technology Consultant**, Agosto 2011. Disponível em: <http://www.bptc.co.uk/Fridge_Seals_Food_Pathogens/Report>. Acesso em: 23 julho 2015.

BRITO, T. T. D. Inimigos ocultos: o perigo que está na sua cozinha. **A Nutricionista.com**, [201-]. Disponível em: <<http://www.anutricionista.com/inimigos-ocultos-o-perigo-que-esta-na-sua-cozinha.html>>. Acesso em: 30 julho 2015.

BROWN, R. P.; SOULAGNET, M. J. F. A. G. Long-Term and Accelerated Ageing Tests on Rubbers. **Rapra Review Reports**, Shrewsbury, 10, n. 2, 2000. 3-20.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CATTO, A. L. **Resistência ao intemperismo natural e ataque fúngico de compósitos polímero-madeira**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 196. 2015.

CHALOUPKA, K.; YOGESHKUMAR., M.; SEIFALIAN, A. M. Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications. **Trends in Biotechnology**, 28, n. 11, Nov. 2010. 580-588.

CHANDA, M.; ROW, S. K. **Plastics Technology Handbook**. 4^a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

COSTA, P. et al. Effect of butadiene/styrene ratio, block structure and carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of thermoplastic elastomers after UV ageing. **Polymer Testing**, 42, 13 Feb 2015. 225-233.

COULTHWAIT, L. et al. The effect of free and encapsulated OIT on the biodeterioration of plasticised PVC during burial in soil for 20 months. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 56, 2005. 86-93.

D'ANTONIO, N. N. et al. Computer keyboard covers impregnated with a novel antimicrobial polymer significantly reduce microbial contamination. **American Journal of Infection Control**, n. 41, 2013. 337-339.

DAGOSTIN, V. S. et al. Bactericidal polyurethane foam mattresses: Microbiological characterization and effectiveness. **Materials Science and Engineering C**, n. 30, 2010. 705-708.

DALE JR., L. H. et al. Industrial Applications. In: MÜLLER, A. H. E.; MATYJASZEWSKI, K. **Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials**. Weinheim: WILEY-VCH, 2009. Cap. 10, p. 555-603.

DOBROZHAN, O. et al. Substructural investigations, Raman, and FTIR spectroscopies of nanocrystalline ZnO films deposited by pulsed spray pyrolysis. **Physica Status Solidi - A**, Weinheim, 212, n. 12, 10 sep 2015. 2915-2921.

DONATE-ROBLES, J.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M. Addition of precipitated calcium carbonate filler to thermoplastic polyurethane adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, 31, 2011. 795-804.

DROBNY, J. G. **Handbook of thermoplastic elastomers**. New York: William Adrew Publishing, 2007. ISBN 978-0-8155-1549-4.

ELSAESSER, A.; HOWARD, C. V. Toxicology of nanoparticles. **Advanced Drug Delivery Reviews**, n. 64, 2012. 129-137.

EREM, A. D.; OZCAN, G.; SKRIFVAR, M. In vitro assessment of antimicrobial polypropylene/zinc oxide nanocomposite fibers. **Textile Research Journal**, 20, n. 83, 13 June 2013. 2152-2163.

FINK, J. K. **A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers**. Massachusetts: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey e Scrivener Publishing, LLC, 2009. ISBN 978-0-470-60955-2.

GARBIM, V. J. Plastificante para Compostos de Borracha. **Borracha Atual**, [200-?]. 14-29. Disponível em: Acesso em 23 de julho de 20/7/2015.

GHOSH, S.; KHASTGIR, D.; BHOWMICK, A. K. Phase Modification of SEBS Block Copolymer by Different Additives and Its Effect on Morphology, Mechanical and Dynamic Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 67, 1997. 2015-2025.

GRIESSER, H. J. et al. Antimicrobial and Anti -Inflammatory Intelligent Surfaces. In: GRANDIN, H. M.; TEXTOR, M. **Intelligent Surfaces in Biotechnology: Scientific and Engineering Concepts, Enabling, Technologies, and Translation to Bio-Oriented Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2012. Cap. 6, p. 183-241. ISBN 978-0-470-53650-6.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

HARPER, C. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. 4^a. ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2002.

HE, L. et al. Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against Botrytis cinerea and Penicillium expansum. **Microbiological Research**, 166, 2011. 207-215.

HOFFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. London (Inglaterra): Hanser, 1996.

HONG, J. I. et al. Retarded cross-linking in ZnO-low-density polyethylene nanocomposites. **J. Mater. Res.**, 17, n. 5, May 2002. 940-943.

HUANG, Z. et al. Toxicological Effect of ZnO Nanoparticles Based on Bacteria. **Langmuir**, 24, 2008. 4140-4144.

INOUE, Y.; HAMASHIMA, H. Effect of Silver-Loaded Zeolite on the Susceptibility of Escherichia coli against Antibiotics. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, 3, 2012. 114-117.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. Antibacterial products - Test for antibacterial activity and efficacy. **JIS Z 2801 : 2010 (E)**, Tokyo, Japan, 2011.

JIANG, W.; MASHAYEKHI, H.; XING, B. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles. **Environmental Pollution**, n. 157, 2009. 1619-1625.

JONES, A. Killer Plastics: Antimicrobial Additives for Polymers. **Plastic Engineering**, 64, n. 8, Sept 2008. 34-38.

JONES, A. Choosing antimicrobial additives for plastics. **Plastics Additives & Compounding**, Sept./Oct. 2009. 26-28.

JONES, R. D. et al. Triclosan: A review of effectiveness and safety in health care settings. **American Journal of Infection Control**, 28, n. 2, 2000. 184-196.

KARAKAYA, N. et al. Effect of different fillers on physical, mechanical, and optical properties of styrenic-based thermoplastic elastomers. **Polymer Engineering and Science**, n. 50, 2010. 678-688.

KATTAS, L.; GASTROK, F.; LEVIN, I. Plastic Additives. In: HARPER, C. A. **Modern Plastics Handbook**. New York: McGraw-Hill, 2000. Cap. 4. ISBN 0-07-026714-6.

KEAR, K. E. Developments in Thermoplastic Elastomers. **Rapra Review Reports**, 14, n. 10, 2003. Report 166.

KENAWY, E.-R.; WORLEY, S. D.; BROUGHTON, R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. **Biomacromolecules**, 8, n. 5, May 2007. 1359-1384.

KHAN, M. A. I. et al. CIELAB color variables as indicators of compost stability. **Waste Management**, 29, 24 Sept 2009. 2969-2975. doi:10.1016/j.wasman.2009.06.021.

KISSEL, W. J.; HAN, J. H.; MEYER, J. A. Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Process and Applications. In: KARIAN, H. G. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003. Cap. 2.

KLINGSHIRN, C. F. et al. **Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications**. New York: Springer, 2010. ISBN 978-3-642-10577-7.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, n. 7, 9 Apr. 2014. 2833-2881.

KONG, H.; JANG, J. Antibacterial Properties of Novel Poly(methyl methacrylate) Nanofiber Containing Silver Nanoparticles. **Langmuir**, 24, 2008. 2051-2056.

KREY, P. F. **Obtenção de polipropileno modificado com metacrilato de glicidila e anidrido maleico e sua aplicação na compatibilização de blendas de**

polipropileno/poli(tereftalato de etileno). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 85. 2002.

LI, J. H. et al. Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, n. 64, 2009. 504-509.

LIBERMAN, S. Desmistificando a nanotecnologia em plásticos. In: SENAI-RS **18º Seminário de Atualidades Tecnológicas: plásticos, elastômeros e adesivos**. Porto Alegre: SENAI-RS, 2013. Professora Suzana.pdf, DVD do evento, 24 outubro 2013.

MAJITHIA, R.; SPEICH, J.; MEISSNER, K. E. Mechanism of Generation of ZnO Microstructures by Microwave-Assisted Hydrothermal Approach. **Materials**, 6, 18 June 2013. 2497-2507. doi:10.3390/ma6062497.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo, SP: Edgar Blücher Ltda, 1994.

MANRICH, S. **Processamento de termoplástico: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 2ª edição. ed. São Paulo: Artliber, 2013. ISBN 978-85-88098-72-5.

MARCO-AURELIO, D. P. Degradação e Estabilização de Polímeros. **Chemkeys**, 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 21 setembro 2015.

MARGOLIS, J. M. Elastomeric Materials and Processes. In: PLASTICS, M.; HARPER, C. A. **Modern Plastics Handbook**. New York: McGraw-Hill, 1999. Cap. 3. ISBN 0-07-026714-6.

MARKARIAN, J. Antimicrobials find new healthcare applications. **Plastics Additives & Compounding**, Jan./Feb. 2009.

MARQUIS, D. M.; GUILLAUME, É.; CHIVAS-JOLY, C. Properties of Nanofillers in Polymer. In: CUPPOLETTI, J. **Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods**. [S.l.]: InTech, 2011. Cap. 11, p. 261-284. ISBN 978-953-307-352-1. Disponível em: Acesso em: 05 agosto 2015.

MIRANDA, R. 14 Coisas que todo mundo faz no banheiro mas não deveria. **Fatos Desconhecidos**, 11 fevereiro 2015. Disponível em: <<http://www.fatosdesconhecidos.com.br/14-coisas-que-todo-mundo-faz-banheiro-mas-nao-deveria/>>. Acesso em: 01 agosto 2015.

MORKOC, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide**. Weinheim: WILEY-VCH, 2009. ISBN 978-3-527-40813-9.

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

MURPHY, J. **Additives for Plastics Handbook**. 2ª. ed. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2001. ISBN 1 8617 370 4.

MURPHY, J. **Additives for Plastics Handbook**. 2ª ed. ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2001.

NAGDI, K. **Rubber as an engineering material: guideline for users**. New York: Hanser, 1993.

NAWAZ, H. R. et al. Preparation of Nano Zinc Oxide and its Application in Leather as a Retanning and Antibacterial Agent, 2, n. 4, Abril 2011. 164-170.

NICHOLS, D. Anti microbial additives in plastics and the European Biocidal Products Directive. **Plastics Aditives & Compounding**, 4, n. 12, Dec. 2002. 14, 16-17.

NICHOLS, D. Biocides in Plastics. **Rapra Review Reports**, Shrewsbury, 15, n. 12, 2004.

ORLOV, A. S. et al. Determination of Styrene-Butadiene Rubber Composition by Attenuated Total Internal Reflection Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Spectroscopy**, 80, n. 1, Jan-Feb 2013. 47-53.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physic**, 98, 2005. 041301.

PADMAVATHY, N.; VIJAYARAGHAVAN, R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. **Science and Technology of Advanced Materials**, 9, 2008. 7. 035004.

PAIVA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 5ª edição. ed. Stamford: Cengage Learning, 2013. ISBN 978-1-285-46012-3.

PANYALA, N. R.; PEÑA-MÉNDEZ, E. M.; HAVEL, J. Silver or silver nanoparticle: a hazardous threat to the environment and human health? **Journal of Applied Biomedicine**, 6, June 2008. 117-129.

PASQUET, J. et al. Antimicrobial activity of zinc oxide particles on five microorganisms of the Challenge Tests related to their physicochemical properties. **International Journal of Pharmaceutics**, 460, n. 1-2, 2 Jan. 2014. 92-100.

PEREYRA, A. M. et al. A-type zeolite containing Ag⁺/Zn²⁺ as inorganic antifungal for waterborne coating formulations. **Progress in Organic Coatings**, n. 77, 2014. 213-218.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M.-A. **Aditivação de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013. ISBN 978-85-88098-78-7.

RAHIM, N. A. A. et al. Study on Effect of Filler Loading on the Flow and Swelling Behaviors of Polypropylene-Kaolin Composites Using Single-Screw Extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, 119, 2011. 73-83.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The Plasticizer Market: an Assesment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challengers. **Progress in Polymer Science**, n. 29, 2004. 1223-1248.

RAJENDRAN, R. et al. Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, 2, n. 1, 2010. 202-208.

RAMANI, M.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C. Preliminary investigations on the antibacterial activity of zinc oxide nanostructures. **J Nanopart Res**, n. 15, 2013. 1557-1568.

REINCKE, K.; GRELLMANN, W.; FRIEDEL, J. Influence of Process Oils on the Mechanical Properties of Elastomers. **Kautshuk Gummi Kunststoffe**, n. 10, 2009. 506-514.

RIBEIRO, V. F. **Estudo da influência do tipo de plastificante e da calcita nas características de fogging e nas propriedades de compósitos termoplásticos a base de SEBS/PP**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2. ed. ed. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2007. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI.

SÁNCHEZ-VALDES, S. et al. Mechanical and Antimicrobial Properties of Multilayer Films with a Polyethylene/Silver Nanocomposite Layer. **Journal of Applied Polymer Science**, 111, 2009. 953-962.

SARKAR, J. et al. Biosynthesis and safety evaluation of ZnO nanoparticles. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, 37, n. 2, 2014. 165-171.

SAVI, G. D.; J., A. J. B. A.; SCUSSEL, V. M. Antifungal properties of Zinc-compounds against toxigenic fungi and mycotoxin. **International Journal of Food Science Technology**, 48, 2013. 1834-1840.

SAWAI, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. **Journal of Microbiological Method**, n. 54, 20 Jan. 2003. 177-182.

SAWAI, J. et al. Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, 86, n. 5, 1998.

SEIDEL, A. (Ed.). **Properties and behavior of polymers**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. ISBN 978-0-470-59670-8.

SENAI COURO E MEIO AMBIENTE. **LM 3598/15 - Determinação de atividade antibacteriana em material polimérico**. Instituto Senai de Tecnologia em Couro e Meio Ambiente. Estância Velha. 2015a.

SENAI COURO E MEIO AMBIENTE. **LM 3599/15 - Determinação da resistência ao ataque microbiano em palmilhas, laminados, sintéticos e laminados**. Instituto Senai de Tecnologia em Couro e Meio Ambiente. Estância Velha. 2015b.

SENGERS, W. G. et al. Distribution of oil in olefinic thermoplastic elastomer blends. **Polymer**, 21 June 2005. 6391-6401.

SENGERS, W. G. F. **Rheological properties of olefinic thermoplastic elastomer blends**. Delft University of Technology. Delf. 2005. (9090198121).

SENGUPTA, P. **Morphology of Olefinic Thermoplastic Elastomers Blends**. University of Twente. Enschede (Holanda), p. 200. 2004. (90 365 2108 4).

SETZ, S. et al. Morphology and Mechanical Properties of Blends of Isotactic or Syndiotactic Polypropylene with SEBS Block Copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 59, 1997. 1117-1128.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, 26, n. 3, Jan. 2008. 246-265.

SHANKS, R.; KONG, I. Thermoplastic Elastomers. In: EL-SONBATI, A. Z. **Termoplastic Elastomers**. 1ª. ed. Rijeka: InTech, 2012. Cap. 8, p. 137-154.

SILVESTRE, C. et al. Preparation and characterization of isotactic polypropylene/zinc oxide microcomposites with antibacterial activity. **Polymer Journal**, 13 Feb. 2013. 1-8.

SKROCKIENE, V. et al. Properties of mechanically recycled polycaprolactone-based polyurethane/polycaprolactone blends and their nanocomposites. **Journal of Elastomers & Plastics**, 48, n. 3, 2016. 266-286.

SOCIETY OF PLASTICS INDUSTRY, INC. **Plastics Engineering Handbook of Society of Plastics Industry**. 5th. ed. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2000. ISBN 0-412-99181-0.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. 3a ed. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004. ISBN 0 470 09307 2.

SOFTER GROUP. LAPRENE® (SEBS). **SOFTER GROUP**. Disponível em: <http://www.softergroup.com/pt/laprene_sebs>. Acesso em: 25 julho 2015.

SONTAKKE, T. K. et al. Nano ZnO grafted on MAA/BA/MMA copolymer: An additive for hygienic coating. **Progress in Organic Coatings**, n. 74, 2012. 582-588.

SPEIRS, J.; ANTERTON, A.; ANDERSON, J. G. A study of the microbial content of the domestic kitchen. **International Journal of Environmental Health Research**, 5, n. 2, 1995. 109-122.

SUGIMOTO, M. et al. Rheology and morphology change with temperature of SEBS/hydrocarbon oil blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 47, n. 10, 15 May 2009. 955-965.

SUN, X. W.; YANK, Y. **ZnO Nanostructures: and Their Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2012. ISBN 978-9-81430-391-0.

SWALLOWE, G. M. Environmental Effects. In: SWALLOWE, G. M. **Mechanical Properties and Testing of Polymers: An A-Z Reference**. Leicestershire: Springer Science, 1999. Cap. 14, p. 52 - 56. ISBN 978-94-015-9231-4.

SWIFT, G.; BACIU, R.; CHIELLINI, E. Environmentally Degradable Polyolefins. **ACS SYMPOSIUM SERIES**, Washington, 1004, 2009. 2-16.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing**. 2^a. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

TANKHIWALE, R.; BAJPAI, S. K. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, n. 90, 2011. 16-20.

TERRY, B. **Plastic Free: How I Kicked the Plastic Habit and How You Can Too**. New York: Skyhorse Publishing, 2012. ISBN 978-1-61608-624-2.

THE FREEDONIA GROUP. World Thermoplastic Elastomers. **Freedonia Group**, 2015. Disponível em: <<http://www.freedoniagroup.com/industry-study/3326/world-thermoplastic-elastomers.htm>>. Acesso em: 18 agosto 2016.

THOMÉ, I. P. S. et al. Bactericidal Low Density Polyethylene (LDPE) urinary catheters: Microbiological characterization and effectiveness. **Materials Science and Engineering: C**, n. 32, 2012. 263–268.

TIGGEMANN, H. M. **Desenvolvimento de nanocompósitos com matriz elastomérica**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 75. 2012.

TIGGEMANN, H. M. et al. Use of wollastonite in a thermoplastic elastomer composition. **Polymer Testing**, 32, 2013. 1373-1378. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.08.017>.

TOMACHESKI, D. et al. Efficiency of silver-based antibacterial additives and its influence in thermoplastic elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, 133, 2016. 43956.

TORMENTO, L. Plastificantes em Borrachas. **Borracha atual**, 86, Jan/Fev 2010. 50-51.

TORMENTO, L. A. Elastômeros Termoplásticos. **Borracha Atual**, [201-?]. Disponível em: <<http://www.borrachaatual.com.br/adm/materias/e98c03cdc70003a966e4aa8e6094a5f7.pdf>>. Acesso em: 15 Junho 2015.

UNILEVER. How to Clean Your Shower Mats. **Cleanipedia: Home of Great Housekeeping & Cleaning Tips from Experts**, 2015. Disponível em: <<https://www.cleanipedia.com/gb/bathroom-kitchen/how-to-clean-your-shower-mats>>. Acesso em: 01 agosto 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. **Análise Granulométrica a laser, Análise DRX (Quali e Quantitativa)**. Departamento de Materiais. Porto Alegre. 2015.

WARD, I. M. **Mechanical Properties of Solid Polymers**. 3^a. ed. Leeds: Jhon Wiley & Sons, 2013. ISBN 978-1-4443-1950-7.

WHITE, J. L.; KIM, K.-J. **Thermoplastic and Rubber Compounds**. Munich: Hanser, 2008. ISBN 978-3-446-40980-4.

WRIGHT, D. **Failure of Plastics and Rubber Products: Causes, Effects and Case Studies Involving Degradation**. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2001. ISBN 1-85957-517-X.

XANTHOS, M. **Functional Fillers for Plastics**. 2^a. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2010.

YAMAMOTO, O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. **International Journal of Inorganic Materials**, n. 3, 14 agosto 2001. 643-646.

YAMAMOTO, O. et al. Influence of powder characteristic of ZnO on antibacterial activity - effect of specific surface area. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 106, n. 10, Oct. 1998. 1007-1011. Japonês.

ZHANG, L. et al. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). **Journal of Nanoparticle Research**, n. 9, 2007. 479-489.

ZHANG, Z.; WANG, S.; ZHANG, J. Large Stabilizing Effect of Titanium Dioxide on Photodegradation of PVC/ α -Methylstyrene-Acrylonitrile Copolymer/Impact Modifier-Matrix Composites. **Polymer Composites**, 35, 2014. 2365-2375. DOI: 10.1002/pc.22904.

ZHAO, H. et al. Determination of calcium carbonate and styrene-butadiene latex content in the coating layer of coated paper. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 2014. 1571-1576.