

Nanocompósitos de Poliolefinas/Óxido de cobre para Aplicações Antibacterianas

Renan Rodrigues Kalikoski¹; Griselda Galland Barrera²

1 - Aluno de graduação do Instituto de Química - UFRGS
2 - Orientadora e professora do Instituto de Química - UFRGS

Introdução

A nanotecnologia, na última década, se tornou uma área de grande interesse para a ciência dos materiais, principalmente pelo estudo dos nanocompósitos poliméricos. Pesquisas têm sido realizadas associando o uso de diferentes matrizes poliméricas (como polietileno, polipropileno, polianilina, poliestireno, etc.) à nanopartículas específicas (prata, ouro, grafeno, nanotubos de carbono, sílica, etc.), capazes de proporcionar novas propriedades à matriz polimérica, diferentes das propriedades apresentadas pelo polímero puro. Os polímeros são os materiais de primeira escolha devido à sua morfologia específica, natureza química e estrutural, com as longas cadeias poliméricas permitindo a incorporação e dispersão fina de nanopartículas. O polietileno é utilizado em diversas áreas devido às suas características de preço baixo, inércia química e processamento relativamente fácil. As nanopartículas de óxido de cobre (CuO) têm sido investigadas por vários pesquisadores como um agente antimicrobiano eficaz, sendo testadas em diversas bactérias, tanto gram positivas quanto gram negativas.

Objetivo

Neste trabalho focalizamos a síntese de nanocompósitos por polimerização *in situ* de etileno com catalisador metaloceno. O objetivo principal é obter uma boa distribuição das nanopartículas de CuO na matriz polimérica, a fim de proporcionar aumento das propriedades do nanocompósito, com foco na ação antimicrobiana, bem como avaliar suas propriedades térmicas e mecânicas.

Metodologia

As nanopartículas utilizadas neste trabalho foram preparadas na pelo grupo de pesquisa do professor Carlos Bergmann. Foram sintetizadas por combustão a partir de nitrato de cobre trihidratado $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), misturados em volume de água deionizada suficiente para dissolução. A combustão foi realizada em um recipiente de aço, em um forno do tipo mufla, dentro de uma capela com exaustão e controle de temperatura em 400°C. A partir da composição estequiométrica da mistura redox obteve-se uma proporção de nitrato de cobre-glicina de 1:1, 10, pela qual calculou-se os moles usados para as reações ricas e deficientes em combustível. A figura 1, abaixo, exemplifica o processo utilizado:

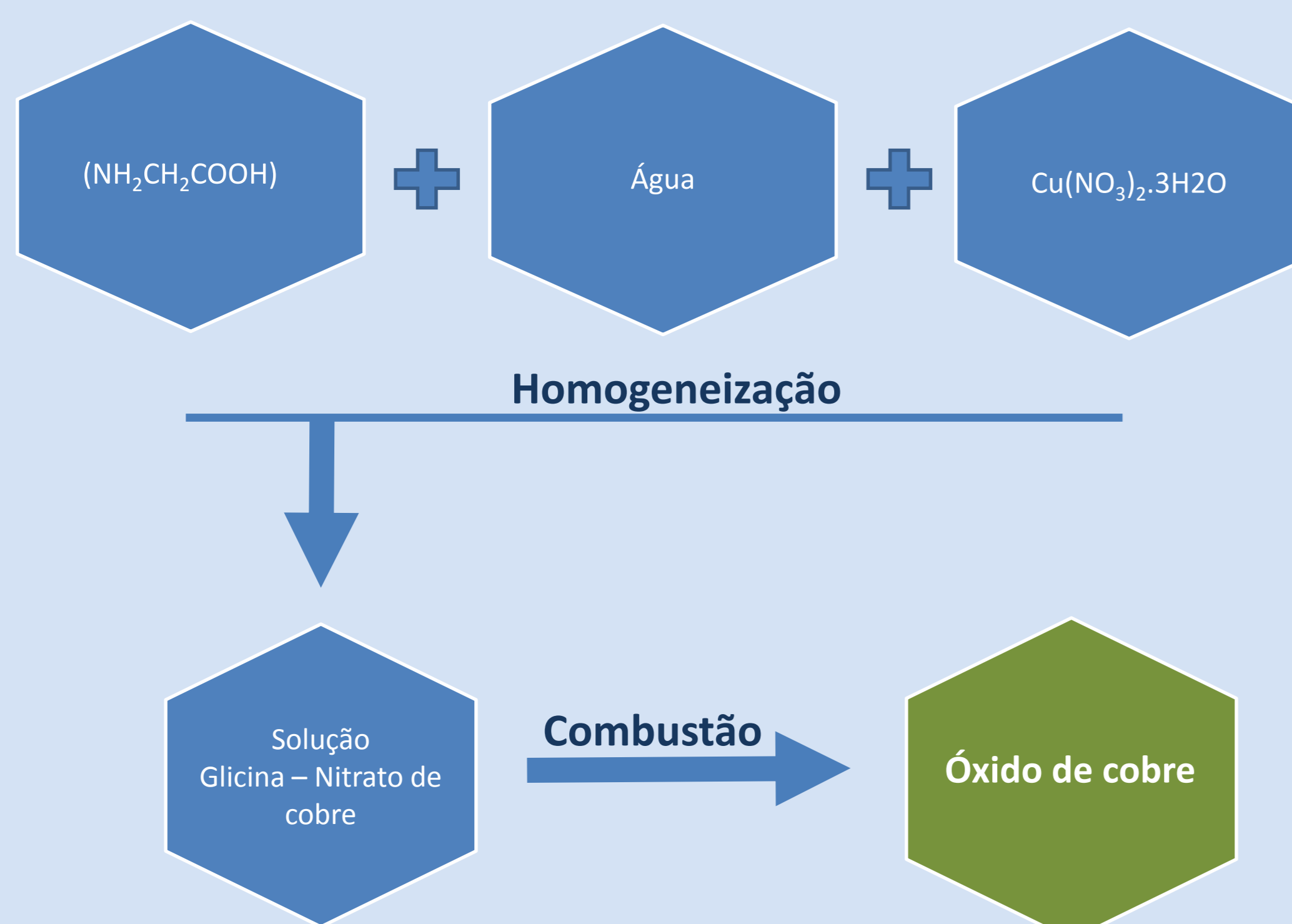


Figura 1. Fluxograma de obtenção das nanopartículas de óxido de cobre a partir de síntese por combustão em solução de glicina-nitrato em água.

O etileno é polimerizado na presença das nanopartículas de CuO (polimerização *in situ*) em reator Parr de 100mL à 40°C e pressão de eteno de 3,0 bar, durante 30 min. É utilizado catalisador metalocênico Cp_2ZrCl_2 na quantidade de 4×10^{-6} mol. Como solvente é utilizado tolueno seco, mantido sob atmosfera inerte de argônio, e como cocatalisador é utilizado metilaluminoxano (MAO), na razão Al/Zr = 1000.

Para cada tipo de reação há uma massa exata de carga a ser utilizada, a fim de satisfazer as proporções de 1%, 3% e 5%, denominadas como PECuO 1%, PECuO 3% e PECuO 5%, respectivamente. O volume total das reações é 50mL. Desses, 1,92mL são de MAO (1,82mL no reator, 0,1mL na carga). O restante do volume é formado basicamente por tolueno, sendo composto também pelo volume da carga e do catalisador, os quais são muito pequenos. A adição dos compostos ao reator segue esta ordem: tolueno, MAO, carga (CuO), catalisador. Após isso, é aberta a válvula para a entrada do eteno sob pressão controlada e ligada a agitação. As reações são finalizadas com acetona e posteriormente o material é lavado com etanol. A figura 2, a seguir, demonstra como o processo é feito:

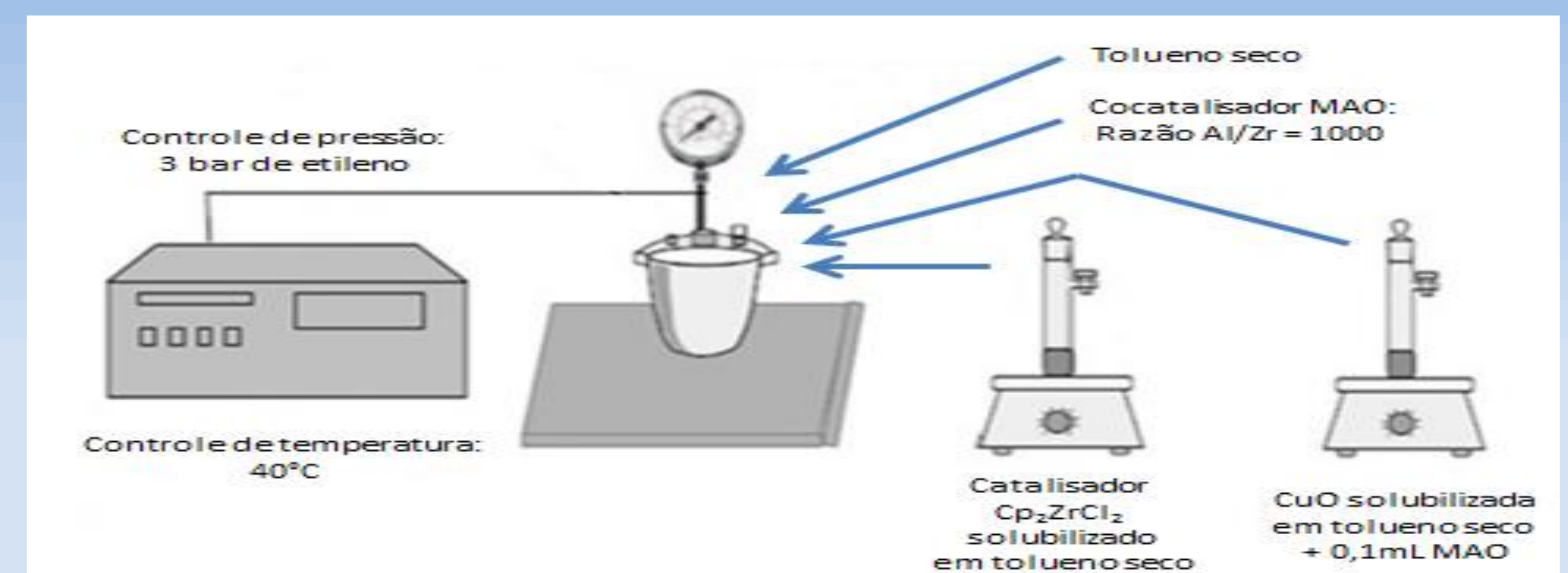


Figura 2. Esquema de realização da polimerização *in situ*

Resultados

Na tabela 1, a seguir, é possível ver os resultados das polimerizações. Todas elas foram feitas em triplicata e os valores apresentados, exceto para as polimerizações homogêneas, que não possuem carga, são referentes às polimerizações cujo percentual teórico de carga foi mais próximo de 1%, 3% e 5%, respectivamente.

Tabela 1. Resultados das polimerizações:

Nanopartículas	Rendimento (g)	Quantidade de carga (mg)	% Teórico de carga	Atividade catalítica	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de cristalização (°C)	% Cristalinidade
PE HOMO	8,5	-	-	142,6	129	117	44
PECuO 1%	6,0	73	1,2	99,9	131	121	57
PECuO 3%	5,7	214	3,7	95,7	131	119	45
PECuO 5%	7,2	357	4,9	120,2	132	119	46

Os rendimentos das polimerizações foram próximos ao esperado, resultando em percentuais teóricos de acordo com o objetivo da pesquisa.

As temperaturas de fusão e cristalização dos três tipos de nanocompósitos foram bastante parecidas, variando no máximo 2°C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanocompósitos:

A morfologia dos nanocompósitos e das nanopartículas foi estudada por MEV.

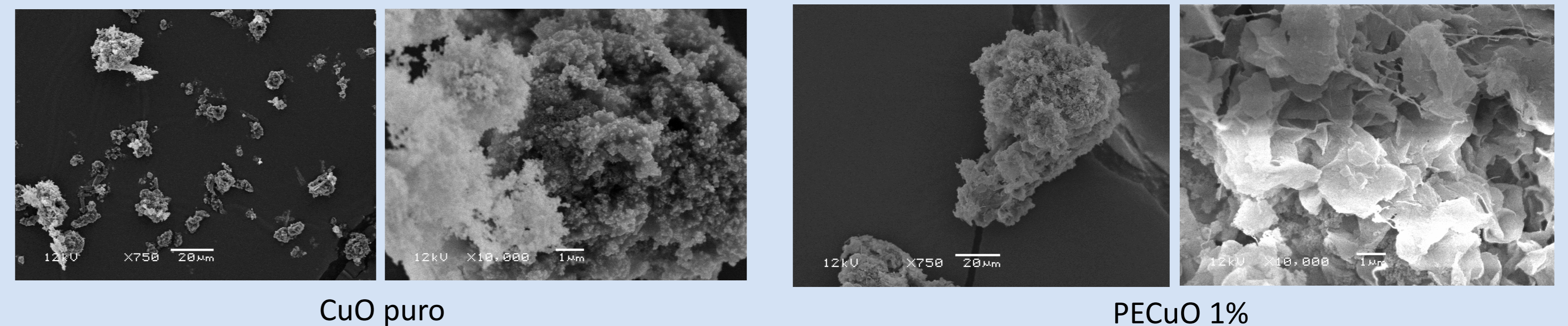


Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanocompósitos.

Nas micrografias dos nanocompósitos acima a carga parece estar encoberta pelo polímero.

Teste antibacteriano:

Este teste qualitativo foi realizado para dois tipos de bactérias, Staphylococcus aureus e Escherichia coli. As amostras foram mantidas em contato com as bactérias em uma placa de ágar totalmente contaminada durante 24 horas, com temperatura controlada de 37°C.



Figura 4. Teste antibacteriano para os nanocompósitos puros (sem carga)



Figura 5. Teste antibacteriano das nanopartículas puras.



Figura 6. Placa de ágar após a retirada dos filmes de PECuO 1% e PECuO 5%

Para o teste com as nanopartículas foram feitos poços, onde elas foram adicionadas. As nanopartículas de CuO apresentaram atividade antibacteriana, criando halos ao redor dos poços. Todos os filmes apresentaram atividade antibacteriana quando colocados em contato com as bactérias.

Conclusões

Nanocompósitos de polietileno/CuO foram obtidos por polimerização de etileno com bons rendimentos, boa estabilidade térmica e com atividade antimicrobiana frente a Escherichia coli e Staphylococcus aureus.

Referências bibliográficas:

- F.C. Fim, J.M. Guterres, N.R.S Basso, G.B. Galland, Polyethylene/graphite nanocomposites obtained by *in situ* polymerization, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **48**, pp.692-698, 2010.
- F.C. Fim, N.R.S Basso, A.P. Graebin, D.S. Azambuja, G.B. Galland, Thermal, electrical, and mechanical properties of polyethylene-graphene nanocomposites obtained by *in situ* polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **128(5)**, pp.2630-2637, 2012.
- Dizaj, S., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. and Adibkia, K. (2014). Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, **44**, pp.278-284.