

Síntese e caracterização de nanocompósitos de polietileno com prata encapsulada em sílica 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

Nanocompósitos poliméricos são materiais nos quais, uma carga de tamanho nanométrico, é dispersa em uma matriz polimérica. A prata é um conhecido agente antimicrobiano de amplo espectro. Os nanocompósitos poliméricos com prata apresentam atividade antimicrobiana longa e, além disto, não apresentam toxicidade para as células humanas. A novidade deste trabalho é o uso de nanopartículas de prata estabilizadas em uma matriz de sílica, como carga, adicionada à polimerização de etileno. Este tipo de materiais podem ser utilizados como embalagem para alimentos, assim como em dispositivos para medicina, como cânulas e cateteres, entre outras aplicações.

Objetivo

Síntese de nanocompósitos poliméricos com propriedade antibacteriana, através da polimerização *in situ*, utilizando sílica com nanopartículas de prata e matriz polimérica de polietileno.

Metodologia

O etileno foi polimerizado na presença das nanopartículas (polimerização *in situ*) e também com o catalisador suportado nas nanopartículas (polimerização suportada), em um reator Parr com capacidade de 100 ml, à 50°C durante 30 minutos e a pressão de etileno de 3,0 bar. Foi utilizado catalisador metalocênico (Cp₂ZrCl₂), nas concentrações de 4x10⁻⁶ e 2x10⁻⁵ mol. Tolueno seco foi utilizado como solvente e metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. Na polimerização suportada uma mistura do catalisador, nanopartículas e MAO em tolueno seco é deixada para reagir por durante duas horas a 50°C, com agitação. Após o tempo de reação, o sólido decantado é lavado três vezes com tolueno antes de ser inserido no reator. O teor de Zr no catalisador suportado assim como o teor de prata nas sílicas e nos nanocompositos foram analisados por ICP-OES. Os nanocompositos foram caracterizados por DSC, TGA e MEV.

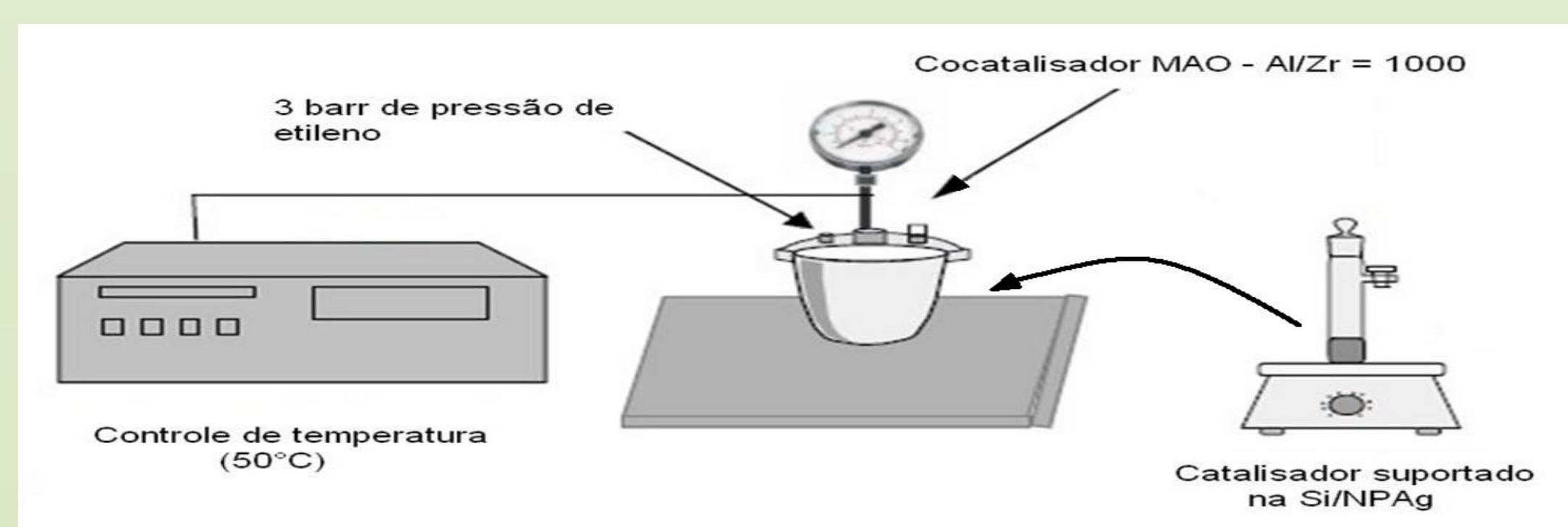


Figura 1. Suporte do catalisador e polimerização de etileno

Resultados

As nanopartículas desta pesquisa foram preparadas por outro grupo de pesquisa por duas rotas, ácida (HCOOH) e básica (NaOH). Elas foram preparadas a fim de se satisfazer as razões 2, 4 e 8, entre APTMS/Ag, variando-se apenas a quantidade de APTMS entre elas. Deste modo, temos as seguintes relações molares: APTMS/Ag = 2 (NP2), APTMS/Ag = 4 (NP4) e APTMS/Ag = 8 (NP8).

APTMS = 3-aminopropiltrimetoxisilano

Os diâmetros das nanopartículas são de 55 nm para NP2, 23 nm para NP4 e 13 nm para NP8. Mostrando assim, que com o aumento da razão APTMS/Ag diminui o diâmetro das nanopartículas.

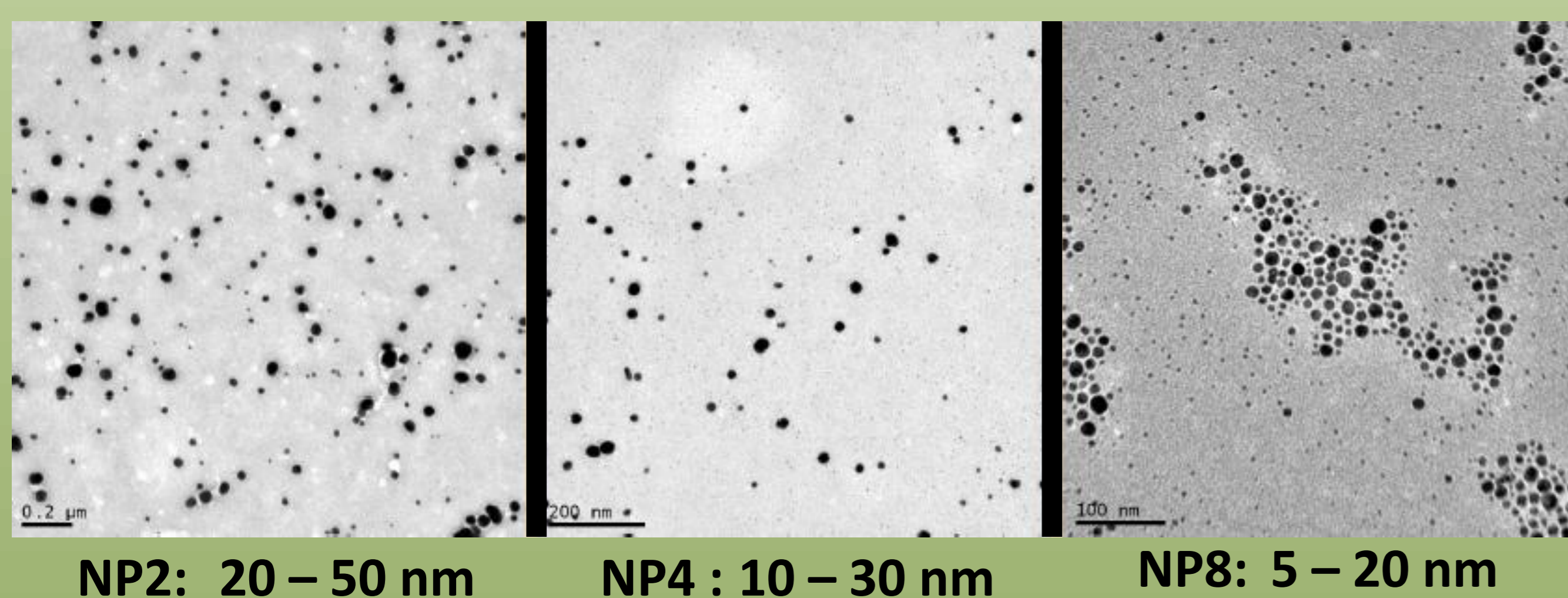


Figura 2. Imagem de TEM das nanopartículas

A união entre as nanopartículas de prata com a sílica se dá por ligação covalente. Assim, temos as cargas prontas para as polimerizações.

Sílica+NP2 = SiAg2

Sílica+NP4 = SiAg4

Sílica+NP8 = SiAg8

Tabela 1. Resultados das polimerizações "não suportada" e "suportada", com 50 mg e concentração de catalisador igual a 4 x 10⁻⁶ mol, para as duas rotas de estudo.

Nanocompósito	Rota	Polimerização	Rendimento (g)	% SiAg	%Ag	Tini (°C)	Tmax (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
PEHOMO	-	-	7,6	-	-	265	496	116	133
PE/SiAg2	NaOH	Não suportada	7,7	0,8	0,004	268	495	117	134
		Suportada	6,5	0,8	0,004	284	492	117	135
PE/SiAg4	NaOH	Não suportada	7,5	0,7	0,005	276	487	117	135
		Suportada	4,8	0,8	0,005	279	490	116	136
PE/SiAg8	NaOH	Não suportada	6,6	0,8	0,024	280	492	117	133
		Suportada	5,0	1,0	0,030	281	500	117	136
PE/SiAg2	HCOOH	Não suportada	7,2	0,7	0,017	269	485	117	135
		Suportada	6,5	0,8	0,019	273	484	117	134
PE/SiAg4	HCOOH	Não suportada	7,3	0,7	0,017	277	502	116	133
		Suportada	6,5	0,8	0,019	288	497	116	137
PE/SiAg8	HCOOH	Não suportada	6,2	0,8	0,007	290	492	118	134
		Suportada	7,0	0,7	0,006	283	499	116	137

Percentual teórico de SiAg (% SiAg); Percentual de prata nos nanocompósitos (%Ag); Temperaturas inicial (Tini) e final (Tmax) de degradação das amostras da análise de TGA; Temperaturas de cristalização (Tc) e de fusão (Tm) das amostras, determinadas por DSC.

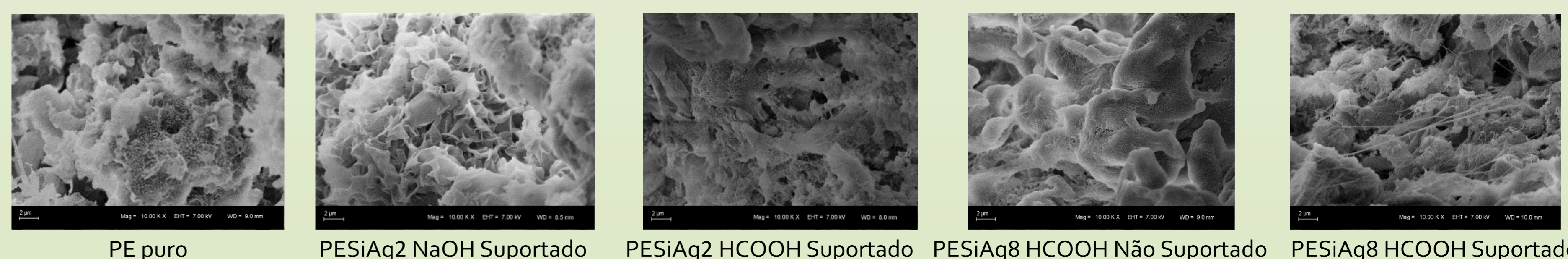
Houve um padrão em relação ao rendimento dos dois tipos de polimerizações (não suportada e suportada), tendo as polimerizações não suportadas, quase sempre, maiores rendimentos do que as polimerizações suportadas, o que já era esperado, pois na polimerização suportada nem todos os sítios são ativos.

O percentual de prata nos nanocompósitos variou bastante ao se comparar as duas rotas de estudo (ácida e básica), tendo a rota ácida quase 4 vezes mais prata do que a rota básica, nas cargas SiAg2 e SiAg4. Para as cargas SiAg8 o resultado foi invertido, apresentando mais prata (5 vezes mais) nos nanocompósitos feitos a partir da rota básica.

A temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com carga, analisadas por TGA, foi superior em até 20°C comparada à do polímero puro. Porém, a temperatura final de degradação do polímero puro foi levemente superior que a temperatura final de alguns nanocompósitos com carga.

As temperaturas de cristalização e fusão, analisadas por DSC, não apresentaram variações significativas em relação ao polímero puro.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanocompósitos:



A morfologia dos nanocompósitos foi dependente do tipo de rota e de polimerização a que foi submetida a carga, sendo ela diferente para cada um dos nanocompósitos.

Teste antibacteriano dos nanocompósitos:

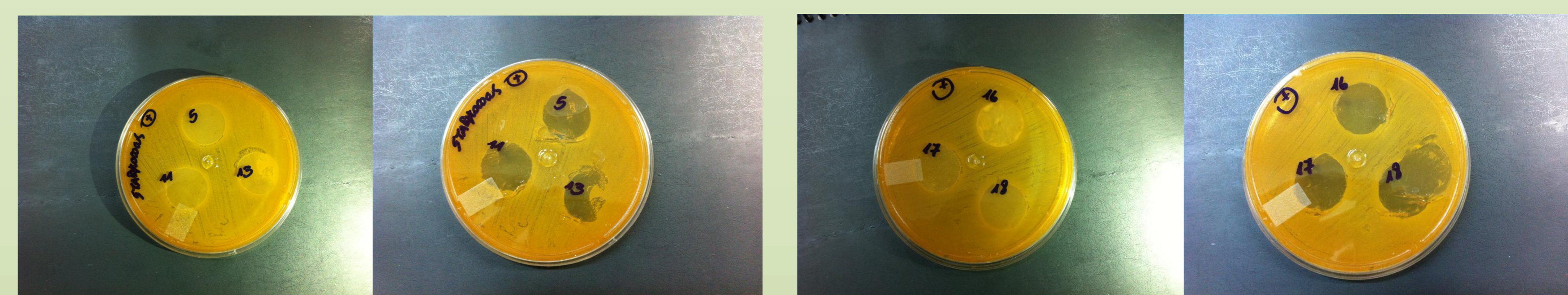


Figura 3. Teste antibacteriano para os nanocompósitos contendo 50mg de SiAg

Figura 4. Teste antibacteriano para os nanocompósitos contendo 100mg de SiAg

Legenda das imagens: 5- PESiAg2 NaOH Suportada com 50mg SiAg [4x10⁻⁶]; 11- PESiAg2 HCOOH Suportada com 50mg SiAg [4x10⁻⁶]; 13- PESiAg8 HCOOH Suportada com 50mg SiAg [4x10⁻⁶]; 16- PESiAg8 HCOOH Suportada com 100mg SiAg [2x10⁻⁵]; 17- PESiAg8 HCOOH Não suportada com 100mg SiAg [4x10⁻⁶]; 18- PESiAg8 HCOOH Suportada com 100mg SiAg [4x10⁻⁶]

O teste antibacteriano foi feito com dois tipos de bactérias, uma gram negativa e uma gram positiva, Salmonela e Staphylococcus aureus, respectivamente, e foi feito de duas maneiras: com os filmes dos nanocompósitos e com os nanocompósitos em pó.

Todos os filmes de nanocompósitos (tanto os de 50mg de carga quanto os de 100mg de carga) apresentaram atividade antibacteriana, impedindo o crescimento das bactérias na área de contato com o filme, mas sem criar halos ao redor dele. Os pós não apresentaram atividade antibacteriana.

Conclusões

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

Referências bibliográficas:

- I. E. dell'Erba, A. Y. Mansilla, C. E. Hoppe, R. J. J. Williams, Synthesis and characterization of an antibacterial powder based on the covalent bonding of aminosilane-stabilized silver nanoparticles to a colloidal silica, *J Mater Sci*, 51, 3817-3823, 2016.
- F.C. Fim; N.R.S. Basso; A.P. Graebin; D.S. Azambuja; G.B. Galland J. Polyethylene/Graphite Nano composites Obtained by In Situ Polymerization. *Applied Polym. Science*, 128, 2630-2637 2013.
- I. Sondi, B. Salopek-Sondi, Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 177-182, 2004.