

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

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS ANTIMICROBIANOS A  
BASE DE SEBS/PP ADITIVADOS COM PARTÍCULAS DE COBRE**

Tese para a obtenção do título de Doutora em Engenharia

Vanda Ferreira Ribeiro, M. Sc.

Porto Alegre

2019

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

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS ANTIMICROBIANOS A BASE DE SEBS/PP  
ADITIVADOS COM PARTÍCULAS DE COBRE**

Vanda Ferreira Ribeiro, M. Sc.

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 Exame de Qualificação.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2019

Vanda Ferreira Ribeiro, M. Sc.

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS ANTIMICROBIANOS A BASE DE SEBS/PP  
ADITIVADOS COM PARTÍCULAS DE COBRE**

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosane Angélica Ligabue – PUCRS

---

Prof. Dr. André Luis Catto – UNIVATES

---

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – UFRGS

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Madalena Camargo Forte – UFRGS

---

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

*“Liberdade é uma palavra que o sonho humano alimenta, não há ninguém que explique e ninguém que não entenda”.*

(Cecília Meireles)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao carinho de minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Marlene Campomanes Santana, que além de orientadora, se tornou uma querida amiga que estará sempre nos meus melhores pensamentos.

A empresa Softer Brasil Compostos Termoplásticos (Ticona Polymers) e a Agência Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo fornecimento da estrutura e aporte de recursos, em especial, aos colegas Daiane Tomacheski, Douglas Simões, Michele Pittol e Eloi Vargas, companheiros no projeto de pesquisa do qual este estudo fez parte e que não economizaram esforços para o seu sucesso.

Ao Erton Cardoso, da Brutt, e a empresa Nanotech pelo fornecimento das micro e nanopartículas de cobre e ao Mauro Silveira pela realização dos ensaios de resistividade.

Agradeço a minha família e a todos aqueles que de uma forma ou outra me incentivaram e ajudaram a desenvolver este trabalho. Conciliar a vida familiar, o trabalho e as atividades acadêmicas nem sempre foi uma tarefa fácil, mas com o apoio de todos, sobrevivi.

Ao Pai, que não esquece esta filha tão relapsa.

## PUBLICAÇÕES

- RIBEIRO, V.F., SIMÕES, D.N., PITTOL, M., TOMACHESKI, D. and SANTANA, R.M.C. Effect of copper nanoparticles on the properties of SEBS/PP compounds. **Polymer Testing**. V. 63, pp. 204-209, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2017.07.033> (publicado).
- RIBEIRO, V.F., CARDOSO, E.; SIMÕES, D.N., PITTOL, M., TOMACHESKI, D. and SANTANA, R.M.C. Use of copper microparticles in SEBS/PP compounds. Part 1: Effects on morphology, thermal, physical, mechanical and antibacterial properties. *Materials Research*. V. 22(2): e20180304, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0304> (publicado)

## **PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS**

Parte dos resultados obtidos até o momento foi divulgado nos seguintes eventos de âmbito nacional e internacional:

- RIBEIRO, V.F., TOMACHESKI, D., PITTOL, M., SIMÕES, D.N., and SANTANA, R.M.C. Antimicrobial Properties of SEBS Compounds with Copper Microparticles. 18th International Conference on Polymer Science and Technology. Veneza, Itália, 13 e 14 de Junho de 2016.
- RIBEIRO, V.F., SIMÕES, D.N., PITTOL, M., TOMACHESKI, D. e SANTANA, R.M.C Nanocomposites based SEBS/PP with Copper Nanoparticles: antimicrobial behavior, physical, mechanical and thermal properties. Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2017. Lisboa, Portugal, 06 a 10 de março de 2017.
- RIBEIRO, V.F.; CARDOSO, E.; SIMÕES, D.N., PITTOL, M., TOMACHESKI, D. and SANTANA, R.M.C. Influence of Copper Microparticles on the Thermal and Antibacterial Properties of SEBS/PP Based Compounds. 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia, São Paulo, 22 a 26 de outubro de 2017.

## RESUMO

Uma alternativa para a produção de elastômeros termoplásticos (TPEs) com propriedades antimicrobianas é a adição de partículas metálicas à matriz polimérica, sendo escassos na literatura estudos baseados em TPEs estirênicos. Neste sentido, este estudo tem por objetivo investigar o uso de micropartículas de cobre (CuMP) e nanopartículas de cobre (CuNP) como agente antimicrobiano em compósitos com matriz polimérica a base de SEBS/PP. Avaliou-se também o efeito sobre as propriedades morfológicas, térmicas, elétricas, tribológicas, físicas e mecânicas das composições. Como foco biológico desse estudo se avaliou o uso dos compósitos para prevenir o desenvolvimento de microrganismos em sistemas de ar condicionado automotivo (HVAC). Os compósitos foram produzidos em extrusora dupla rosca co-rotante, aditivados com diferentes concentrações de micropartículas e nanopartículas de cobre e foram caracterizados por ensaios reológicos. Para os demais ensaios os corpos de prova foram moldados por injeção. Os resultados dos ensaios mostraram que a adição das partículas metálicas não gerou variações na estrutura e nas propriedades que comprometam o desempenho mecânico dos compósitos, quando comparados a uma formulação sem a adição do metal. Os testes antimicrobianos desenvolvidos em laboratório mostraram uma redução quase total do número de bactérias nas amostras com micropartículas e nanopartículas de cobre, sendo que contra fungos as nanopartículas foram mais efetivas. Em testes de campo, os nanocompósitos fixados em filtros de ar condicionado automotivo, mostram baixa eficiência antimicrobiana, provavelmente devido às condições de menor umidade quando comparados às condições dos testes em laboratório

Palavras-chave: Elastômeros termoplásticos. Cobre. Antimicrobiano.

## ABSTRACT

An alternative for producing thermoplastic elastomers (TPEs) with antimicrobial properties is to add metallic particles to the polymeric matrices and studies based on styrenic TPEs are few in the literature. In this sense, this study aims to investigate the effects of the addition of copper microparticles (CuMP) e nanoparticles (CuNP) as an antimicrobial agent in composites with polymeric matrix based on SEBS / PP. The effect on the morphological, thermal, electrical, tribological, physical and mechanical properties of the compositions was also evaluated. As a biological focus of the study is intended to evaluate the use of composites with copper particles for preventing the development of microorganisms in automotive air conditioning systems (HVAC). The composites were produced in a co-rotating twin screw extruder, added with different concentrations of copper microparticles and nanoparticles and were characterized by rheological tests. For the other tests, the specimens were molded by injection. The results of these tests showed that the addition of the metallic particles did not generate variations in the structure and properties that compromise the mechanical performance of the composites, when compared to a formulation without the addition of the metal. The results of antimicrobial testing showed a reduction almost total in bacterial counts in samples with microparticles and nanoparticles of copper, being that against fungi the nanoparticles were more efficient. In field tests, nanocomposites attached to automotive air conditioning filters show low antimicrobial efficiency, probably due to the conditions of lower humidity when compared to the conditions of laboratory tests.

Keywords: Thermoplastic elastomers. Copper. Antimicrobial.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO GERAL.....	4
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS - TPEs .....	5
3.1.1 Elastômeros termoplásticos a base de blendas SEBS/PP .....	6
3.2 Polímeros com propriedades antimicrobianas.....	10
3.2.1 Ação dos microrganismos sobre os polímeros.....	13
3.2.2 Aditivos antimicrobianos para polímeros .....	15
3.2.2.1 Sistemas orgânicos .....	16
3.2.2.2 Sistemas inorgânicos .....	17
3.3 COBRE COMO AGENTE ANTIMICROBIANO.....	19
3.3.1 Mecanismos de ação do cobre contra os microrganismos.....	21
3.3.2 Nanopartículas de cobre .....	23
3.3.2.1 Síntese de nanopartículas de cobre .....	24
3.4 PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES COBRE/POLÍMERO .....	26
3.5 SISTEMA DE AR CONDICIONADO AUTOMOTIVO .....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 MATERIAIS .....	31
4.2 COMPOSIÇÕES .....	32
4.3 PROCESSAMENTO .....	33
4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	34
4.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	35

4.5.1 Ensaio reológico .....	35
4.5.1.1 Índice de fluidez volumétrico(MVR) .....	35
4.5.1.2 Reometria capilar .....	35
4.5.2 Ensaio mecânico .....	36
4.5.2.1 Tração .....	36
4.5.2.2 Dureza .....	37
4.5.2.3 Análise dinâmico mecânica (DMA) .....	37
4.5.3 Ensaio físico .....	37
4.5.3.1 Densidade .....	37
4.5.3.2 Manchamento .....	38
4.5.4 Análises térmicas .....	39
4.5.4.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	39
4.5.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	39
4.5.5 Extração da fase SEBS/plastificante .....	40
4.5.6 Emissões .....	41
4.5.7 Ensaio biológico .....	41
4.5.7.1 Eficácia e atividade antimicrobiana .....	41
4.5.7.2 Atividade antifúngica .....	42
4.5.7.3 Teste de campo .....	43
4.5.8 Ensaio morfológico .....	44
4.5.8.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química por energia dispersiva (EDS) .....	44
4.5.8.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	44
4.5.9 Propriedades tribológicas .....	45
4.5.9.1 Resistência ao desgaste por abrasão .....	45
4.5.9.2 Coeficiente de atrito .....	45

4.5.9.3 Propriedades elétricas .....	46
4.5.10 Envelhecimento acelerado .....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
5.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA .....	47
5.1.1 Nanopartículas .....	47
5.1.2 Micropartículas .....	49
5.1.3 Morfologia das fases .....	51
5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS E EMISSÕES .....	53
5.2.1 Análises Termogravimétricas .....	53
5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	55
5.2.3. Emissões .....	58
5.3 Propriedades reológicas .....	59
5.4 PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS, ELÉTRICAS E TRIBOLÓGICAS .....	65
5.4.1 Tração, dureza e densidade .....	65
5.4.3 Comportamento viscoelástico (DMA) .....	70
5.4.4 Manchamento .....	74
5.4.5 Resistência ao desgaste por abrasão e coeficiente de atrito .....	75
5.4.6 Resistividade elétrica .....	76
5.5 ANÁLISE BIOLÓGICA .....	78
5.5.1 Nanocompósitos .....	78
5.5.2 Microcompósitos .....	80
5.6 TESTE DE CAMPO .....	83
6 CONCLUSÕES .....	90
7 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO .....	92

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura esquemática dos TPEs.....	5
Figura 2 - Esquema simplificado de hidrogenação do SBS para obtenção de SEBS.....	7
Figura 3 - Módulos dinâmicos de SEBS (Kraton G 1651), determinado por DMA .	8
Figura 4 - Representação tridimensional das morfologias dispersa e co-contínua	9
Figura 5 - Representação dos polímeros com atividades antimicrobianas. ....	12
Figura 6 - Mecanismo de toxicidade do cobre contra microrganismos.....	21
Figura 7 - Diferentes métodos usados para a síntese de nanopartículas .....	25
Figura 8 - Principais rotas de produção de nanocompósitos polímero/metal .....	27
Figura 9 - Exemplo de distribuição de ar no ar, com aberturas no painel e no piso e exemplo de um controle manual do sistema de ar condicionado automotivo ....	28
Figura 10 - Placas de prova moldadas por injeção. ....	34
Figura 11 - Corpo de prova tipo C da norma ASTM D 412 .....	36
Figura 12 - Sistema de teste de manchamento.....	39
Figura 13 - Corpos de prova dos compósitos com partículas de cobre fixadas ao filtro do sistema de ar condicionado automotivo.....	43
Figura 14 - Dispositivo de ensaio de resistência ao desgaste por abrasão.....	45
Figura 15 - Imagem obtida por MEV mostrando os aglomerados de CuNP e o espectro EDS do masterbatch .....	48
Figura 16 - Imagens obtidas por MET das CuNP. ....	48
Figura 17- Imagem da superfície fraturada de amostra do nanocompósito com 0,6% de CuNP.....	49
Figura 18 - Imagem das micropartículas de cobre obtida por MEV.....	49
Figura 19 - Imagens das amostras com CuMP obtidas por MEV.....	50

Figura 20 - Imagem obtida por MEV do resíduo de calcinação de compósito com CuMP. ....	51
Figura 21 - Imagem obtida por MET do compósito sem partículas de cobre. ....	52
Figura 22 - Corpo de prova do compósito com 1% de CuMP, antes e após a extração com tolueno. ....	53
Figura 23 - Curvas de TG e DTG dos compósitos com CUNP.....	54
Figura 24 - Curvas de TGA e DTG dos compósitos com CuMP. ....	54
Figura 25 - Curvas de resfriamento de DSC dos nanocompósitos e do SEBS puro. ....	57
Figura 26 - Curvas de resfriamento de DSC dos microcompósitos e do SEBS puro. ....	58
Figura 27- <i>Fogging</i> gravimétrico dos nanocompósitos em função do teor de CuNP .....	58
Figura 28 - <i>Fogging</i> gravimétrico dos nanocompósitos em função do teor de CuMP .....	59
Figura 29 - Viscosidade aparente dos compósitos em função do teor de CuMP em diferentes taxas de cisalhamento a 200°C. ....	61
Figura 30 - Viscosidade aparente dos compósitos em função do teor de CuMP em diferentes taxas de cisalhamento a 230°C. ....	61
Figura 31 - Log da tensão de cisalhamento versus log da taxa de cisalhamento do compósito 4%CuMP a 200°C, obtidos por reometria capilar.....	64
Figura 32 - Tensão na ruptura dos compósitos com CuNP, antes e após envelhecimento térmico. ....	67
Figura 33 - Alongamento na ruptura dos compósitos com CuNP, antes e após envelhecimento térmico. ....	68
Figura 34 - Tensão na ruptura dos compósitos com CuMP, antes e após envelhecimento térmico. ....	69

Figura 35- Alongamento na ruptura dos compósitos com CuMP, antes e após envelhecimento térmico. ....	69
Figura 36 - Termograma de DMA mostrando a variação de Tan $\delta$ dos compósitos formulados com CuNP. ....	71
Figura 37- Termograma de DMA mostrando a variação de Tan $\delta$ dos compósitos formulados com CuMP. ....	71
Figura 38 - Tan $\delta$ e módulo de armazenamento do PP homopolímero, obtido por DMA. ....	72
Figura 39 - Módulo de armazenamento dos compósitos com CuNP, obtido por DMA. ....	73
Figura 40 - Módulo de armazenamento dos compósitos com CuMP, obtido por DMA. ....	74
Figura 41 - Placas metálicas após o teste de contato dos compósitos com CuMP. ....	75
Figura 42 - Placas metálicas após o teste de contato dos compósitos com CuMP. ....	75
Figura 43 - Atividade antifúngica dos nanocompósitos.. ....	80
Figura 44 - Atividade antifúngica dos microcompósitos. ....	82
Figura 45 - Contagem de unidades formadoras de colônia de bactérias mesófilas aeróbias (AMB) e fungos e leveduras (FUN). ....	85
Figura 46 - Colônias de fungos/ leveduras nos corpos de prova expostos nos veículos. ....	86
Figura 47 - Colônias de bactérias mesófilas aeróbias nos corpos de prova expostos nos veículos. ....	87

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Contribuição das fases nas propriedades dos TPEs .....	6
Tabela 2: Requisitos para o crescimento de microrganismos .....	14
Tabela 3: Principais microrganismos identificados em sistemas de ar condicionado automotivo.....	29
Tabela 4: Características das partículas de cobre. ....	31
Tabela 5: Composição da formulação base .....	32
Tabela 6: Condições de processamento dos compósitos por extrusão .....	33
Tabela 7: Extração da fase SEBS/plastificante dos compósitos (grau de co-continuidade da fase SEBS).....	52
Tabela 8: Dados de TG e DTG dos compósitos.....	55
Tabela 9: Temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos compósitos e do PP. ....	56
Tabela 10: Índice de fluidez dos compósitos (MVR) .....	60
Tabela 11: Viscosidade aparente dos compósitos com CuMP a 200°C em diferentes taxas de cisalhamento ( $\gamma$ ), obtida por reometria capilar.....	62
Tabela 12: Índices de potência (n) das amostras avaliadas.....	64
Tabela 13: Propriedades de tração, dureza e densidade dos compósitos com nanopartículas e micropartículas de cobre.....	65
Tabela 14: Transições identificadas nos compósitos, obtidas por DMA.....	72
Tabela 15: Desgaste por abrasão dos nanocompósitos e microcompósitos.....	75
Tabela 16: Resistividade volumétrica dos nanocompósitos e microcompósitos ...	77
Tabela 17: Atividade antibacteriana dos nanocompósitos com CuNP .....	78
Tabela 18: Atividade antifúngica dos nanocompósitos com CuNP. ....	79

Tabela 19: Atividade antibacteriana dos microcompósitos com CuMP .....	81
Tabela 20: Tabela 18. Atividade antifúngica dos nanocompósitos com CuMP. ....	81
Tabela 21: Automóveis e filtros de ar condicionado usados no teste de campo. ..	83
Tabela 22: Aspecto dos filtros e distância total percorrida no teste de campo .....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
AMB	Bactérias mesófilas aeróbias
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
CIM	Concentração inibitória mínima
COSV	Compostos orgânicos semi-voláteis
CuMP	Micropartículas de cobre
CuNP	Nanopartículas de cobre
DIN	German Institute for Standardization
DMA	Análise dinâmico mecânica
DPC	Deformação permanente por compressão
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EAO	Espécies ativas de oxigênio
EB	Etileno/butileno
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EPDM	Terpolímero de etileno-propileno-dieno
FEG	Feixe principal de elétrons
FUN	Fungos e leveduras
G	Valor de <i>fogging</i> gravimétrico
HSBC	Copolímeros em bloco estirenicos hidrogenados
IPN	Interpenetrating network
ISO	International Organization for Standardization
JIS	Japanese Industrial Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MVR	Índice de fluidez volumétrico
Mw	Massa molar ponderal média
NBR	Norma Brasileira
OBPA	10,10 -oxibisfenoxarsina
PA	Poliamida
PEAD	Polietileno de alta densidade

PEB	Poli(etileno-co-butileno)
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
pcr	Partes por cem de resina
PEEK	Polieter éter cetona
PMDS	Polidimetilsiloxano
PMMA	Polimetilmetacrilato
P-MMTs	Fosfônio-montmorilonitas
POM	Polióxido de metileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
rpm	Rotações por minuto
SBC	Copolímeros estirênicos
SBS	Copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno
SEBS	Copolímeros em bloco de estireno- etileno/butileno—estireno
SEPS	Copolímeros em bloco de estireno etileno/propileno-estireno
SH-	Sulfidrila
SIS	Poliisopreno
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
TPS	Elastômeros termoplásticos estirênicos
TPE	Elastômero termoplástico
TPV	Composto termoplástico dinamicamente vulcanizado
UFCs	Unidades formadoras de colônia

## **SIMBOLOGIA**

$\Delta E$	Varição da cor em relação a um padrão
$\Delta H_c$	Varição da entalpia de cristalização
$\Delta H_f$	Varição da entalpia de fusão
$E'$	Módulo de armazenamento
$\eta$	Viscosidade aparente
$N$	Índice de potência

$\tau$	Tensão de cisalhamento
$\tan \delta$	Tangente delta
$T_f$	Temperatura de fusão
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_m$	Temperatura de amolecimento
$T_{endset}$	Temperatura final de um evento térmico ou transição
$T_{onset}$	Temperatura inicial de um evento térmico ou transição
$X_c$	Grau de cristalinidade
$\rho$	Densidade
$\gamma$	Taxa de cisalhamento

## 1. INTRODUÇÃO

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) combinam as vantagens típicas dos elastômeros e dos materiais plásticos podendo ser processados e reprocessados como termoplásticos.

Esta facilidade de processamento, a flexibilidade e o toque da borracha representam os principais apelos mercadológicos dos TPEs, aliados a critérios de sustentabilidade ambiental, pois comparados aos elastômeros termofixos, os TPEs têm a vantagem de serem totalmente recicláveis e demandarem menor consumo energético para seu processamento.

Uma importante classe entre os elastômeros termoplásticos são os copolímeros estirênicos, entre eles os SEBS (copolímeros em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno). Os SEBS são obtidos pela hidrogenação pela hidrogenação seletiva da ligação dupla da fração butadieno presente nos copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS), mantendo inalterados os anéis de estireno. A saturação dos blocos flexíveis proporciona ao copolímero maior resistência à oxidação, maior resistência química, ao calor e ao ozônio. Estas propriedades permitem que composições a base de SEBS sejam usadas nas mais diversas aplicações, tais como aplicações *soft touch* em artigos de higiene, componentes de eletrodomésticos e componentes automotivos. Até 2024 é estimado que o consumo mundial de SEBS cresça a uma anual próxima a 1% [1].

Nas últimas décadas, a demanda de requisitos ambientais na indústria automotiva, com especial foco na redução de peso, redução do consumo de combustíveis e reciclabilidade, alavancaram o uso de compostos a base de SEBS/PP em componentes automotivos, entre estas peças do sistema de ventilação e ar condicionado.

Os sistemas de ventilação e de ar condicionado de veículos têm como principal função proporcionar conforto aos usuários. A Resolução ANVISA - RE nº 9 - Orientação técnica contendo padrões referenciais de qualidade de ar interior em ambientes de uso público e coletivo, climatizados artificialmente [2], define

ambientes climatizados como espaços fisicamente determinados e caracterizados por dimensões e instalações próprias, submetidos ao processo de climatização através de equipamentos. As cabines de automóveis, caminhões e veículos de transporte coletivo são reconhecidamente ambientes onde os usuários estão sujeitos à qualidade do ar interior, com ou sem climatização artificial. De modo similar ao que ocorre com os aparelhos de ar condicionado de uso doméstico, quando um ar condicionado de carro é ligado, certos microrganismos podem ser emitidos junto com a corrente de ar, elevando os níveis de microrganismos no veículo [3]. Neste contexto, quando forem fontes de contaminação, os sistemas de ventilação e de ar condicionado, ao invés de proporcionarem conforto podem trazer graves problemas à saúde [4] e odor desagradável ao ambiente.

As composições típicas de TPEs a base de SEBS em geral contém, além do copolímero, outro polímero (normalmente polipropileno), plastificantes e cargas [5,6]. Estes outros ingredientes além de promover a processabilidade, permitem um balanço de propriedades e reduzem o custo final da composição. A adição de agentes antimicrobianos em formulações de compostos termoplásticos destinados à fabricação de componentes plásticos de sistemas de ventilação e de ar condicionado automotivos pode ser uma alternativa para minimizar os problemas gerados pelo desenvolvimento de microrganismos, muitos deles patogênicos. Pela facilidade do uso de métodos já normalmente utilizados para a incorporação de aditivos, a adição direta do aditivo antimicrobiano ao composto no estado fundido é a via usual de produção de compostos termoplásticos com propriedades antimicrobianas [7,8,9]. A baixa estabilidade térmica dos aditivos antimicrobianos orgânicos limita o seu uso em polímeros com baixas temperaturas de processamento [10], o que dificulta seu uso em formulações a base de SEBS/PP que normalmente são processadas acima de 180°C. Os aditivos antimicrobianos inorgânicos são termicamente mais estáveis que os orgânicos usando um metal como agente antimicrobiano ativo e, uma vez incorporado na matriz polimérica, o metal ou seu íon não perde o efeito biocida e permanece no polímero, garantindo efeito por um longo período de tempo [11]. Os aditivos antimicrobianos

inorgânicos mais empregados são à base de prata, zinco e cobre, sendo os íons de prata os mais utilizados [10].

Neste trabalho deu-se continuidade ao estudo realizado no mestrado da proponente deste projeto em estudo sobre composições poliméricas a base de SEBS/PP onde estudou-se a relação entre o teor de plastificante e o carbonato de cálcio sobre o comportamento de emissões visando reduzir o efeito *fogging* e o nível de compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs) na cabine automotiva [12]. Esta tese de doutorado trata do uso de partículas de cobre como agente antimicrobiano em composições a base de SEBS/PP como forma de minimizar o desenvolvimento de microrganismos nos componentes plásticos dos sistemas de ventilação e ar condicionado veicular.

Se avaliou o efeito do cobre sobre o desenvolvimento de microrganismos na superfície das peças além de outros fatores como efeito *fogging* e exsudação de substâncias que possam favorecer a aderência de sujidades que contribuam para o crescimento desses microrganismos. Para tal, compostos termoplásticos aditivados com cobre também foram caracterizados quanto a morfologia, propriedades térmicas, reologia, características manchantes, propriedades tribológicas, elétricas e propriedades físico-mecânicas. O efeito antimicrobiano dos compósitos também foi avaliado em testes de campo.

## 2. OBJETIVO GERAL

Desenvolver compósitos termoplásticos a base de SEBS/PP com propriedades antimicrobianas pela adição de partículas de cobre como agente ativo.

### 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar comparativamente diferentes formulações de compósitos a base de SEBS/PP/Plastificante/calcita aditivados por micropartículas e nanopartículas de cobre;
- Avaliar *in vitro* a efetividade antimicrobiana dos compósitos desenvolvidos;
- Caracterizar os compósitos quanto à morfologia, propriedades térmicas, elétricas, físicas, tribológicas, mecânicas e reológicas;
- Avaliar o desempenho antimicrobiano em teste de campo dos compósitos que apresentaram melhor resultados *in vitro*, como forma de avalia-los nas reais condições de uso de ar condicionado automotivo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS - TPEs

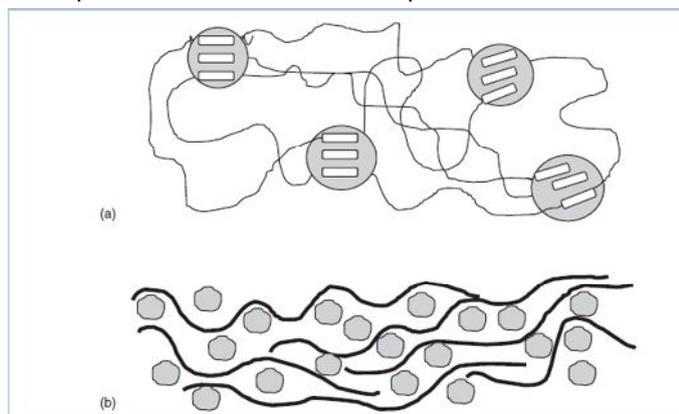
Elastômeros termoplásticos podem ser definidos como polímeros ou mistura de polímeros que possuem, à temperatura de serviço, propriedades similares à borracha vulcanizada, mas que podem ser processados e reprocessados a elevadas temperaturas como um termoplástico [13]. Os TPEs possuem a estrutura composta de fases rígidas e fases flexíveis, o que lhes confere a elasticidade similar aos elastômeros reticulados e processabilidade como os termoplásticos, podendo ser obtidos por duas principais vias:

(a) copolimerização de sequências rígidas e flexíveis em uma mesma macromolécula (exemplos: copolímeros estirênicos, poliuretanos termoplásticos, poliamidas e copoliésteres).

(b) mistura de um elastômero flexível, disperso em uma matriz rígida de termoplástico (exemplos: blendas PP/EPDM e TPVs).

A Figura 1 mostra um esquema da estrutura dos elastômeros termoplásticos obtidos pelas duas diferentes vias [14].

Figura 1 - Esquema da estrutura dos TPEs: (a) copolímero com segmento rígido organizados em domínios; (b) composto de partículas elastoméricas dispersas em uma matriz termoplástica.



Fonte: Biron, M. [14].

Os dois métodos de obtenção podem ser combinados e os elastômeros termoplásticos a base de blendas SEBS/PP são um desses casos, com aplicações nas mais diversas áreas, tais como utilidades domésticas, rolhas sintéticas, *soft touch* em artigos de higiene, componentes de eletrodomésticos, componentes automotivos, entre outras.

Na Tabela 1 estão mostradas as principais contribuições de cada fase para as características dos TPEs.

Tabela 1: Contribuição das fases nas propriedades dos TPEs [15].

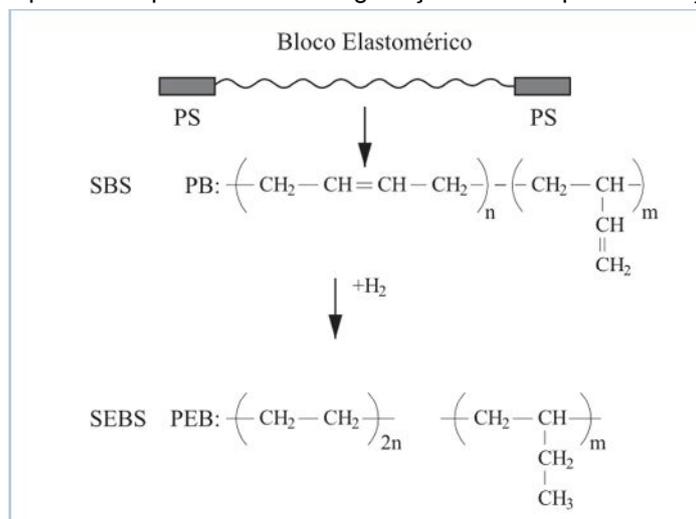
<b>Propriedades</b>	
<b>Fase rígida</b>	<b>Fase flexível</b>
✓ Temperaturas de processamento	✓ Resistência a baixas temperaturas
✓ Temperatura de uso contínuo	✓ Dureza
✓ Resistência à tração	✓ Flexibilidade
✓ Resistência ao rasgamento	✓ Deformação permanente por compressão
✓ Resistência química e a fluidos	✓ Deformação permanente por tração
✓ Adesão de tintas, adesivos e substratos " <i>over molding</i> ".	

Nos TPEs a fase rígida confere a resistência mecânica e representa a reticulação física sem a qual a fase elastomérica fluiria facilmente sob tensão, diminuindo suas possibilidades de aplicação. Por sua vez, a fase elastomérica concede flexibilidade e elasticidade ao sistema [15].

### 3.1.1 Elastômeros termoplásticos a base de blendas SEBS/PP

O SEBS (copolímero de estireno-etileno/butileno–estireno) é obtido pela hidrogenação do SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno). O processo de hidrogenação do SBS consiste na hidrogenação seletiva da ligação dupla da fração butadieno, como demonstrado na Figura 2, mantendo inalterados os anéis de estireno. A saturação dos blocos flexíveis proporciona ao copolímero maior resistência à oxidação, maior resistência química, resistência ao calor e ao ozônio.

Figura 2 - Esquema simplificado de hidrogenação do SBS para obtenção de SEBS

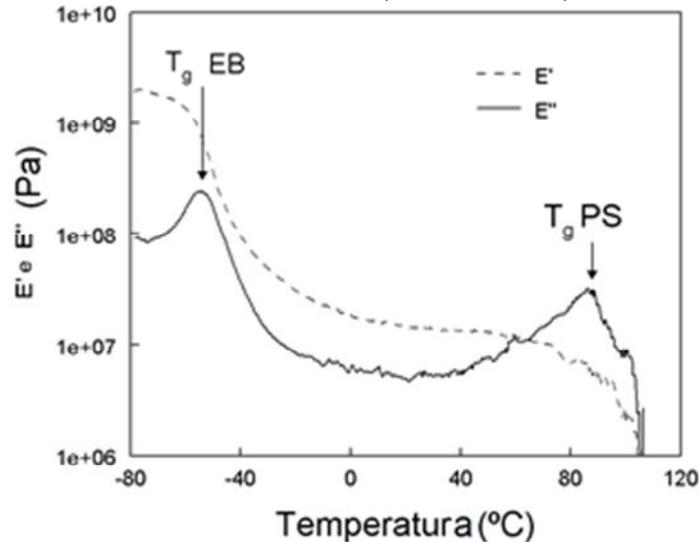


Fonte: Abreu *et al* [16].

No SEBS, os blocos de poliestireno (PS) das extremidades, por serem termodinamicamente incompatíveis com o etileno/butileno, tentam se separar do bloco central, mas são impedidos por ligações químicas formando domínios de PS através da fase elastomérica. Devido a esse fenômeno, o SEBS pode ser considerado como uma matriz de elastômero reticulado fisicamente pelo PS em domínios esféricos, que reforçam a estrutura. Quando aquecidos, estes domínios amolecem e o copolímero se torna fluido; sob resfriamento estes domínios se enrijecem e a estrutura recupera sua resistência e elasticidade [17].

Os blocos dos homopolímeros constituintes do SEBS são mutuamente incompatíveis e por este motivo o copolímero apresenta duas fases distintas, poliestireno e etileno-butileno (EB), que conservam muitas das características dos respectivos homopolímeros. Segundo Sengers [18], as propriedades elastoméricas do SEBS são resultado da ampla diferença nas transições vítreas entre o PS (em torno de 90°C) e a fase EB (em torno de -50°C). A Figura 3 mostra os módulos de perda (E'') e de armazenamento (E') do SEBS em função da temperatura, onde se verifica o longo platô que começa em torno de -20°C indo até próximo a T<sub>g</sub> da fase PS. Acima da T<sub>g</sub> do PS, o módulo cai rapidamente é o SEBS se torna processável.

Figura 3 - Módulos dinâmicos de SEBS (Kraton G 1651), determinado por DMA



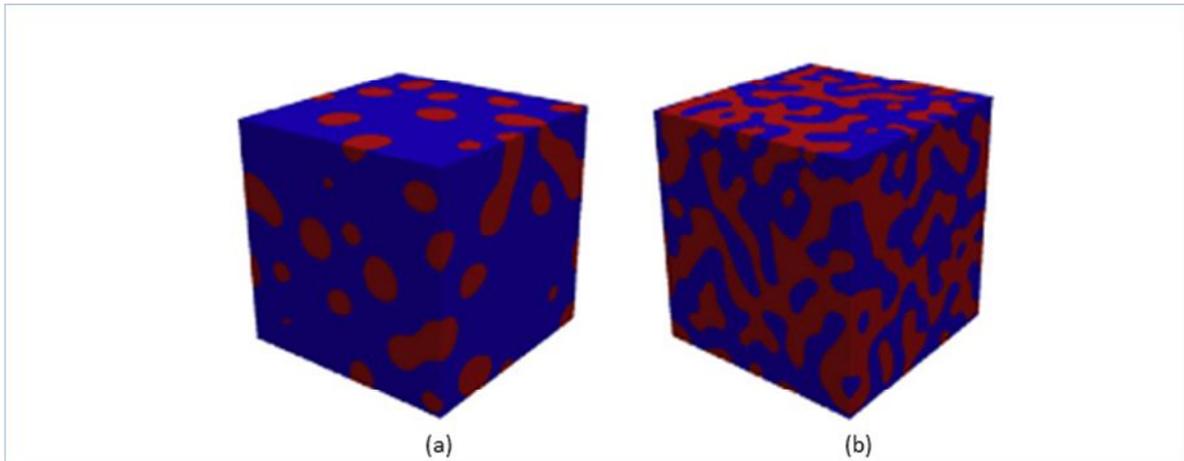
Fonte: Sengers [18].

Devido a sua difícil processabilidade e alto custo final do produto, muito dificilmente o SEBS é usado puro, sendo empregado em composições que contém no máximo 50% em massa do copolímero [18]. Normalmente, as composições típicas de TPEs a base de SEBS contém, além do copolímero, polipropileno, óleo plastificante e cargas [5,6]. Estes outros componentes além de promover a processabilidade, permitem um balanço de propriedades e reduzem o custo final da composição.

As propriedades dos TPEs obtidos por misturas de termoplásticos, como as blendas de SEBS e PP, estão diretamente relacionadas com a sua morfologia, que por sua vez é governada por fatores como condições de processamento, composição, tensão interfacial e reologia [19,20]. Em geral, blendas poliméricas podem apresentar três tipos de morfologia, podendo ser dispersa, estratificada ou co-contínua. A morfologia dispersa é caracterizada pela dispersão de partículas da menor fase na matriz do componente de maior fase. Com o aumento do teor da menor fase, pode ocorrer que os componentes formem uma rede co-contínua, conhecida também como reticulado polimérico interpenetrante (IPN ou *interpenetrating network*). Em uma IPN a estrutura das fases está fisicamente reticulada pela cristalinidade, formação de conjunto de íons, presença de blocos rígidos em copolímeros, etc. [21]. A Figura 4, mostra uma representação

tridimensional das morfologias dispersa e co-contínua. A morfologia estratificada é constituída por camadas alternadas de duas fases e geralmente é desenvolvida para obter propriedades de barreira [22].

Figura 4 - Representação tridimensional das morfologias dispersa (a) e co-contínua (b)



Fonte: *Carolán et al* [23]. (adaptado pela autora)

De acordo com Sengupta [24], o PP age de duas diferentes formas para promover as propriedades dos compostos à base de SEBS. Primeiro, concedendo aos compostos melhor processabilidade. Segundo, quando os compostos são processados sob alto cisalhamento e são rapidamente esfriados (exemplo: moldagem por injeção ou extrusão), o polipropileno forma com o SEBS duas fases co-contínuas. Como o polipropileno é insolúvel nas temperaturas de serviço e tem uma temperatura de fusão em torno de 165°C, a fase co-contínua de PP melhora a resistência à solventes do composto e eleva a temperatura superior de trabalho. Em composições com maior predominância de polipropileno, o SEBS atua como um agente tenacificante melhorando seu desempenho em relação à resistência ao impacto [16,25].

Ohlsson *et al* [26], em blendas SEBS/PP produzidas por processo de extrusão, observaram a estrutura co-contínua formando uma perfeita IPN nas composições contendo entre 10% e 55% de polipropileno. Nesta estrutura IPN, o PP encontra-se fisicamente reticulado pela cristalização e a fase SEBS encontra-se reticulada pelos domínios de poliestireno.

Blendas SEBS/PP geralmente recebem a adição de óleo plastificante e são preparadas através da mistura a quente no estado fundido (ou amolecido), sob alto cisalhamento e temperatura. A adição do plastificante permite a obtenção de blendas de menor dureza e com melhor processabilidade. Estas blendas SEBS/PP/óleo apresentam duas fases morfológicas, uma composta da mistura SEBS/óleo e a outra composta da mistura PP/óleo. Os óleos minerais de base parafínica são o tipo de plastificante mais utilizado em composições a base de SEBS/PP [27,28] e, pela pequena diferença de polaridade e menor massa molar, se distribui entre os dois polímeros estando presente nas duas fases. Sengers *et al* [27], em estudo sobre a distribuição de óleo em blendas de termoplásticos olefínicos, detalham que a fração cristalina do PP e os domínios PS do SEBS não estão acessíveis ao óleo plastificante, que se concentra na fração EB do SEBS e na fração amorfa do PP, tendo preferência pela fase elastomérica.

### **3.2 Polímeros com propriedades antimicrobianas**

O termo micróbio é empregado como uma descrição geral para bactérias, fungos, mofo ou bolores, muitos inofensivos e benéficos ao homem. Entretanto, uma grande gama destes microrganismos apresenta patogenicidade, sendo fonte de várias de infecções alimentares e outras infecções provenientes do meio ambiente (externo ou interno) ao qual estejamos expostos. Ambientes hospitalares são especialmente críticos, uma vez que os doentes estão mais vulneráveis e suscetíveis ao desenvolvimento de novas patologias.

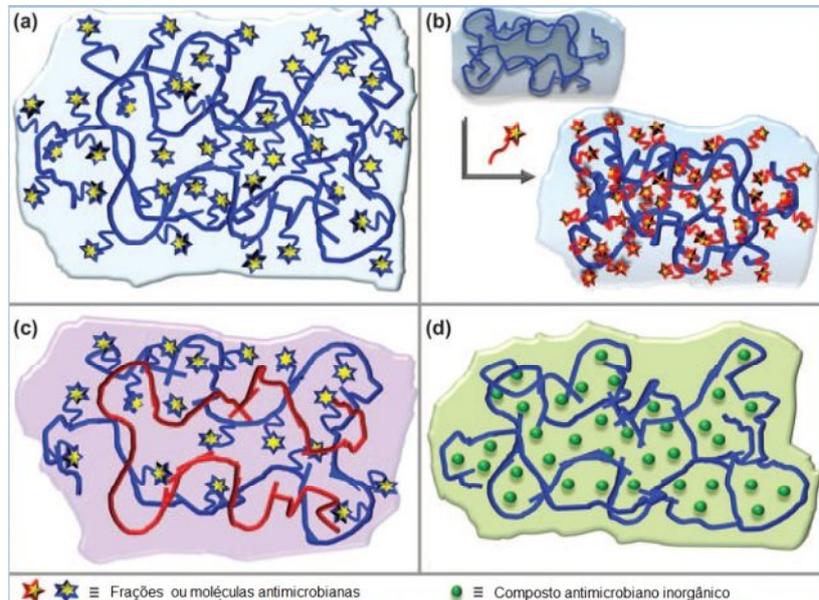
Com o intuito de mitigar, combater, ou mesmo erradicar infecções provocadas por microrganismos, o uso de agentes antimicrobianos tem sido uma opção para o desenvolvimento de ambientes que promovam a manutenção das condições de saúde e bem-estar. No contexto da manutenção da saúde, bem como prevenir os processos degradativos gerados por microrganismos, o uso de plásticos com propriedades antimicrobianas é uma excelente opção, sendo objeto de diversos estudos do ponto de vista acadêmico e industrial.

A interação de microrganismos com plásticos pode ocorrer por diferentes formas [29]:

- a. Destruição direta: quando os microrganismos usam o plástico ou seus componentes como fonte de alimento, levando à alterações das propriedades mecânicas como resultado do consumo de aditivos funcionais (plastificantes e aditivos) pelas bactérias ou ainda, provocando o aumento da permeabilidade à gases como resultado de danos na superfície do material;
- b. Destruição ou alteração da aparência externa do artigo sob a ação dos metabólitos dos microrganismos (ácidos, enzimas, pigmentos, etc.): manchamento ou alteração da cor, alterações nas propriedades elétricas (condutividade) devido a produção de polissacarídeos e formação de o odor provado pelos metabólitos dos microrganismos (aminas, amónia e H<sub>2</sub>S);
- c. Formação de colônias de microrganismos na superfície dos produtos, causando danos visíveis: a contaminação da superfície pelas colônias de microrganismos cria micro rugosidades onde ocorre o acúmulo de poeiras e atuam como fontes de infecções humanas.

Munôz-Bonilla *et al* [30] sintetizam a classificação dos polímeros antimicrobianos em quatro categorias, como ilustrado na Figura 5, com as características descritas a seguir: (a) polímeros com propriedades antimicrobianas inerentes; (b) polímeros quimicamente modificados; (c) polímeros com agente antimicrobiano orgânico e (d) polímeros com agente antimicrobiano inorgânico.

Figura 5 - Representação dos polímeros com atividades antimicrobianas. (a) polímeros com atividades antimicrobianas inerentes, (b) polímeros quimicamente modificados, (c) polímeros com agente antimicrobiano orgânico e (d) polímero com agente antimicrobiano inorgânico



Fonte: Munóz-Bonilla et al [30].

- a. Polímeros com propriedades antimicrobianas inerentes: como o nome indica, estes são polímeros que exibem atividade antimicrobiana por si mesmo. São exemplo desta classe os polímeros com átomos de nitrogênio quaternário (ex. polímeros acrílicos e metacrílicos, polieletrólitos catiônicos conjugados, polissiloxanos, etc.), polímeros que contenham guanidina, polímeros que imitam peptídeos naturais, polímeros halogenados, polímeros que contenham derivados de fósforo e enxofre, polímeros derivados de ácidos fenólico ou benzoico, polímeros organometálicos, entre outros;
- b. Polímeros quimicamente modificados: são polímeros que sofreram modificações químicas em sua estrutura para a obtenção de propriedades antimicrobianas. Participam desta classe (i) uma pequena molécula com atividade antimicrobiana ligada covalentemente à cadeia do polímero, (ii) peptídeos antimicrobianos ligados a um polímero inativo e (iii) polímeros antimicrobianos enxertados em um polímero regular;

- c. Polímeros com agente antimicrobiano orgânico: são polímeros onde a atividade antimicrobiana se deve à (i) ligação covalente entre um agente antimicrobiano, natural ou sintético, ao polímero com o composto correspondente e as (ii) blendas de um polímero antimicrobiano com polímeros não ativos para lhes conferir característica biocida;
- d. Polímeros com agente antimicrobiano inorgânico: nesta categoria, a atividade antimicrobiana do composto final é obtida pela incorporação de sistemas inorgânicos, tais como, metais, óxidos metálicos ou cargas modificadas.

O conhecimento do mecanismo de ação dos polímeros com propriedades antimicrobianas é um caminho para desenvolver novas composições ou usar materiais já existentes para a produção de artigos que possam inibir o surgimento de infecções provocadas pela presença de microrganismos e problemas adversos à saúde pública.

### **3.2.1 Ação dos microrganismos sobre os polímeros**

Os polímeros podem sofrer biodegradação sendo atacados por diferentes microrganismos, principalmente bactérias, fungos e algas, existentes no meio ambiente. Segundo De Paoli [31], para que a colônia de microrganismos cresça é necessário que sejam produzidas enzimas adequadas para a quebra de algumas ligações químicas da cadeia principal do polímero, além de condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio.

As bactérias podem degradar o plástico usando os elementos da molécula como fonte de alimento, gerando coloração na superfície, *pitting* e mau cheiro. As principais bactérias são a *Staphylococcus aureus* e a *Escherichia coli*. Os fungos podem reduzir a resistência mecânica e a condutividade, dentre outras propriedades, além de manchamento e mau odor. As algas não afetam diretamente o plástico, pois não o usam como nutriente, mas podem reter água na superfície do material, favorecendo o crescimento de fungos [32]. Mesmo os

plásticos que normalmente não seriam susceptíveis à contaminação microbiana, podem ser atacados quando apresentarem sujeidade superficial ou vestígios de nutrientes que suportem o desenvolvimento dos microrganismos. Na Tabela 2 estão resumidos os principais requisitos para o desenvolvimento microbiano.

Tabela 2: Requisitos para o crescimento de microrganismos [33,34].

<i>Requisitos</i>	<i>Bactérias</i>	<i>Fungos</i>	<i>Algas</i>
Luz	Não	Não	Sim
pH ideal	Levemente alcalino	Levemente ácido	Neutro
Temperatura ideal (°C)	25 - 40	20 - 35	15 - 30
Nutrientes	Fontes de C, H e N	Fontes de C, H e N	CO <sub>2</sub>
Traços de elementos (micronutrientes)	Sim	Sim	Sim
Oxigênio	O <sub>2</sub> ou inorgânicos (ex. SO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> )	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Água	Líquido ou vapor	Líquida ou vapor	Líquida ou vapor

Na natureza, os micróbios raramente sobrevivem como células solitárias, e sim, crescem na forma de biofilmes. Conforme Harding *et al* [35], a formação dos biofilmes microbianos é tão predominante que este provavelmente seja um dos fatores determinantes para a evolução rápida desses seres, sendo uma característica importante para a sua sobrevivência em superfícies de diferentes ambientes ou em mudança. Em ambientes naturais, 95% a 99% dos microrganismos existem na forma de biofilmes, que podem ser encontrados em quase todos os substratos que possuam níveis de umidade suficiente para suportar seu crescimento [36].

A formação de biofilmes tem começo com a adsorção de moléculas orgânicas ou inorgânicas a superfície do material, formando o filme condicionante para o crescimento dos microrganismos. Estas moléculas orgânicas podem caracterizar-se por depósito de poeiras, sujidades, resíduos de alimentos, aditivos exsudados do material, etc., que sirvam como nutrientes para os microrganismos. Os biofilmes possuem uma enorme diversidade de espécies microbianas, sendo frequentemente encontrados microalgas, fungos, protozoários, bactérias, vírus e,

devido à sua maior versatilidade e resistência, bactérias como microrganismos predominantes [37].

Nichols [32] aponta alternativas que podem reduzir a proliferação de microrganismos em um material plástico:

- Desenvolver superfícies que sejam resistentes ao calor, à abrasão, à agentes de limpeza/ desinfetantes, fisicamente resistentes e que suportem a limpeza pesada;
- Desenvolver superfícies lisas, fáceis de limpar convencionalmente, que dificultem a adesão de sujidades e microrganismos;
- Inclusão de aditivos antibacterianos.

O uso de aditivos pode ser pouco eficaz se a superfície não estiver devidamente limpa, pois a sujidade pode formar uma barreira entre a superfície antimicrobiana e os microrganismos, impedindo a adequada ação do aditivo.

### **3.2.2 Aditivos antimicrobianos para polímeros**

Aditivos antimicrobianos podem ser definidos como agentes que provocam a destruição dos microrganismos ou inibem o seu crescimento [38]. Os antimicrobianos usados em polímeros podem ser classificados em duas grandes categorias: orgânicos ou inorgânicos. Mesmo que corriqueiramente sejam chamados de biocidas, existem duas diferentes formas de ação: biocida propriamente dito (levando a morte do microrganismo) e biostático (prevenindo a reprodução). Os aditivos orgânicos são biostáticos e os inorgânicos combinam propriedades biocidas e biostáticas [39].

A escolha do tipo de aditivo adequado para uma determinada aplicação deve ser balizada em uma série de fatores, tais como: tipo de microrganismos a que se deseja controlar/combater, concentração inibitória mínima (CIM) tempo desejado de atividade do agente, intensidade do efeito, tipo de polímero onde o

aditivo será usado, condições de processamento (incorporação), migração, lixiviação, estabilidade ao calor, custo, entre outros [30,39].

Subramanian [40] define os seguintes requisitos para um aditivo antimicrobiano ideal:

- tóxico para os microrganismos;
- compatível e estável;
- solúvel ou dispersível na composição do produto;
- não manchante e não corrosivo;
- não afetado pelas condições físicas do produto;
- penetrante;
- econômico;
- registrado como não tóxico para os seres vivos;
- minimamente prejudicial ao meio ambiente.

### 3.2.2.1 Sistemas orgânicos

Os sistemas orgânicos de proteção antimicrobiana se baseiam em pequenas moléculas que quando incorporadas ao polímero, migram para a superfície formando uma película. A migração ocorre pelo gradiente de concentração do aditivo presente na massa do polímero para superfície, sendo governada pela diferença de compatibilidade entre o aditivo antimicrobiano e o substrato polimérico onde está disperso. A película de antimicrobiano é alimentada constantemente através de aditivo adicional, quando a superfície é limpa, ou quando o aditivo for perdido para o ambiente [10].

O teor típico de aditivos antimicrobianos em produtos plásticos varia de 0,001% a 1% em peso [41]. A constante migração do agente antimicrobiano para a superfície garante uma alta taxa de atividade e a interação rápida com um grande número de micróbios, o que faz com que ao longo do tempo o teor de antimicrobiano no polímero se reduza, afetando ou até mesmo extinguindo a atividade antimicrobiana. Por esta razão os aditivos orgânicos são mais

recomendados para itens descartáveis, de vida útil mais curta que os produtos mais duráveis e que não exijam alta proteção [10]. O efeito da migração também se torna crítico para o uso em materiais que entrem em contato com alimentos. Outra consideração em relação aos antimicrobianos é que eles são suscetíveis ao efeito da temperatura durante o processamento das peças, resultando em perdas por volatilização. Como muitos aditivos possuem temperatura de decomposição na mesma faixa do processamento dos polímeros o seu uso pode ficar limitado à polímeros com menores temperaturas de processamento, tais como PVC e poliolefinas de baixas temperaturas de processamento [39].

O mercado oferece uma ampla gama de agentes antimicrobianos, porém muitos deles não possuem a estabilidade térmica requerida para o processamento de plásticos. Os aditivos orgânicos mais comumente usados são os organometálicos baseados em arsênio, tais como o 10,10 - oxibisfenoxarsina (OBPA), que apesar de mais estáveis, podem sofrer restrições pelas preocupações ambientais geradas pela presença deste elemento. A literatura relata o uso de outros antimicrobianos orgânicos em plásticos, tais como o pirtionato de zinco, o triclosan e os compostos organoestânicos, entre outros.

### 3.2.2.2 Sistemas inorgânicos

Tradicionalmente os sistemas inorgânicos de proteção antimicrobiana utilizam metais como agente biocida. Os íons dos metais interagem em muitos aspectos da atividade celular e, mesmo os metais essenciais (Na, Mg, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se e Mo), indispensáveis à vida dos microrganismos, podem ser letais para as células quando presentes em excesso. Também os metais não essenciais, como a prata, o mercúrio e o telúrio, são extremamente tóxicos para as bactérias e mostram atividade microbiocida em baixíssimas concentrações [42]. Uma vez incorporados a matriz polimérica, os aditivos a base de metais permanecem *in-sito*, liberando íons e mantendo a atividade antimicrobiana durante toda a vida útil do produto final [39].

Metais, óxidos, ou sais baseados em prata ou cobre são os agentes antimicrobianos mais usados [9], sendo também comuns estudos com óxidos de

zinco [7,43,44,45,46] e dióxido de titânio [47,48,49]. Tomacheski *et al* [50] e Simões *et al* [51] efetuaram, respectivamente, estudos sobre o uso de nanopartículas e prata e micropartículas de óxido de zinco como agente antimicrobiano em composições a base de SEBS/PP, com efetividade variável na redução da população de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, com uma adequada manutenção das propriedades mecânicas dos compostos.

Na década passada os microbiologistas usaram muitas abordagens para categorizar os mecanismos pelos quais os metais destroem as células microbianas, destacando-se: disfunção proteica, produção de espécies ativas de oxigênio (EAO), danos à função da membrana, interferência na absorção de nutrientes e genotoxicidade [42].

Estudos recentes reportam o uso de organo-montmorilonita em sistemas antimicrobianos inorgânicos usados em polímeros. Meng *et al* [52] estudaram o uso de Na<sup>+</sup>-montmorilonita dispersa polidimetilsiloxano (PDMS) e obtiveram filmes com forte inibição do crescimento de microrganismos, incluindo bactérias Gram positivas e Gram negativas. Savas e Hancer [53] estudaram a efetividade antibacteriana do sistema Ag-montmorilonita em polietileno de baixa densidade com redução de até 70% no número de colônias de *E. coli*. Xie *et al* [54], em estudo sobre o uso de fosfônio-montmorilonitas (P-MMTs), reportam que as montmorilonitas modificadas com alquil amônio têm resistência térmica em torno de 250°C, enquanto que as P-MMTs têm estabilidade térmica ente 300°C e 400°C o que as torna adequadas para o uso em plásticos de engenharia. Neste estudo, os autores observaram uma boa atividade antimicrobiana das P-MMTs contra *E. coli* e *S. aureus*.

Os sistemas inorgânicos de proteção antimicrobiana tendem a ser mais estáveis termicamente que os sistemas orgânicos [10] pois os metais não sofrem degradação nas temperaturas convencionalmente usadas para o processamento de termoplásticos (~200°C) [9].

### 3.3 COBRE COMO AGENTE ANTIMICROBIANO

O começo da História dos Metais teve origem no Período Neolítico (~ 6000 a.C) com o surgimento do uso do cobre na Ásia, sendo este período também chamado de Cálcolítico ou Idade do Cobre [55]. O cobre foi o primeiro metal utilizado pela civilização humana para fabricar utensílios e, mesmo que empiricamente, desde a antiguidade tem reconhecida a sua atividade antimicrobiana.

O mais antigo registro médico do uso do cobre é mencionado em um antigo papiro egípcio, datado de 2600 a 2200 a.C., que descreve o uso do cobre para esterilizar feridas e água de beber. Gregos, romanos, astecas e outros povos, também usavam o cobre ou seus compostos para o tratamento de dores de cabeça, queimaduras, vermes intestinais, infecções de ouvido e para higiene em geral [56]. Os persas também usavam recipientes de cobre e prata para a desinfecção de água e alimentos [9]. O uso do cobre como um agente antimicrobiano e na medicina continuou até o surgimento dos primeiros antibióticos comerciais em 1932, quando caiu em desuso. Nos últimos tempos, com a emergência de bactérias resistentes aos antibióticos o cobre voltou a ser uma alternativa. Desde o Século 19, dispersões de partículas de cobre ou óxido cobre em matrizes orgânicas são usadas como revestimentos anti-incrustantes, principalmente para aplicações marítimas [57]. Atualmente, o cobre é usado para a purificação de água, algicida, fungicida, bactericida, nematocida, moluscicida e agente anti-incrustante [58].

O cobre faz parte de um pequeno grupo de elementos metálicos essenciais para a saúde humana e para a maioria dos organismos vivos, os chamados elementos traço [59,60]. São conhecidas mais de 30 proteínas contendo cobre, onde este metal atua como um doador/receptor de elétrons pela alternância entre os estados oxidativos Cu(I) e Cu(II). Importantes exemplos dessas proteínas são a lisil oxidase, que é uma enzima chave na formação das ligações cruzadas do colágeno, a tirosinase que é necessária para síntese da melanina, a dopamina  $\beta$ -

hidroxilase com função na formação das catecolaminas (adrenalina, noradrenalina e dopamina), a citocromo c oxidase, um importante receptor de elétrons da cadeia respiratória e a superóxido dismutase, uma enzima superóxido dismutase, necessária para a proteção dos organismos contra danos oxidativos [56].

A pele humana tem baixa sensibilidade ao cobre e, por esta via de contato, o cobre metálico é considerado um elemento seguro para o homem, a exemplo da aplicação em dispositivos intrauterinos (DIU) usados como método contraceptivo [61]. Apesar da baixa sensibilidade humana ao metal, os microrganismos são altamente susceptíveis aos efeitos tóxicos do cobre que, quando em excesso, é altamente tóxico e causa danos às células [62].

Segundo Palza *et al* [63], a vantagem do uso do cobre não está unicamente relacionada a sua efetividade antimicrobiana, mas também a baixa toxicidade humana quando comparado a outros materiais biocidas. Entretanto, o uso de nanopartículas ainda traz preocupações relativas ao meio ambiente e a saúde humana que necessitam ser mais bem exploradas para permitir o desenvolvimento de estratégias seguras de consumo [64].

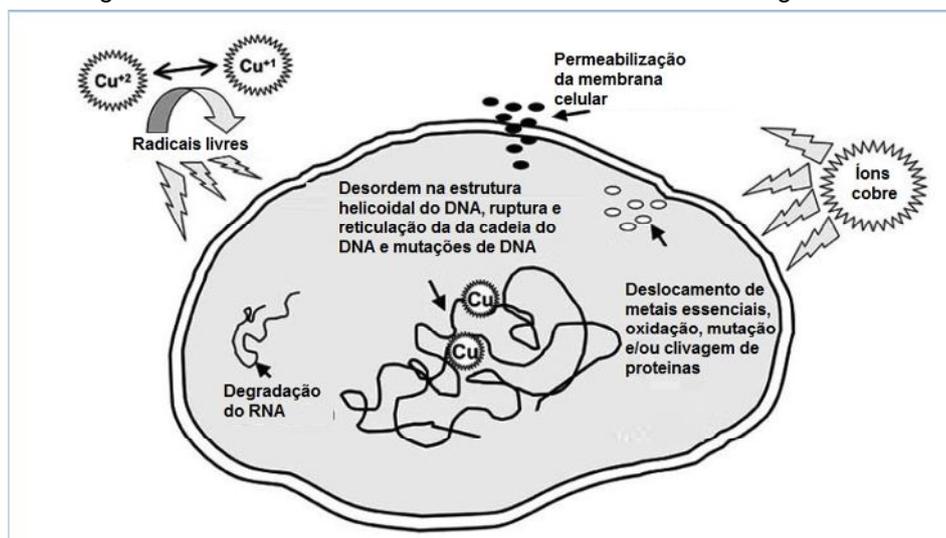
Pela pequena dimensão, as nanopartículas podem circular por todo o corpo, mesmo através das células, interferindo nos mecanismos sub-celulares. Devido à alta área superficial, partículas de dimensão nanométrica são mais reativas e, mesmo em menores doses, provocam efeitos adversos mais sérios do que os causados por partículas finas [65]. O excesso de cobre no corpo humano pode gerar radicais livres nocivos, como as hidroxilas [66]. Em estudos experimentais com animais, a administração oral de nano-cobre resultou em insuficiência grave no fígado, rins e baço, sendo que após a administração e interação com o suco gástrico, ocorreu a formação de um cobre iônico altamente reativo que se acumulou nos rins das cobaias [67]. Quando a exposição ao cobre excede a tolerância humana, seja por ingestão ou inalação, são observados efeitos tóxicos nos tratos respiratório, gastrointestinal e outros tecidos [68]. Em estudos da toxidade aguda de partículas de cobre de dimensões micrométrica (17  $\mu\text{m}$ ) e nanométrica (23,5 nm), as nanopartículas apresentaram maior toxicidade por poderem penetrar facilmente no corpo através do contato com a pele, inalação e ingestão [68].

Quando com paradas ao estado *in natura*, as nanopartículas incorporadas em uma matriz polimérica permanecem *in situ* e oferecem baixos riscos de exposição [39]. De acordo com Lamire *et al* [42], a toxicidade para os humanos de antimicrobianos baseados em metais pode ser evitada alterando a via de administração ou confinando estas partículas tóxicas a superfície, tais como em têxteis ou artigos médicos.

### 3.3.1 Mecanismos de ação do cobre contra os microrganismos

Uma série de efeitos e mecanismos, como resumidamente mostrados na Figura 6, foi proposta para elucidar as propriedades antimicrobianas do cobre, tais como: (a) as propriedades oxirredutoras do metal que levam a processos que danificam lipídios, proteínas, DNA e outras biomoléculas; (b) o deslocamento de metais essenciais do seu local de ligação original ou interação com ligantes e (c) alterações na estrutura conformacional dos ácidos nucleicos e proteínas e a interferência com os processos de fosforilação oxidativa e balanço osmótico [69].

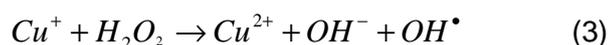
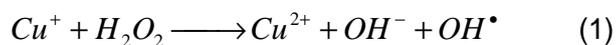
Figura 6 - Mecanismo de toxicidade do cobre contra microrganismos



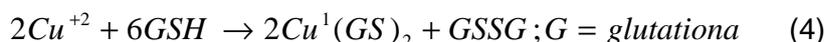
Fonte: Borkow G. e Jeffrey G.[69].

As propriedades de oxirredução do cobre podem provocar danos às células [56]. Segundo Prado *et al* [59], esta capacidade de ceder e aceitar elétrons em um processo contínuo é um elemento crucial para a atividade antibacteriana do cobre e reportam estudos que sugerem que o mecanismo de toxicidade do cobre está ligado à liberação de radicais hidroperóxidos. Os íons de cobre podem substituir os íons essenciais para o metabolismo bacteriano (ex. Ferro), interferindo inicialmente na função da membrana celular e após no citoplasma, alterando a síntese proteica quer seja pela inibição da formação de proteínas ou provocando a síntese de proteínas disfuncionais, alterando a atividade de enzimas essenciais para o metabolismo bacteriano.

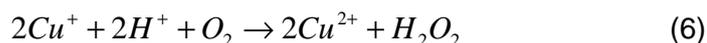
O cobre facilmente catalisa reações que resultam na produção de radicais hidroxila através de Reações de Fenton (Reação 1) e Haber-Weiss (Reações 2 e 3) [9,56,58,62]. O radical hidroxila gerado nestas reações é extremamente reativo e pode causar danos às moléculas tais quais como a oxidação de proteínas e lipídios [56,60].



Segundo Palza [9], alguns átomos de metal podem formar ligação covalente com enxofre levando a formação de proteína dissulfeto e à depleção (perda) das reservas de antioxidante, particularmente glutathione, dentro das células microbianas. Espirito Santo *et al* [62] também citam o mecanismo onde os íons de cobre livre são capazes de oxidar grupos sulfidril, tais como a cisteína, em proteínas ou glutathione celular. Borkow e Jeffrey [69] reportam estudo que considera que os efeitos biocidas do cobre são alcançados principalmente por esta interação do  $Cu^{+2}$  com os grupos SH- presentes na membrana celular e dentro da célula, resultando na formação de tiocompostos e íons  $Cu^+$ , sugerindo a seguinte reação quando um excesso de  $Cu^{+2}$  interage com células vivas, levando a inativação de 3 grupos SH- por cada íon de cobre:



Grass *et al* [56] sugerem a seguinte reação para depleção de sulfidrilas:



O peróxido de hidrogênio gerado na Reação 6 pode voltar a participar da Reação de Fenton (Reação 1) e levar a uma nova geração de radicais hidroxila tóxicos.

Outra explicação para a toxicidade dos íons cobre é o deslocamento do ferro dos grupos Fe-S. Lamire *et al* [42] relatam que uma série de estudos revelou que a família de Fe-S desidratase é particularmente vulnerável a inativação da ligação por metais tóxicos o que é corroborado por Espirito Santo *et al* [62] que dizem que especificamente os íons cobre inativam as proteínas por danos aos grupos Fe-S em desidratases citoplasmáticas.

Os íons de  $Cu^{+2}$  tem afinidade específica pelo DNA e podem ligar e desordenar as estruturas helicoidais a através de reticulações internas e externas das cadeias [69]. Warnes *et al* [70], em estudo sobre a eficiência biocida de ligas de cobre contra *Enterococcus*, descrevem que o DNA é um dos principais pontos de ataque da toxicidade do cobre, levando extensa fragmentação em conjunto com uma rápida morte celular, sugerindo que a mutação de DNA é um fator menos provável. A ação biocida o cobre por sua ação sobre o DNA é questionada por outros autores, que afirmam que a degradação do DNA é secundária e gerada pela morte celular, provocada pelos demais mecanismos [56,60,71].

### 3.3.2 Nanopartículas de cobre

A nanociência é definida como estudo do fenômeno e a manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas (diferenças

perceptíveis), em uma escala conhecida como nano ( $10^{-9}$  m = 1 nm) com comprimentos típicos que não excedam 100 nm em pelo menos uma direção. Na escala nanométrica de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, não observadas em tamanho micro ou macroscópicas [72]. Nanomateriais, em especial nanopartículas de metais, possuem diferentes e únicas propriedades, incluindo o comportamento físico-químico, elétrico, ótico e principalmente biológico, quando comparado ao metal sólido [68].

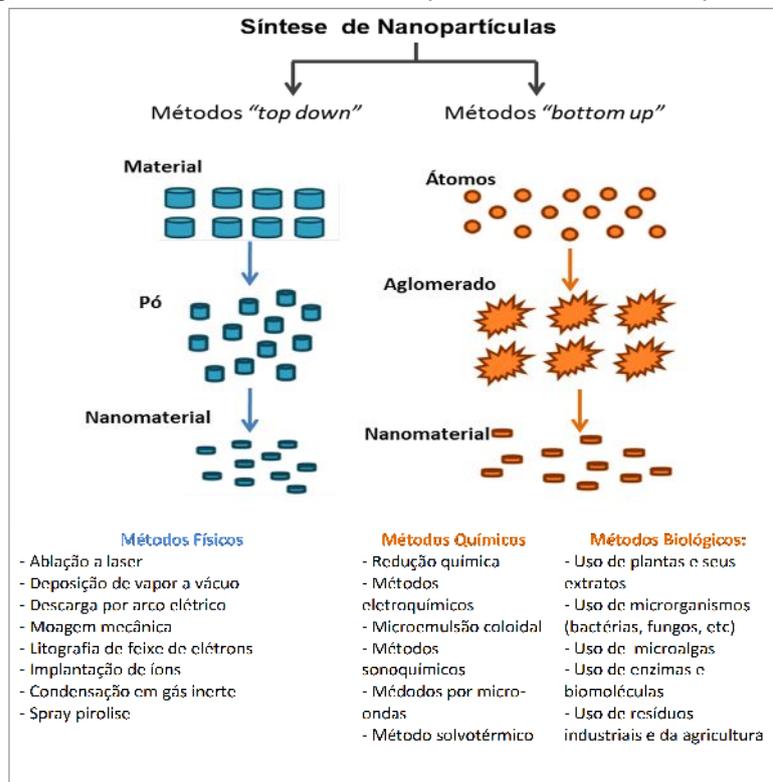
Avaliadas quanto ao efeito biocida, nos mesmos teores de aditivação, partículas de cobre em escala micrométrica não causam danos às células comparáveis aos provocados por nanopartículas de cobre [9]. A efetividade antimicrobiana das nanopartículas metálicas é um efeito do seu reduzido tamanho e da alta relação volume *versus* área superficial [68,73,74], permitindo um grande número de átomos na superfície da partícula, o que leva a uma elevada interação com a membrana microbiana. Estudos demonstraram que as propriedades antibacterianas de nanopartículas de cobre, associadas à liberação de  $\text{Cu}^{+2}$ , estão diretamente relacionadas ao tamanho. Observou-se que a libertação de íons de nanopartículas (diâmetros de cerca de 10 nm) incorporadas na matriz de polipropileno aumentou rapidamente com pico de liberação durante as primeiras 24 horas enquanto que no caso de compósitos formulados com micro partículas (diâmetro de cerca de 45  $\mu\text{m}$ ) a taxa de liberação de íons foi mais lenta [58].

### 3.3.2.1 Síntese de nanopartículas de cobre

As nanopartículas podem ser sintetizadas através de uma grande variedade de métodos, incluindo físicos, químicos, biológicos e híbridos, como mostrados na Figura 7. Geralmente são assumidas duas abordagens de metodologia, os métodos físicos, também chamados “top down” (de cima para baixo), dedica-se à fabricação de nanopartículas a partir de outras partículas de maior tamanho. Os métodos químicos e biológicos são denominados “bottom up” (de baixo para cima), as nanopartículas são sintetizadas a partir de átomos ou moléculas através de reações químicas.

Os métodos químicos são tidos como os de maior importância para a produção de nanopartículas de cobre [75], sendo identificados como os mais versáteis [76,77]. É consenso entre os pesquisadores que a maior dificuldade na preparação e preservação de nanopartículas de cobre reside no fato destas sofrerem uma rápida oxidação tão logo expostas ao ar [73,75,76,77]. Os óxidos de cobre são termodinamicamente mais estáveis que o cobre puro e, para evitar a oxidação, os processos de redução são usualmente desenvolvidos em atmosfera inerte, em solventes e/ou na presença de surfactantes.

Figura 7 - Diferentes métodos usados para a síntese de nanopartículas



Fonte: Rafique et al [78].(Modificado pela autora)

### 3.4 PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES COBRE/POLÍMERO

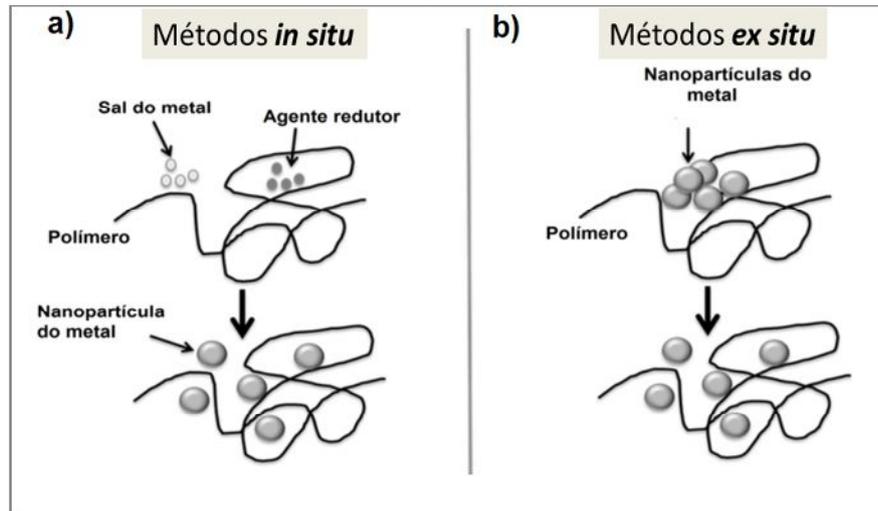
A composição com metais antimicrobianos é uma forma usual para conceder ou aprimorar as propriedades antimicrobianas de polímeros termoplásticos, visando sua utilização de maneira profilática para minimizar ou restringir o desenvolvimento de microrganismos na superfície de artigos fabricados com estes materiais.

Os polímeros usados no desenvolvimento de compósitos termoplásticos com propriedades antimicrobianas fornecem não somente a função de suporte para as partículas, mas também podem melhorar o desempenho bacteriano dos compósitos [79]. Este comportamento está relacionado principalmente a três fenômenos:

- (i) sinergia entre o polímero e as nanopartículas, o que aumenta a capacidade antimicrobiana do compósito em relação aos componentes separados;
- (ii) a capacidade do polímero de liberar íons em longo prazo, prolongando a vida útil do compósito;
- (iii) efeito do aumento da área superficial, associado a fina dispersão das nanopartículas, no nível da atividade antibacteriana.

Diversas técnicas são descritas na literatura para a produção de nanocompósitos de polímeros com nanopartículas. Como ilustrado na Figura 8, de acordo com o método de preparação, estas técnicas podem ser enquadradas como métodos *in situ* e *ex situ* [9].

Figura 8 - Principais rotas de produção de nanocompósitos polímero/metal



Fonte: Palza, H [9].(modificado pela autora)

Nos métodos *in situ* a preparação dos nanocompósitos consiste na polimerização dos monômeros com as nanopartículas. As nanopartículas devem ser dispersas na solução de monômeros ou solventes antes da polimerização, ou ainda, a síntese das nanopartículas é conduzida simultaneamente com a polimerização. Nos métodos *ex situ* a síntese das nanopartículas e a polimerização dos monômeros ocorrem separadamente, sendo posteriormente combinados por mistura a quente no estado fundido ou mistura em solução [79]. Os métodos *in situ* são mais empregados para a fabricação de hidrogéis nanocompósitos e os métodos *ex situ* são normalmente usados para compósitos termoplásticos onde a alta viscoelasticidade da matriz melhora a dispersão das partículas [9].

Técnicas que envolvam a deposição de partículas na superfície do polímero também são classificadas como *ex situ*, tais como: pulverização, revestimento por imersão, *casting*, etc [79].

### 3.5 SISTEMA DE AR CONDICIONADO AUTOMOTIVO

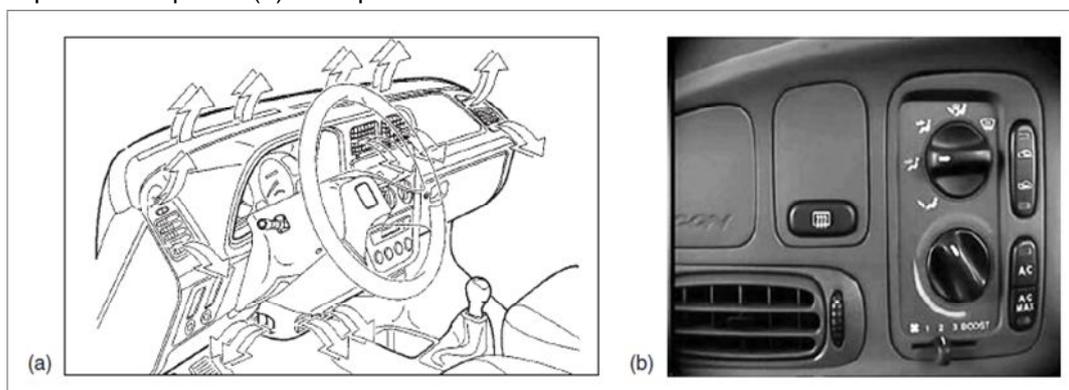
A Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA - define ar condicionado como o processo de tratamento do ar, destinado a manter os

requerimentos de qualidade do ar interior do espaço condicionado, controlando variáveis como a temperatura, umidade, velocidade, material particulado, partículas biológicas e teor de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Por sua vez, ambientes climatizados são definidos como espaços fisicamente determinados e caracterizados por dimensões e instalações próprias, submetidos ao processo de climatização, através de equipamentos [80].

Pela definição acima, a cabine de um veículo, coletivo ou particular, pode ser considerada como um ambiente climatizado e compartilhado, que pode expor os ocupantes as contaminações microbiológicas potencialmente perigosas à saúde e ao bem estar. Dados estatísticos apontam que um norte-americano passa cerca de 101 minutos por dia dentro de automóveis [81], podendo este tempo ser muito maior para categorias profissionais como motoristas de taxi, motoristas de ônibus e caminhoneiros.

A Figura 9 mostra um exemplo do sistema de distribuição de ar em um automóvel e um exemplo do controle do ar condicionado.

Figura 9 – Ambiente interno automotivo: (a) Exemplo de distribuição de ar no ar, com aberturas no painel e no piso e (b) exemplo de um controle manual do sistema de ar condicionado.



Fonte: Daly, S. [82].

Atualmente o ar condicionado veicular se tornou uma opção desejada na maioria dos veículos promovendo conforto e segurança. Uma climatização adequada favorece a manutenção do nível de alerta do condutor e aumenta a visibilidade pelo desembaçamento dos vidros em caso de mal tempo [83]. No

ambiente condicionado o nível de concentração do motorista aumenta e o risco de acidentes diminui [84].

De modo similar ao que ocorre com os aparelhos de ar condicionado de uso doméstico, mas com a desvantagem de se tratar de um espaço reduzido, quando o ar condicionado automotivo é ligado, certos micróbios podem ser emitidos junto com a corrente de ar, elevando os níveis de micróbios no interior do veículo [3]. Neste contexto, quando contaminados por microrganismos e sem manutenção adequada, os sistemas de ventilação e de ar condicionado, ao invés de proporcionarem conforto podem gerar graves problemas à saúde de ocupantes e odor desagradável ao ambiente.

Estudos mostram a relação entre casos de rinite alérgica e pneumonite de hipersensibilidade associadas a fungos emanados do sistema de ar condicionado automotivo, tais como *Aspergillus*, *Cladosporium* e *Penicillium* [85]. Também já foi observada a relação entre doenças brônquicas e a proliferação de bactérias, actinomicetos e fungos em sistemas de ar condicionado [84]. Simmons *et al* [86] também relacionaram a ocorrência de problemas de odor desagradável em automóveis com a presença de biofilmes formados por bactérias e fungos no sistema de ar condicionado.

Diversos pesquisadores [3,4,85,85,87,88,89] efetuaram trabalhos de caracterização dos microrganismos presentes em sistemas de ar condicionado automotivo, em diferentes países, estando os gêneros mais prevalentes indicados na Tabela 3.

Tabela 3: Principais microrganismos identificados em sistemas de ar condicionado automotivo.

Gênero	Classificação	Referência
<i>Acremonium</i>	Fungo	[85,89]
<i>Alternaria</i>	Fungo	[3,85,86,89]
<i>Aspergillus</i>	Fungo	[3,85,87,89]
<i>Bacillus</i>	Bactéria	[4,88,89]
<i>Cladosporium</i>	Fungo	[3,85,86,87,89]
<i>Methylbacterium</i>	Bactéria	[86,88]
<i>Penicillium</i>	Fungo	[3,85,86,89]

Garantir uma boa qualidade biológica do ar dentro do veículo é de vital importância para a manutenção da saúde e bem estar dos ocupantes. Os sistemas de climatização de cabines automotivas possuem filtros que capturam as partículas transportadas pelo ar exterior, podendo reduzir em até 80% o nível de microrganismos [90]. Por outro lado, as condições de funcionamento dos sistemas de ar condicionado oferecem um ambiente favorável à proliferação de agentes nocivos, incluindo fungos e bactérias, pois os micróbios podem se desenvolver em superfícies contaminadas com poeiras, como dutos, filtros de ar e resfriadores, onde também encontram condições de umidade e temperatura. Para evitar o desenvolvimento de microrganismos e a formação de biofilme, o sistema de ar condicionado de veículos deve ser sistematicamente submetido à manutenção, troca de filtros de ar e desinfecção para a eliminação de agentes biológicos.

Stephenson *et al* [90] também estudaram a presença de bactérias nocivas em outros itens constantes da cabine automotiva (exemplo: painel, volante, revestimento, etc), sendo que os gêneros predominantemente encontrados foram o *Staphylococcus* e o *Propionibacterium*. Estes pesquisadores também avaliaram a aditivação das superfícies com prata como ferramenta de controle do desenvolvimento desses microrganismos.

Nessa revisão bibliográfica foram abordadas questões sobre o uso de aditivos antimicrobianos em plásticos, com maior profundidade nos aditivos inorgânicos a base de metais, principalmente o cobre. Ao final deste trabalho espera-se responder a seguinte questão: o uso de composições a base de blendas SEBS/PP, aditivadas com partículas de cobre, pode ser uma opção para inibir e/ou minimizar o desenvolvimento de microrganismos patogênicos em sistema de ar condicionado automotivo?

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na caracterização dos compósitos avaliados nos levaram as seguintes conclusões:

- ✓ A adição das nanopartículas e micropartículas de cobre não afetou significativamente as propriedades mecânicas, a resistência ao desgaste por abrasão, a estabilidade térmica, o comportamento de emissões, bem como não concederam características manchantes aos compósitos;
- ✓ Nos teores testados, a adição das nanopartículas de cobre não alterou a estabilidade térmica dos nanocompósitos ao teste de envelhecimento térmico a 135°C. Nas mesmas condições de envelhecimento, os microcompósitos com 1% e 2% de micropartículas de cobre apresentaram estabilidade térmica. Entretanto, a adição de 4% de micropartículas de cobre acelerou o processo de degradação termo-oxidativa da matriz polimérica;
- ✓ Não foram observadas variações no índice de fluidez que possam ser atribuídas a presença das nanopartículas e micropartículas de cobre dos compósitos;
- ✓ Quando avaliado a 200°C, a presença das micropartículas de cobre levou a uma redução da viscosidade dos compósitos e a 230°C o efeito foi o contrário, o que foi atribuído aos efeitos da alta condutividade térmica do metal;
- ✓ A adição das nanopartículas e micropartículas de cobre levou ao aumento do coeficiente de atrito dos compósitos, sendo os maiores valores observados nas composições com CuNP;
- ✓ A resistividade elétrica não foi afetada, pois, nos teores avaliados de nanopartículas e micropartículas de cobre, não foi atingido o limite de percolação elétrica;

- ✓ O processo de produção dos compósitos (extrusão dupla rosca) mostrou-se adequado à produção de compósitos a base de blendas SEBS/PP, aditivados com partículas de cobre, permitindo obter composições com morfologia co-contínua, comportamento dinâmico-mecânico dentro do esperado e uma adequada dispersão das partículas.
- ✓ Nanopartículas e micropartículas de cobre em composições de elastômeros termoplásticos a base SEBS/PP foram ativas como agente antimicrobiano, sendo portanto adequadas para a obtenção de compósitos com propriedades antimicrobianas;
- ✓ As nanopartículas de cobre se mostraram mais efetivas, principalmente contra o desenvolvimento por fungos, mesmo usadas em teores bem inferiores aos teores de micropartículas;
- ✓ Em teste de campo, em sistemas de ar condicionado automotivo, as nanopartículas não se mostraram adequadas à inibição do desenvolvimento de bactérias mesófilas aeróbias e de fungos/ leveduras.

Finalmente, os resultados obtidos com as micropartículas de cobre (procedência nacional e de menor custo), mesmo no menor teor testado (1%), mostram um caminho viável e promissor para a obtenção de composições a base de SEBS/PP com propriedades antimicrobianas, sobretudo para aplicações onde a umidade necessária à liberação de íons esteja presente.

## 7 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- [1] <https://www.decisiondatabases.com/ip/28946-sebs-market-analysis-report>, acesso em 27 de outubro de 2019.
- [2] [http://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/RES\\_RE\\_09.pdf](http://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/RES_RE_09.pdf), acesso em 15 de outubro de 2016.
- [3] Jo, W. e Lee, J.; Airborne fungal and bacterial levels associated with the use of automobile air conditioners or heaters, room air conditioners, and humidifiers. **Archives of Environmental & Occupational Health**, V. 63, n. 3, pp. 101-107, 2008.
- [4] Li, J.; Li, M.; Shen, F.; Zou, Z.; Yao, M. e Wu, C.; Characterization of biological aerosol exposures risks from automobile air conditioning system. **Environmental Science & Technology**, V.47, pp. 10660-10666, 2013.
- [5] Sugimoto, M.; Sakai, K.; Aoki, Y.; Taniguchi, T. e Koiama, K.; Rheology and morphology change with temperature of SEBS/hydrocarbon oil blends. **Journal of Polymer Science**, V.47, pp. 955-964, 2009.
- [6] Karakaia, N.; Ersoy, O. G.; Oral, O. M.; Gonul, T. e Deniz, V.; Effect of different fillers on physical, mechanical, and optical properties of styrenic-based thermoplastic elastomers. **Polymer Engineering and Science**, V. 50, pp. 677-688, 2010.
- [7] Muñoz-Bonilla, A. e Fernández-García. M.; Polymeric materials with antimicrobial activity. **Progress in Polymer Science**. V.37, pp.281– 339, 2012;
- [8] Spaña-Sanchez, B. L.; Rodriguez-González, J. A; González-Morronez, P; Anaya-Velazquez, F.; Mendonza-Macias, C. L.;Ávila-Orta, C. A; Padilha-Vaca, F. ; Nanocompuestos de polipropileno con nanopartículas de cobre: preparación, activación superficial por plasma e actividad antibacteriana. **Acta Universitaria**, V. 24(3), pp. 13-24, 2014.
- [9] Palza, H.; Antimicrobial polymers with metal nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, V. 16, p. 2099-2116, 2015.
- [10] Jones, A.; Choosing antimicrobial additives for plastics. **Plastics Additives & Compounding**. September/October, pp. 26-28, 2009.
- [11] D'arcy, N.; Antimicrobials in plastics: a global review. **Plastics Additives & Compounding**, december, pp. 12-15, 2001.
- [12] Ribeiro, V. R. 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. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012
- [13] International Organization for Standardization. **ISO 18064: 2014**, Thermoplastic elastomers -- Nomenclature and abbreviated terms, 2014.
- [14] Biron, M.; **Thermoplastics and Thermoplastic Composites**. Butterworth-Heinemann Publications, 1ª ed, Burlington, 874 p, 2007.

- [15] Mckeen, L. W.; **The Effect of Temperature and others Factors on Plastics and Elastomers**. Editora Willian Andrew Publishing, 2<sup>a</sup> Ed, New York, 822 p, 2008.
- [16] Abreu, F. O. M.S.; Forte, M. M.C. e Liberman, S.A.; Propriedades mecânicas e morfológicas de blendas de polipropileno com TPEs. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, V.16 (1), pp.71-78, 2006.
- [17] Carvalho, A. J.F.; Caracterização de géis termoreversíveis de SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V. 10 (1), pp. 1-7, 2000.
- [18] Sengers, W. G. F.; Rheological properties of olefinic thermoplastic elastomers blends, Tese (doutorado). Delft University of Technology, Delft(Holanda), 2005.
- [19] Coutinho, F. M. B.; Guimarães, M. J. O.C. e Soares, B. G.; Estudo comparativo de diferentes tipos de polibutadieno na tenacificação de poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V. 17 (4), pp. 318-324, 2007.
- [20] Veenstra, H.; Van Lent, B. J. J.; Van Dam, J. e De Boer, A. P.; Co-continuous morphology in polymer blends with SEBS block copolymers. **Polymer**, V. 40, pp. 666-6672, 1999.
- [21] Utraki, L. A. **Polymer Blends Handbook** – Volume 1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1274 p, 2002.
- [22] Gopi, J. A. e Nando G.B.; Modeling of young's modulus of thermoplastic polyurethane and polydimethylsiloxane rubber blends based on phase morphology. **Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal**, V. 4 (3), pp. 43-51, 2014.
- [23] Carolan, D.; Chong, H. M.; Ivancovik, A.; Kinlock, A. J e Taylor, A.C.; Co-continuous polymer systems: A numerical investigation. **Computational Materials Science**, V. 98, p. 24-33, 2015.
- [24] Sengupta, P; Morphology of Olefinic Thermoplastic Elastomers Blends. Tese (Doutorado). University of Twente, Enschede(Holanda), 2004.
- [25] Moritomi, S.; Watanabi, T. e Kanzaki, S.; Polypropylene compounds for automotive applications. **Sumitomo Kanaku**, V.1, pp. 1-14, 2010.
- [26] Ohlsson, B.; Hassander, H. e Törnell, B.; Blends and interpenetrating polymer networks of polypropilene and polystyrene–block-poly(rthilene-start-butylene)-block-polystyrene. 1: Morphology and structure-related properties. **Polymer Engineering and Science**, V. 36 (4), pp. 501-510, 1996.
- [27] Sengers, W. G. F.; Wübbenhorst, M. ; Picken, S. J. e Gotsi, A.; Distribution of oil in olefinic thermoplastic elastomer blends. **Polymer**, V. 46, pp 6391-6401, 2005.
- [28] Reincke, K.; Grellmann, W. e Friedel, J.; Influence of process oils on the mechanical properties of elastomers. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, V. 10, pp. 506-514, 2009.
- [29] Golitsyna, Y.; Influence of hydrophilic additives on antimicrobial properties of tungsten trioxide in polypropylene matrix (Tese) . Faculty of Engineering and Natural Science at the Johannes Kepler University (JKU) e Faculty of Natural Sciences at the University of South Bohemia (SBU), Linz, 2014.

- [30] Muñoz-Bonilla, A.; Cerrada, M. L e Fernández-García, M.; **Polymeric Materials with Antimicrobial Activit – from Synthesis to Applications**. RSC Publishing, Cambridge, 432 p, 2014.
- [31] De Paoli, M. A.; **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Chemkeys, 2ª ed, 2008. Disponível em <http://www.chemkeys.com/blog/wpcontent/uploads/2008/09/polimeros.pdf>. Acesso em 23 de dezembro de 2017.
- [32] Nichols, D. **Biocides in Plastics**. Rapra Review Reports. V. 15, n.12, 127 p, 2004.
- [33] Nichols, D. Antimicrobial additives in plastics and european biocidal products directive. **Plastics Additives & Compounding**. December, 2002.
- [34] Pritchard, G.; **Plastics Additives**. Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005.
- [35] Harding, M. W.; Marques, L. L. R.; Hovard, R. J e Olson, M. E.; Can filamentous fungi form biofilms?. **Trends in Microbiology**, V. 17 (11), pp. 475-480, 2009.
- [36] Oliveira, M. M. M.; Brugnetra, D. F. e Piccoli, R.H.; Biofilmes microbianos na indústria de alimentos: uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, V. 69 (3),pp. 77-284, 2009.
- [37] Chaves, L. C. D.; Estudo da Cinética de Formação de Biofilmes em Superfícies em Contacto com Água Potável. Dissertação (Mestrado). Universidade do Minho, Minho, 2004.
- [38] Álvarez-Paino, M.; Muñoz-Bonilla, A. e Fernández-Garcia, M.; Antimicrobial polymers in the nano-world. **Nanomaterials**, V. 7 (48), pp.2-44, 2017.
- [39] Jones, A.; Killer plastics: antimicrobial additives for polymers. **Plastics Engineering**, V. 65 (8), pp. 34-40, 2008.
- [40] Subramanian, N. M.; **Plastics Additives and Testing**. Scrivener Publishing LLC, 216 p, Salem, 2013.
- [41] Hansen, E.; Nilsson, N. e Viun, K. S. R.; **Hazards Substances in Plastics - Survey of chemical substances in consumer products**, No. 132. The Danish Environmental Protection Agency, 2014. 182 p, Copenhagen, 2014. Disponível em <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/12/978-87-93283-31-2.pdf>
- [42] Lamire, J. A.; Harrison, J. J e Turner, R. J.; Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. **Nature Reviews Microbiology**, V. 11 (6), pp. 371-384, 2013.
- [43] Huang , Z.; Zheng, X.; Yan, D.; Yin, G.; Liao, X.; Kang, Y.; Yao, Y e Hao, B.; Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria. **Langmuir**, V. 24 (8), pp. 4140-4144, 2008.
- [44] Brayner, R.; Ferrari-Iliou, R.; Brivois, N.; Djediat, S.; Benedetti, S. F. e Fiévet, F.; Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal médium. **Nano Letters**, V. 6 (4), pp. 866-870, 2006.
- [45] Padmavathy, N. e Vijayaraghavan, R.; Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles - an antimicrobial study. **Science and Technology of Advanced Materials**. v. 9, pp. 1-7, 2008.

- [46] Wang, Y.; Cao, A.; Jiang, .; Zhang, X.; Liu, J.. Liu, Y e Wang, H.; Superior antibacterial activity of zinc oxide/graphene oxide composites originating from high zinc concentration localized around bactéria. **Applied Materials&Interfaces**, V. 6 (4), pp. 2791-2798, 2014.
- [47] Caballero, L.; Whitehead, K. a.; Allen, L. S. e Verran, J.; Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO<sub>2</sub> using fluorescent light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 202, pp. 92- 98, 2009.
- [48] Kubacka, A.; Serrano, N.; Ferrer, M.; Lünsdorf, H.; Bielecki, P.; Cerrada, L. M.; Fernández-Garcia, M. e Fernández-Garcia, M. ; High-performance dualaction polymer-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films via melting processing. **Nano Letters**, V. 7, pp.2529-2534,2007.
- [49] Wei, X.; Yang, Z.; Tat, S. L. e Gao, W.; Photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles enhanced polymer antimicrobial coating. **Applied Surface Science**, V. 290, pp. 274-279, 2014.
- [50] Tomacheski, D.; Pittol, M.; Ribeiro F. R. e Santana, R. M. C.; Efficiency of silver-based antimicrobial additives and its influence in thermoplastic elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 133 (37), 2016.
- [51] Simões, D.N.; Pittol, M.; Ribeiro V. F.; Tomacheski D. e 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**, V. 10(6), pp. 349-352, 2016.
- [52] Meng, N .; Zhu, N.; Zhang, S. e Shen, J.; Synthesis and antimicrobial activities of polymer/montmorillonite–chlorhexidine acetate nanocomposite films. **Applied Clay Science**, V. 42, pp. 667-670, 2009.
- [53] Savas, L. A. e Hancer, M.; Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial film. **Applied Clay Science**, V. 108, pp.40-44, 2015.
- [54] Xie, A.; Yan, W.; Zeng, X.; Dai, G.; Tan, S.; Cai, X. e Wu, T.; Microstructure and antibacterial activity of phosphonium montmorillonites. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, V. 32 (6), pp. 1936-1938, 2011.
- [55] Barrie, B. L.; **Do Paleolítico à Queda de Roma**. Babelcube Inc, 81 p, 2017.
- [56] Grass, G.; Rensing, C. e Solioz, M.; Metallic copper as na antimicrobial surface. **Applied and Environmental Microbiology**, V. 77 (5), pp. 1541-1547, 2011.
- [57] Cioffi, N.; Torsi, L.; Ditaranto, N.; Tantillo, G.; Ghibelli, L.; Sabbatini, L.; Blevé-Secheo, T.; D'Alessio, M.; Zambonin, P. G. e Travessa, E.; Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties. **Chemistry of Materials**, V. 1 , pp. 5255-5262, 2005.
- [58] Palza, H.; Quijada, R. e Delgado, K.; Antimicrobial polymer composite with copper micro and nano particles: effect of the particle size and polymer matrix. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, V. 30 (4), pp. 366-380, 2015.

- [59] Prado, V. J.; Vidal, A. R.; e Durán, C. T.; Aplicación de la capacidad bactericida del cobre em la pratica médica. **Revista Médica de Chile**, V. 140, pp. 1325-1332, 2012.
- [60] Depner, R. F. R.; Depner R. A., Lucca. V. e Lovato M.; O cobre como superfície de contato antimicrobiana e sua potencial aplicação na Medicina Veterinária. **Veterinária e Zootecnia**. V. 22 (4), pp. 532-543, 2015
- [61] Palza, H.; Delgado, K.; Moraga, N. e Molina, S. W.; Polypropylene in the melt state as a medium for *in situ* synthesis of copper nanoparticles. **AIChE Journal**, V. 60 (10), pp.3406-3411, 2014.
- [62] Espirito Santo, C.; Lan, E. W.; Elowski, C. G.; Quaranta, D.; Domaille, D. W.; Chang, C. J. e Grass, G.; Bacterial killing b dry metallic copper surface. **Applied and Environmental Microbiology**, V. 77 (3), pp. 794-802, 2011.
- [63] Palza, H.; Garlace, N.; Bejarano, J.; Beltran, M. e Caviedes, P. Effect of copper nanoparticles on the cell viability of polymer composites. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, V. 66 (9), pp. 462-468, 2017.
- [64] Chio, C.; Chen, W.; Chou, W.; Hsieh, N.; Ling, M. e Lial, C.; Assessing the potential risks to zebrafish posed by environmentally relevant copper and silver nanoparticles. **Science of the Total Environment**, V. 420, pp.111-118, 2012.
- [65] Patil, I. P.; Pawar, S. H.; Jadhav, S. e Kadu, J. S.; Biochemistry of metal absorption in human body: reference to check impact of nano particles on human being. **International Journal of Scientific and Research Publications**, V. 3 (4), pp. 1-5, 2013.
- [66] Usman, M. S.; Zowalaty, M. E.; Shameli, K.; Zainuddin, N.; Salama, N. e Ibrahim, N. A.; Synthesis, Characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. **International Journal of Nanomedicine**, V. 8, pp. 4467-4479, 2013.
- [67] Bahadar, H.; Maqbool, F, Niaz, K. e Abdollahi, M.; Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models. **Iranian Biomedical Journal**, V. 20 (1), pp. 1-11, 2016.
- [68] Ingle, A. P.; Duran, N. e Rai, M,. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: A review. **Applied Microbiology and Biotechnology**, V. 98 (3), pp. 1001-1009, 2014.
- [69] Borkow G. e Jeffrey G.; Copper as a biocidal tool. **Current Medicinal Chemistry**, V. 12, pp.2163-2175, 2005.
- [70] Warnes, S. L.; Green, S. M.; Michels, H. T. e Keevil, C. W.; Biocidal efficacy of copper alloys against pathogenic enterococci involves degradation of genomic and plasmid DNAs. **Applied and Environmental Microbiology**, V. 76, pp. 5390-5401, 2010.
- [71] Wei, X.; Yang, Z.; Wang, Y.; Tay, S. L. e Gao, W.; Polymer antimicrobial coating embedded fine Cu salt particles. **Applied Microbiology and Biotechnology**, V. 98(14), pp. 6265-6274, 2014.

- [72] Ferreira, H. S. e Rangel, M. C.; Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, V. 32 (7), pp. 1860-1870, 2009.
- [73] Ren, G.; Hu, D.; Cheng, E. W. C.; Vargas-Reus, M. A.; Reip, P. e Allaker, R. P.; Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. **International Journal of Antimicrobial Agents**, V. 33, pp. 587-590, 2009.
- [74] Din, M. I. e Rehan, R.; Syntesis, carachterization, and application of copper nanoparticles. **Analitical Letters**, V. 50 (1), pp. 50-62, 2017.
- [75] Ghorbani, H. R.; Chemical synthesis of copper nanoparticles. **Oriental Journal of Chemistry**, V. 30 (2), pp. 803-806, 2014.
- [76] Khan, A.; Rashid, A.; Younas, R. e Chong, R.; A chemical reduction approach to the syntesis of copper nanoparticles. **International Nano Letters**, V. 6, pp. 21-26, 2016.
- [77] Khanna, P. K.; Gaikwad, S.; Adhyaoak, P. V.; Singh, N. e Marimuthu, R.; Syntesis and caracterização of copper nanoparticles. **Materials Letter**, V. 65 (25), pp. 4711-4714, 2007.
- [78] Rafique, M.; Rasheed, R e Tahin, M. B.; FaiqBakhat, M.; Rafique, M.S e Rabbani, F.; A review of syntesis, characterization and applications of CuNPs using green methods. **Nano: Briefs, Reports and Reviews**, V. 12 (4), 17 p, 2017.
- [79] Tamayo, L.; Azócar, M.; Kogan, M.; Riveros, A. e Páez, M.; Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. **Materials Science and Engineering C**, V. 69, pp. 1391-1409, 2016.
- [80] [http://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/RES\\_RE\\_09.pdf](http://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/RES_RE_09.pdf), acesso em 15 de outubro de 2016.
- [81] Sattar, S.A.; Wright, K. E.; Zargar, B.; Rubino, J. R. e Izar, M.K.; Airborne Infectious agents and other pollutants in automobiles for domestic use: potential health impacts and approaches to risk mitigation. **Journal of Environmental and Public Health**, V. 2016, 12 p, 2016.
- [82] Daly, S.; **Automotive Air-conditioning andClimate Control Systems**. Elsevier Ltd.; 432 p, 2006.
- [83] Kaynakli, O. e Horuz, I. An experimental analysis of automotive air conditioning system. **International Community of Heat and Mass Transfer**, V. 30 (2), pp. 273-284, 2003.
- [84] Vonberg, R.; Gastmeier, P.; Kenneweg, B.; Holdack-Janssen, H.; Sohr, F. e Chabern, IF.; The microbiological quality o fair improves when using air conditioning systems in car. **Infectious Diseases**, V. 10 (46), 6 p, 2010.
- [85] Simmons, R. B.; Noble, J.A.; Rose, L. J.; Price, D.L.; Crow, S. A. e Ahearn, D. G.; Fungal colonization of automobile air conditioning systems. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, V. 19 (2), pp. 150-153, 1997.
- [86] Simmons, R. B.; Rose, L. J.; Crow, S. A. e Ahearn, D. G.; The occurrence and persistence of mixed biofilms in automobile air conditioning systems. **Current Microbiology**, V. 39, pp. 141-145, 1999.

- [87] Ferreira, R. M.; Análise de Fungos em Filtros de Cabine de Sistemas de Ar Condicionado Automotivo., Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Faculdade de Engenharia Ambiental, Faculdade Dinâmica das Cataratas, Foz do Iguaçu, 2010.
- [88] Diekmann, N.; Burghartz, M.; Remus, L.; Kaufholz, A.; Nawrath, T.; Rohde, M.; Schulz, S.; Roselius, L.; Schaper, J.; Mamber, O.; Jahn, D. e Jahn, M.; Microbial communities related to volatile organic compound emission in automobile air conditioning units. **Applied Microbiology and Biotechnology**, V. 97 (19), pp.8777-8793, 2013.
- [89] Gołofit-Szymczak, m.; Górny, R.L.; Ławniczek-Wałczyk, A.; Stobnicka, A.; Cyprowski, M. e Bakal A.; Automobile air-conditioning systems as a source of microbial contaminants. **Ecology & Safety**, V. 11, 8 p, 2017.
- [90] Stephenson, R. E.; Gutierrez, D.; Peters, C.; Nichols, M. e Boles, B. R.; Elucidation of bacteria found in car interiors and strategies to reduce the presence of potential pathogens. **Biofouling**, V. 30 (3), pp.337-343, 2014
- [91] Manrich, S.; **Processamento de Termoplásticos**, Artliber Editora, 431 p, São Paulo, 2005.
- [92] Lovison, V.M.H.; Brio, K.J.S; Pacheco, G. S.; **Metrologia e Ensaio Básicos na Indústria da Borracha**, Centro Tecnológicos de Polímeros SENAI, São Leopoldo, 332 p, 2003.
- [93] American Society of Testing and Materials. **ASTM D 925-14**. Standard Test Methods for Rubber Property—Staining of Surfaces (Contact, Migration, and Diffusion), 2014.
- [94] Canevarolo Jr, S. V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora, 448 p, São Paulo, 2007.
- [95] Sengupta, P.; Noordermeer, J. W. M.; Effects of Compostion and Processing Conditions on Morphology and Properties of Thermoplastic Elastomer Blends of SEBS-PP-oil and Dynamically Vulcanized EPDM-PP-Oil. **Journal of Elastomers and Plastics**, V. 36, pp. 307-331, 2004.
- [96] Henneuse-Boxus, C. e Pacary, T.; **Emissions from Plastic**, Rapra Technology, Shawbury , 2003.
- [97] Kasaliwal, GR.; Gödel, A.; Pötchke, P. e Heinrich G.; Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion. **Polymer**. V. 52, pp. 1027-1036, 2011.
- [98] Ohlsson, B.; Törnell, B.; Blends and interpenetrating polymer networks of polypropilene and polystyrene–block-poly(Ethilene-start-Butylene)-block-polystyrene. 2: melt flow and injection molding properties. **Polymer Engineering and Science**, V.38 (1), pp.108-118, 1998.
- [99] Gorghiu, L.M.; Jipa, S.; Zaharescu, T.; Setnescu, R. e Mihalcea, I.; The effect of Metals on thermal degradation or polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, V. 84 (1), pp. 7-11, 2004.
- [100] Luyt, A. S.; Molefi, J. A. e Krump, H.; Thermal, mechanical and electrical properties of copper poder filled low-density and linear low-density polyethylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, V. 91, pp. 1629-1636, 2005.

- [101] Rusu, M.; Sofian, N.; Ibanescu, C. e Rusu, D.; Mechanical and thermal properties of copper-powder-filled high density polyethylene composites. **Polymers & Polymer Composites**, V. 8 (6), pp. 427-436, 2000.
- [102] España-Sánchez, B.L; Rodríguez-González, J. A.; González-Morones, P. Neira-Velázquez, M. G.; Franco-Bárceñas, B.; Anaya-Velázquez, F.; Mendoza-Macías, C. L.; Ávila-Orta C.A. e Padilla-Vaca F.; Nanocompuestos de polipropileno con nanopartículas de cobre: preparación, activación superficial por plasma y actividad antibacteriana. **Acta Universitaria**. V. 24(3), pp. 13-24, 2014.
- [103] Mamunia Y. P.; Davydenko, V. V.; Pissis, P. e Lebedev E. V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. **European Polymer Journal**. V. 38, pp. 1887-1997, 1001.
- [104] Abreu, F.O.M.; Forte, M.M.C. e Liberman, S.A.; SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 95 (2), pp. 254-263, 2005.
- [105] Schawe, J. E. K.; Vermeulen, P.A. e Dorgelen, M.V.; A new crystallization process in polypropylene highly filled with calcium carbonate. **Colloid and Polymer Science**, V. 293 (6), pp.1607-1614, 2015.
- [106] Tiggemann, H. M.; Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de um elastômero termoplástico. (Dissertação – mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2012
- [107] FORD Engineering Material Specification **WSS-M99P2222** – B1,Performance, Vehicle Interior Environment Quality, Revision 2009.03.04.
- [108] **VW50129**, Emission Behavior of Components in the Passenger Compartment, Issue 2009-09.
- [109] Bosh Technical Customr Information Y 132 K18 014, Issue 10.01.2002.
- [110] Bledzki, A. K. e Wieczorec, A.; Fogging of car windows by the emissions of volatile organic compounds from plastics in cars. **International Polymer Science and Technology**. Vol. 4 (6), 1997.
- [111] Ghosh K e Maiti S.; Melt rheological properties of silver-powder-filled polypropylene composites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, V. 36(5), pp. 703-722, 1997.
- [112] Miranda C.; Rodriguez-Llamazares S.; Castaño J. e Mondaca M. A.; Cu nanoparticles/PVC composites: thermal, rheological and antibacterial properties. **Advances in Polymer Technology**. V.00(0). 2016.
- [113] Hornsby P. R.; Rheology, Compounding and Processing of Filled Thermoplastics, in: **Advances in Polymer Science: Mineral Fillers in Thermoplastics I**, V. 139, Springer, Berlin, 233 p,2003.

- [114] Scherge M.; Böttcher R.; Kürten D. e Linsler D.; Multi-phase friction and wear reduction by copper nanoparticles. **Lubricants**. V. 4(4), p. 36, 2016.
- [115] Ohlsson, B.; Törnell, B.; Blends and interpenetrating polymer networks of polypropilene and polystyrene–block-poly(Ethilene-start-Butylene)-block-polystyrene. 2: melt flow and injection molding properties. **Polymer Engineering and Science**, V.38 (1), pp.108-118, 1998.
- [116] Liu, Y.; Zhou, T. e Zhang, A.; Generation mechanism of oxidation products during the air atmosphere oxidation of SEBS/PP blends: tracked bu 2D correlation infrared spectroscopy. **Macromoleculer Chemistry and Physics**. V. 217, pp. 2501-2516, 2016.
- [117] Cruz, S. A.; Farah, M.; Zanin.; Bretas, R. E. S.; Avaliação das Propriedades Reológicas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V. 2, pp.144-151, 2008
- [118] Molefi J.A.; Luyt A. S. e Krupa I.; Comparison of the influence of copper micro- and nano-particles on the mechanical properties of polyethylene /copper compounds. **Journal of . Materials Science**, V, 45(1), pp. 82-88, 2009.
- [119] Hisham A. M.; Polypropylene as a promissing plastic: a review. **American Journal of Polymer Science**, V. 6(1), pp. 1-11, 2016.
- [120] Xu, X.; Li, X.; Jin, B.; Sheng, Q.; Wang, T. e Zhang, Z.; Influence of morphology evolution on the mechanical properties of beta nucleated isotatic polypropylene in presence of polypropylene randon copolymer. **Polymer Testing**, V. 51, pp. 13-19, 2016.
- [121] Rusu, M.; Sofian, N.; Ibanescu, C. e Rusu, D.; Mechanical and thermal properties of copper-powder-filled high density polyethylene composites. **Polymers & Polymer Composites**, V. 8 (6), pp. 427-436, 2000.
- [122] Luyt, A. S.; Molefi, J. A. e Krump, H.; Thermal, mechanical and electrical properties of copper poder filled low-density and linear low-density polyethylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, V. 91, pp. 1629-1636, 2005.
- [123] Groff, I.; Franzese, R.; Landro, L. D.; Pagano, M.R. e Genoni, M.; Characterization of polypropylene pipes during accelerated aging in air and water. **Polymer Testing**, V. 15, pp. 347-361, 1996
- [124] Liu, Y.; Zhou, T. e Zhang, A. Generation mechanism of oxidation products during tje air atmosphere oxidation of SEBS/PP blends: tracked by 2D correlation infrared spetroscopy. **Macromoleculer Chemistry and Physics**, V. 17, pp. 2501-2516, 2016.
- [125] Silvestru, B. M.; Brebu, M. e Vasile, C.; Thermal and termo-oxidative behaviour of butadiene-styrene copolymers with different architectures. **Polymer Degradation and Stability**, V. 89, pp. 501-512, 2005.
- [126] White, C. C.; Tan, K. T.; Hunston, D.L.; Nguyen, T.; Benatti, D. J.; Stanley, D. e Chin, J. W.; Laboratory accelertated and natural weathering of styrene-butylene-styrene (SEBS) block copolymer. **Polymer Degratation and Stability**, V. 96, pp. 1104-1110, 2011.

- [127] Shibryaeva, I. S.; Shatalova, O.V.; Solovova, U, V.; Korzh, N. N. e Krivandin, A. V.; Thermal oxidation of polypropylene modified with paraffin oil. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, V. 44 (4), pp. 436-447, 2010.
- [128] Tomacheski, D.; Pittol, M.; Ermel, C.; Simões, D. N.; Ribeiro, F. R. e Santana, R. M.C.; Influence of processing conditions on the mechanical properties of SEBS/PP/oil Blends. **Polymer Bulletin**, V. 12, 2017.
- [129] Wang, X.; Pang. S.; Yang, J. e Yang. F.; Structure and properties of SEBS/PP/OMMT nanocomposites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, V, 16, pp. 524-528, 2006.
- [130] Sierra, C. A.; Galán, C.; Fatou, J. G.; Parellada, M. D. e Barrio, J. A.; Thermal and mechanical properties of poly-(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) triblock copolymers. **Polymer**, V. 38(17), pp. 4325-4335, 1997.
- [131] Tiggemann, H. M.; Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de um elastômero termoplástico. (Dissertação – mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2012.
- [132] Friedrich, K e Schalarb, A. K.; Tribology of Polymeric Nanocomposites **Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings**. Elsevier, Oxford, 2008
- [133] Yu, L.; Yang, S.; Wang, H. e Xue, Q.; An investigation of the friction and wear behaviors of micrometer copper particle- and nanometer copper particle-filled poluoxymethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*. V. 77, pp. 2404-2010, 1999.
- [134] Bahadur, S. e Gong, D.; The action of fillers in the modification of the tribological behavior of polymers. **Wear**, V. 158, pp. 41-59, 1992.
- [135] Yu, L.; Yang, S.; Wang, H. e Xue, Q.; An investigation of the friction and wear behaviors of micrometer copper particle- and nanometer copper particle-filled poluoxymethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 77, pp. 2404-2010, 1999.
- [136] Jankowic, Z.; Pavlovic, MM.; Pavlovic, MRP; Pavlovic, MG.; Nikolic, ND.; Stevanovic, JS. e Prsic, S.; Electrical and thermal properties of poly(methylmetacrylate) composites filled with electrolytic copper poder. **International Journal of Electrochemical Science**. V. 13, pp. 45-57, 2018.
- [137] Pavlovic, MM.; Pavlovic, M.G.; Cosovic, V.; Bojanic, V; Nikolic, ND. e Aleksic, R.; Influence of electrolytic copper poder partilhe morphology on electrical conductivity of lignocellulose composites and formation dof conductive pathways. **International Journal of Electrochemical Science**. V. 9, pp. 8355-8366, 2014.
- [138] Amoabeng, D. e Velankar, SS.; Bulk soldering:vonductive polymer composites filled with copper particles and solder. **Colloids and Surfaces A**. V. 553, pp. 624-632, 2018.

- [139] Al-Saleh, MH.; Gelves, G. A. e Sundararaj U.; Copper nanowire/polystyrene nanocomposites: lower percolation threshold and higher EMI shielding. **Composites: Part A**. V. 42, pp. 92-97, 2011.
- [140] Poblete, VH.; Álvarez, MP. e Fuenzalida, V.M.; Conductive copper-PMMA nanocomposites: microstructure, electrical behavior, and percolation threshold as a function of metal filler concentration. **Polymer Composites**. V.30 (3), pp. 328-333, 2009.
- [141] Boudenne, A.; Ibos, L.; Fois, M.; Majesté, J.C. e Géhin, E.; Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles. **Composite: Part A**. Volume 36, pp. 1545-1554, 2005.
- [142] Yaman, K. e Taga, Ö.; Thermal and electrical conductive of unsaturated polyester resin filled with copper composites. **International Journal of Polymer Science**. V. 2018 (article ID 8190190), 2018.
- [143] Coelho, PHSL. e Morales, AR.; Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**. V. 27, pp.1-13, 2017.
- [144] Pargi, MNF.; Teh, P.L.; Hussienyiah, S.; Yeoh, CK. E ghani, SA.; Recycled-copper-filled epoxy composites: the effect of mixed particle size. **International Journal of Mechanical and Materials Engineering**. V. December 2015, 10:3, 2015.
- [145] Ljalkevic-Grbic, M.; Vukojevic, J. e Stupar, M.; Fungal colonization of air conditioning systems. **Archives of Biological Sciences**, V.60(2), pp.201-206, 2008.
- [146] Gołofit-Szymczak, M. e Górny, L. R. Bacterial and fungal aerosols in air-conditioned office buildings in Warsaw, Poland—The winter season **International Journal of Occupational Safety and Ergonomics**. V. 16(4), pp. 465-476, 2010.
- [147] Kemp, P. C.; Neumeister-Kemp, H. G.; Lysek, G. e . Murray, F.; Survival and growth of micro-organisms on air filtration media during initial loading. **Atmospheric Environmental**, V. 35, pp.4739-4749, 2001..
- [148] Ojeil, M.; Jermann, C.; Holah, J.; Denyer, S. P. e Maillard, J. Y.; Evaluation of new in vitro efficacy test for antimicrobial surface activity reflecting UK hospital conditions. **Journal of Hospital Infection**, V. 85, pp. 274-281,2013.
- [149] Robine, E.; Boulangé-Petermann,L. e Derangère, D,. Assessing bactericidal properties of materials: the case of metallic surfaces in contact with air **Journal of Microbiological Methods**, V. 49, pp. 225–234, 2002
- [150] Zaikov, G. E.; Iordandii, A. P. e Markin,V. S.; **Difusion of Electrolites and Water in Polymers**, VNU Science Press BV, Seist, 1988.