



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM
ATIVIDADE VIRUCIDA AO COVID- 19**

JORGE LUIZ MELO DE FREITAS
(Mestrado)

MANAUS/AM
Julho/2022

JORGE LUIZ MELO DE FREITAS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM
ATIVIDADE VIRUCIDA AO COVID- 19**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-PPGCEM da Universidade Federal do Amazonas-UFAM como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. JOSÉ COSTA DE MACÊDO NETO
Orientador

MANAUS/AM
Julho/2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

F866p Freitas, Jorge Luiz Melo de
Preparação e caracterização de nanocompósitos com atividade virucida ao Covid-19 / Jorge Luiz Melo de Freitas . 2022
56 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: José Costa de Macêdo Neto
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

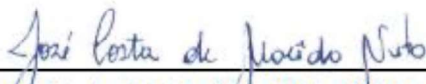
1. PET - Polietilenotereftalato. 2. Nanocompósitos. 3. Matriz polimérica. 4. Covid-19. 5. Superfícies. I. Macêdo Neto, José Costa de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM ATIVIDADE
VIRUCIDA AO COVID- 19

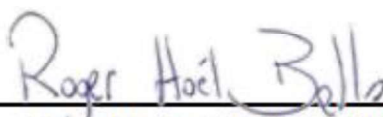
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, como parte do requisito para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em 04 de julho de 2022.

Banca examinadora



Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dr. Roger Hoel Bello
Universidade do Estado do Amazonas (UEA)



Prof. Dr. Jean Carlos Hoepfner
Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC)

RESUMO

Durante a atual pandemia, causada pelo novo coronavírus (SARS-CoV-2), foi constatada a persistência do vírus em diferentes superfícies, como papelão, aço inoxidável, cobre e plásticos. Dentro delas, as superfícies plásticas mostraram um maior período de infecciosidade, de aproximadamente 72h. Um dos grandes responsáveis pela produção de resíduos plásticos é a indústria de garrafas plásticas de Poli(tereftalato de Etileno) – PET. Neste sentido, este estudo tem como objetivo, produzir nanocompósitos com propriedades virucidas através da adição de nanopartículas de cobre (NPCu) em compósitos produzidos com matriz polimérica de PET e PET pós consumo reciclado (PET PCR) para aplicações em superfícies plásticas hospitalares de alto contato. Os filamentos foram produzidos em extrusora, com diferentes concentrações de misturas e elaboradas a partir do delineamento de experimentos de misturas. Os materiais produzidos foram caracterizados mediante técnicas microscópicas (microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)), espectroscópicas (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)) e térmicas (análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC)). Os corpos de provas (CP) foram moldados por injeção e avaliadas as propriedades mecânicas como tensão, alongamento, módulo de elasticidade e impacto. Os estudos de atividade virucida dos filamentos foram realizados conforme a metodologia descrita na norma ISO 21702:2019. A caracterização espectroscópica permitiu identificar os principais grupos funcionais do polímero em todas as amostras, tanto nos componentes puros quanto nos nanocompósitos. As curvas termogravimétricas de TGA mostraram a degradação dos nanocompósitos a partir de 438 °C com perda de massa entre 86 e 88% para todas as amostras. Nos resultados de DSC dos nanocompósitos foi possível observar os processos de transição vítrea, cristalização e fusão, diferenciando-lhes do PET e PET PCR, onde só uma transformação endotérmica (fusão) foi registrada. Os ensaios mecânicos revelaram que a maioria das amostras apresentam perfil semelhantes, somente duas amostras tiveram perfil anômalo, além disso, observou-se que o PET PCR é mais resistente a tração em comparação ao PET. Já em relação ao ensaio de impacto observou-se uma pequena diferença entre a resistência de impacto do PET e PET PCR e que a adição das NPCu nas amostras com concentrações de 1% e de 0,33 % tiveram maior influência na resistência ao impacto. O ensaio virucida mostrou que as amostras CP1, CP2, CP3, CP4, CP5, CP10 e CP13 apresentaram eficiência contra ambos os vírus. A amostra CP4 apresentou eficiência somente para o vírus MHV. As demais amostras (CP6, CP7, CP8, CP9, CP11 e CP12) não apresentaram redução significativa para nenhum dos vírus, ou seja, não foram eficientes.

Palavras-chave: PET; Nanocompósitos; Matriz polimérica; Covid-19; Superfícies.

ABSTRACT

During the recent pandemic, caused by the new coronavirus (SARS-CoV-2), the persistence of the virus was found on different surfaces, such as cardboards, stainless steel, copper, and plastics. Inside them, the plastic surfaces showed a longer period of infectivity, approximately 72h. The Poly(ethylene terephthalate) – PET plastic bottle industry is one of the main responsible for the production of plastic waste. In this way, this study has the objective to produce nanocomposites with virucidal properties through the addition of copper nanoparticles (NPCu) in composites produced with polymeric matrix of PET and post-consumer recycled PET (PCR PET) for applications in hospital plastic surfaces of high contact. The filaments were produced in an extruder, with different concentrations of mixtures and manufactured from the design of experiments of mixtures. The materials produced were characterized by microscopic (scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM)), spectroscopic (Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)) and thermal (thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC)). The nanocomposites were molded by injection and the mechanical properties such as tension, elongation, modulus of elasticity and impact were evaluated. The studies of virucidal activity of the filaments were carried out according to the methodology described in the ISO 21702:2019 standard. The spectroscopic characterization allowed the identification of the polymer functional groups in all samples (pure components and nanocomposites). The TGA thermogravimetric curves showed the nanocomposites degradation from 438 °C with mass loss between 86 and 88% for all samples. In the DSC results, the processes of glass transition, crystallization and melting were observed for all the nanocomposites, differentiating them from PET and PET PCR, where only one endothermic transformation (melting) was recorded. The mechanical tests revealed that most of the samples presented similar tensile profiles. Only two samples had an anomalous profile. Also, it was observed that PET PCR is more resistant to traction when compared to PET. Regarding the impact test, a small difference was observed between the impact resistance of PET and PET PCR and that the addition of NPCu in samples with concentrations of 1% and 0.33% had greater influence on impact resistance. The virucidal assay evidenced that samples CP1, CP2, CP3, CP4, CP5, CP10 and CP13 present efficiency against both viruses. The CP4 sample showed efficiency only for the MHV virus. The other samples (CP6, CP7, CP8, CP9, CP11 and CP12) did not show a relevant reduction for any of the viruses, that is, they were not efficient.

Keywords: PET; Nanocomposites; Polymeric matrix; Covid-19; Surfaces.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

a.C - Antes de Cristo

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATR - Reflexão Total Atenuada

Ca - Cálcio

CIM - Concentração Inibitória Mínima

Co - Cobalto

Covid-19 – Doença Causada pelo Coronavirus 2019

Cr - Cromo

CSG - Grupo de Estudo *Coronaviridae*

Cu - Cobre

DIU - Dispositivos Intrauterinos

DNA - Ácido Desoxirribonucleico

DOE - *Design of Experiments*

DRX - Difração de Raios X

DSC - Calorimetria de Varredura Diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*)

Fe - Ferro

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)

HADV - Adenovírus

ICTV - Comitê Internacional de Taxonomia dos Vírus

K - Potássio

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg - Magnésio

MHV - Coronavirus murino

Mn - Manganês

Mo - Molibdênio

Mpa - Mega Pascal

Na - Sódio

Ni - Níquel

nm - Nanométrica

NPCu - Nanopartículas de cobre

NPs - Nanopartículas
NR - Não houve redução significativa (< 90%).
OMS - Organização Mundial de Saúde
PE - Polietileno
PET - Poli(tereftalato de etileno)
PET PCR - Poli(tereftalato de etileno) pós-consumo
PP - Polipropileno
PS - Poliestireno
PVC - Poli(cloreto de vinila)
RDC - Resolução da Diretoria Colegiada
RNA - Ácido Ribonucleico
ROS - Espécies Reativas de Oxigênio
RPM - Rotação Por Minuto
SARS-CoV-2 - Síndrome Respiratória Aguda Grave 2
SARS-CoV-1 - Síndrome Respiratória Aguda Grave 1
Se - Selênio
Tc - Temperatura de Cristalização
Tg - Temperatura Transição Vítrea
TGA - Análise Termogravimétrica (do inglês |*Thermogravimetric Analysis*)
Tm - Temperatura Fusão Cristalina
V - Vanádio
Zn - Zinco
μm - Micrométrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de formação do PET.....	17
Figura 2 - Representação dos polímeros com atividades antimicrobianas.	20
Figura 3 - Mecanismo de toxicidade do cobre contra microrganismos.....	26
Figura 4 - Principais rotas de produção de nanocompósitos polímero/NPs.	27
Figura 5 - Fatores que afetam a sobrevivência dos vírus nas superfícies.....	28
Figura 6 - Fluxograma do procedimento experimental.	30
Figura 7 - Imagem da resina de PET, PET PCR e NPCu.....	31
Figura 8 - Estufa utilizada para processamentos dos materiais.	33
Figura 9 - Extrusora.....	33
Figura 10 - Injetora.....	34
Figura 11 - Máquina universal de ensaios mecânicos.	36
Figura 12 - Pêndulo para ensaios de impacto.	37
Figura 13 - Materiais produzidos: a) Nanocompósitos contendo de 0,1 a 1% de NPCu e b) Nanocompósitos contendo de 1 a 10% de NPCu.	38
Figura 14 - (a) Imagem de MET das nanopartículas; (b) Imagem de MET das NPCu dispersas na matriz polimérica CP2.	39
Figura 15 - Imagens de MEV das quebras dos nanocompósitos: a) CP2 e b) CP4.....	40
Figura 16 - Caracterização espectroscópica por ATR-FTIR do PET, PET PCR e CP8.....	41
Figura 17 - Caracterização espectroscópica por ATR-FTIR dos corpos de prova (CP1-CP3).....	42
Figura 18 - Curvas TGA dos materiais produzidos (PET, PET PCR e nanocompósitos).....	43
Figura 19 - Curvas DTGA dos materiais produzidos (PET, PET PCR e nanocompósitos)....	44
Figura 20 - Termogramas de aquecimento DSC dos materiais: PET, PET PCR e CP8.	46
Figura 21 - Termogramas de aquecimento DSC dos nanocompósitos produzidos.	47
Figura 22 - Curvas do ensaio de tração do PET e PET PCR.....	49
Figura 23 - Curvas do ensaio de tração das amostras de CP1 e CP2.	49
Figura 24 - Curvas do ensaio de tração das amostras de CP3 a CP13.	50
Figura 25 - Gráfico de valores médios de resistência ao impacto para todas as amostras.	51
Figura 26 - Gráfico de influência das NPCu na resistência ao impacto para todas as amostras.	52
Figura 27 - Tela do <i>software</i> Minitab para o teste de associação entre categorias de variáveis.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações das NPCu.....	30
Tabela 2 - Percentual de mistura de 0,1 a 1% elaborada no Minitab.	31
Tabela 3 - Percentual de mistura de 1 a 10% elaborada no Minitab.	32
Tabela 4 - Parâmetros operacionais da extrusora.	34
Tabela 5 - Parâmetros operacionais da injetora.	34
Tabela 6 - Valores de temperatura de decomposição e perda de massa obtidos na TGA para os materiais produzidos.....	44
Tabela 7 - Transições térmicas dos materiais produzidos ((PET, PET PCR e nanocompósitos).	47
Tabela 8 - Valores médios dos resultados de tração para tensão (σ_T), módulo de elasticidade (ET) e alongamento (ϵ_T).	50
Tabela 9 - Valores médios de resistência ao impacto para todas as amostras.....	52
Tabela 10 - Resultado da ação biocida para os compósitos com adição de NPCu de 0,1 a 1%.	53
Tabela 11 - Resultado da ação biocida para os compósitos com adição de NPCu de 1 a 10%.	54
Tabela 12 - Dados utilizados para os testes de associação.	56
Tabela 13 - Tabela de contingências com as frequências/contagens (preto) e frequências esperadas (azul) das categorias NPCu e MHV.....	57
Tabela 14 - Teste Qui-Quadrado para a associação entre as variáveis NPCu e MHV.....	58
Tabela 15 - Tabela de contingências com as frequências/contagens e resíduos padronizados ajustados das categorias das variáveis NPCu e MHV.	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	POLÍMEROS	15
3.2	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET.....	16
3.2.1	Processo de Obtenção do PET.....	16
3.2.2	Reciclagem do PET	18
3.3	POLÍMEROS COM ATIVIDADES ANTIMICROBIANAS	20
3.3.1	Aditivos Antimicrobianos para Polímeros	21
3.4	O COBRE E SUAS PROPRIEDADES CONTRA MICROORGANISMOS	23
3.4.1	Nanopartículas de Cobre	26
3.5	NANOCOMPÓSITOS	27
3.6	SOBREVIVENCIA DOS VIRUS NAS SUPERFÍCIES	28
3.6.1	Persistência do SARS-CoV-2 em Superfícies Plásticas.....	29
4	METODOLOGIA	30
4.1	MATERIAIS	30
4.2	MÉTODOS.....	31
4.2.1	Delineamento Experimental.....	31
4.2.2	Mistura e Secagem.....	32
4.2.3	Fabricação dos Filamentos e Grânulos	33
4.2.4	Obtenção dos Grânulos e Injeção	34
4.2.5	Caracterização Microscópica dos Materiais	35
4.2.6	Caracterização Espectroscópica dos Materiais	35
4.2.7	Caracterização Térmica dos Materiais	35
4.2.8	Caracterização Mecânica dos Materiais	36
4.2.9	Ensaio de atividade virucida	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DOS MATERIAIS.....	38
5.1.1	Análise das NPCu por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	39
5.1.2	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39

5.2	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA MEDIANTE ATR-FTIR.....	41
5.3	CARACTERIZAÇÃO TÉMICA DOS MATERIAIS PRODUZIDOS	43
5.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA e DTGA)	43
5.3.2	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	45
5.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS MATERIAIS PRODUZIDOS	48
5.4.1	Ensaio de Tração	48
5.4.2	Ensaio de Impacto	51
5.5	ENSAIO VIRUCIDA.....	52
5.6	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	55
5.6.1	Análise não Supervisionada - Análise de Correspondência (ANACOR)	55
6	CONCLUSÕES	59
7	RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	61
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

Em 11 de março de 2020, a Organização Mundial de Saúde (OMS) caracterizou oficialmente o surto global da Covid-19 como uma pandemia, causada pelo coronavírus da síndrome respiratória aguda grave 2 (SARS-CoV-2). Em 6 de junho de 2021, foram notificados mais de 172,6 milhões de casos confirmados e 3,7 milhões de mortes (OMS, 2021). Muitos estudos têm mostrado que a transmissão desse vírus se dá pela forma direta através de aerossóis e gotículas, e indiretas através de superfícies (fomites) e objetos contaminados com o vírus. A permanência do vírus foi confirmada em diferentes superfícies e constatou-se uma diminuição linear em sua capacidade de infecção ao longo do tempo, sendo o plástico o detentor do maior tempo de infecciosidade (72h) comparado com as demais superfícies, como por exemplo o aço inoxidável (48h), papelão (24h) e cobre (4h) (SUMAN *et al.*, 2020).

Um dos grandes responsáveis pela produção de resíduos plásticos é a indústria de embalagens e garrafas plásticas de PET. Atualmente o PET está presente nos mais diversos produtos, com constante crescimento do seu consumo, inclusive de produtos obtidos por meio de sua reciclagem. O PET é o polímero símbolo dos efeitos negativos do seu mal uso e dos efeitos positivos na criação de soluções sustentáveis e aplicações pós-consumo. Os principais desafios de reciclagem dos resíduos poliméricos estão concentrados na classificação, separação e reprocessamentos, sendo o PET PCR um dos mais explorados para novas aplicações. Houve um interesse recuperado em pesquisas sobre superfícies que destruam ou inibam a aderência de entidades microbianas/virais. Apesar de muitos relatórios de pesquisa estejam disponíveis sobre os materiais antibacterianos ou revestimentos, há uma quantidade relativamente pequena de dados disponíveis sobre o uso de materiais antivirais. Em 2020 foi feita uma pesquisa de artigos científicos publicados nos últimos 25 anos, referente a materiais com superfícies antivirais e antibacterianos na plataforma “*Web of Science-Clarivate Analytics*” e constatou-se que para cada artigo de superfícies antivirais (230) outros 29 artigos tratam sobre superfícies antimicrobianas (6.642) e nos últimos 5 anos, das 4.366 publicações, os virucidas corresponderam apenas a 2,8%, com um aumento para 4,1% em 2020. A pesquisa mostrou que a grande diferença se deve à legislação pública, que é mais focada para infecções bacterianas do que para infecções virais. Neste sentido foi sugerida a criação de novas legislações e normas direcionadas ao estudo de materiais e dispositivos como agentes virucidas. Os principais agentes antivirais estudados nos últimos 5 anos foram: prata (39%), ouro (18%), cobre (15%), zinco (13%), grafeno e titânio (8%). (Schio *et al.*, 2021).

A nanotecnologia desempenha um papel importante no desenvolvimento destes materiais. A incorporação de nanopartículas (NPs) metálicas em matrizes poliméricas gera novos materiais chamados nanocompósitos. Sua adição em matrizes poliméricas é para atuar como um agente antimicrobiano no nanocompósito e sua função é para inibir o crescimento ou matar os *micróbios patogênicos*, ou seja, bactérias, fungos e vírus. Combinando as propriedades de polímeros e nanopartículas, pode gerar um material com melhores propriedades óticas, eletrônicas, mecânicas e virucidas. As propriedades das nanopartículas de cobre (NPCu) são amplamente comprovadas e mostram uma resposta significativa mesmo em concentrações mais baixas devido à sua alta relação superfície/volume, sendo altamente vantajosa por não haver diferenças significativas nos parâmetros de processamento do polímero e baixo custo comparada com as nanopartículas de prata e ouro (THOKALA *et al.*, 2017).

A partir destas constatações, é evidente a necessidade de desenvolver novos materiais sustentáveis que tenham ação biocidas contra vírus. O propósito deste trabalho é a incorporação de NPCu em matriz polimérica de PET virgem e PET PCR, para desenvolver nanocompósitos com propriedades virucidas com possíveis aplicações em superfícies plásticas hospitalares de alto contato humano, visando ao combate do Covid-19.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver nanocompósitos poliméricos de matriz PET virgem e PET PCR, aditivados com NPCu, para obtenção de materiais com atividade virucida para aplicação em superfícies plásticas hospitalares.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir filamentos de compósitos PET em diferentes concentrações, usando o delineamento experimental de mistura para o PET virgem, PET PCR e NPCu;
- b) Caracterizar os materiais produzidos (PET, PET PCR e nanocompósitos) mediante técnicas morfológicas (MEV e MET), espectroscópicas (FTIR), e térmicas (TGA e DSC);
- c) Avaliar as propriedades mecânicas (tensão, alongamento, módulo de elasticidade e impacto) dos materiais produzidos;
- d) Estudar a atividade virucida dos nanocompósitos produzidos de acordo com a norma ISO 21702:2019.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLÍMEROS

A termo polímero deriva-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Deste modo, o polímero é uma macromolécula composta por milhares de meros, com ligações covalentes. Dependendo da composição de química, número médio de meros e tipo de ligação covalente, dividimos os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO, 2006). Em relação ao comportamento sob temperaturas elevadas, os polímeros são classificados como termoplásticos ou termorrígidos. Os polímeros termoplásticos geralmente têm estruturas lineares e ramificadas, eles amolecem quando são aquecidos e endurecem quando são resfriados, processo que são reversíveis e podem ser repetidos. Uma degradação irreversível ocorre quando a temperatura de um termoplástico é aumentada excessivamente, acima de sua temperatura de fusão. Do contrário, os polímeros termorrígidos, uma vez endurecidos, não amolecerão ao serem aquecidos, e suas estruturas apresentam ligações cruzadas e em rede. Somente um aquecimento até temperaturas excessivas causará o rompimento dessas ligações cruzadas e a degradação do polímero (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Eles podem ser de origem natural, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, etc., ou sintéticos, como o polipropileno (PP), o PET, o polietileno (PE), o poli(cloreto de vinila) (PVC). A maioria das propriedades físicas dependem do comprimento das moléculas, ou seja, variam de acordo com a massa molar dos polímeros (CANEVAROLO, 2006; MANO; MENDES, 1999).

Os termoplásticos são moldáveis quando aquecidos e possuem baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmicos e elétricos, resistentes ao impacto e possuem baixo custo, portanto, apresentam uma larga faixa de aplicações. Devido a estas propriedades o consumo dos polímeros vem crescendo no Brasil e no mundo. Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos, apenas cinco deles, ou seja, o PE, o PP, o PS, o PVC e o PET representam cerca de 90% do consumo nacional (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

No ano 2019, no Brasil, houve uma produção de 7,1 milhões e consumo de 7,6 milhões de toneladas de polímeros e no 2020 uma produção de 7,3 milhões e consumo de 7,7 milhões de toneladas, representando um crescimento de 2,7% na produção e de 1,3% no consumo de um ano para outro (ABIPLAST, 2019, 2020).

3.2 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET

Os poliésteres são uma das classes atualmente mais importantes de polímeros. Na sua forma mais simples, os poliésteres são produzidos pela reação de policondensação de um glicol (ou dialcool) com um ácido carboxílico difuncional (ou diácido). Centenas de poliésteres existem devido à miríade de combinações de dialcóis e diácidos, embora apenas cerca de uma dúzia sejam de importância comercial (SCHEIRS; LONG, 2004).

A humanidade utiliza poliésteres naturais desde os tempos antigos. Existem relatos do uso de goma-laca (um poliéster natural secretado pelo inseto lac) pelos antigos egípcios para embalsamar múmias. No início do século passado, goma-laca ainda era usada como resina de moldagem para registros fonográficos. Na década de 1930, foi o início dos polímeros sintéticos, sendo os poliésteres alifáticos, sintetizados nos Estados Unidos da América por Carothers na *DuPont*. Posteriormente, em 1941, foram descobertos no Reino Unido, os poliésteres aromáticos por J.R. Whinfield e J.T. Dickson da *Calico Printers Association* com a obtenção do PET e suas propriedades mecânicas superiores, patenteado para sua utilização em fibras com aplicações têxteis. No entanto, a produção em escala comercial somente iniciou-se em 1955. Em 1962, surgiu o primeiro poliéster pneumático utilizado pela *Goodyear* e só nos anos 1970, com o processo de injeção e sopro houve a introdução do PET na aplicação de garrafas, revolucionando o mercado de embalagens, principalmente o segmento de bebidas (SCHEIRS; LONG, 2004).

O PET chegou ao Brasil em 1988 e seguiu uma trajetória semelhante ao resto do mundo, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. A partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, notadamente para os refrigerantes. Atualmente o PET está presente nos mais diversos produtos (ABIPET, 2021).

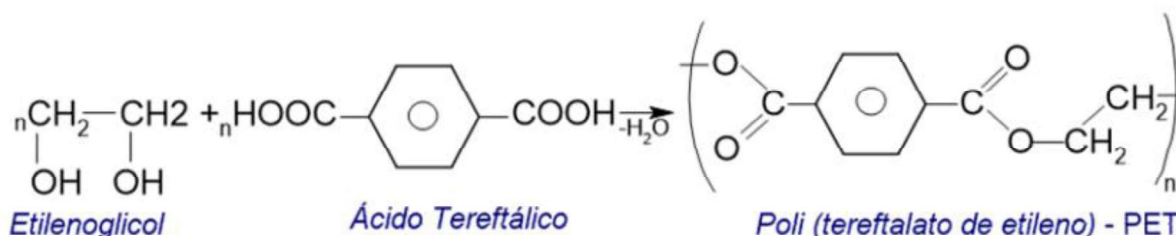
3.2.1 Processo de Obtenção do PET

O processo de obtenção do PET para fabricação de fibras e resinas é similar. A principal diferença entre o PET utilizado para aplicação têxtil e para aplicação em embalagens está na massa molar: para fibras, a massa molar, avaliada através da viscosidade intrínseca é da ordem de $0,55 - 0,65 \text{ dL g}^{-1}$ e para aplicação em embalagens a viscosidade atinge valor de até $0,84 \text{ dL g}^{-1}$, obtida através do processo de polimerização no estado sólido. A molécula apresenta a mesma estrutura química em ambas as aplicações (GUERRA, 2015).

O PET é um poliéster termoplástico cuja estrutura molecular origina-se da reação de policondensação entre as unidades de etileno glicol (segmento flexível) e de ácido tereftálico

(segmento rígido). Estas unidades são dispostas em estruturas planares praticamente estendida, como mostra a representação esquemática da Figura 1 (CRUZ *et al.*, 2011).

Figura 1- Reação de formação do PET.



Fonte: CRUZ *et al.*, 2011.

O PET é um polímero semicristalino e velocidade de cristalização baixa, podendo apresentar-se amorfo a temperatura ambiente quando resfriado bruscamente a partir do estado fundido ou cristalino. A velocidade com a qual o material cristaliza está relacionada com a sua massa molecular e viscosidade do polímero. O aumento da massa molecular proporciona uma diminuição na mobilidade da cadeia de PET e na velocidade de cristalização. A cristalinidade máxima, usada para aplicações em engenharia não ultrapassa 55%. Para o PET grau injeção é necessária uma rápida velocidade de cristalização, pois a temperatura do molde deve ser menor para dar as peças alto grau de cristalinidade. Outros tipos de PET usados na indústria tais como grau filme ou grau garrafa, são mais amorfos. No tipo usado para as garrafas de bebidas carbonatadas, o grau de cristalinidade é normalmente em torno de 25% (CRUZ *et al.*, 2011; MANO; MENDES, 1999).

O PET é um material facilmente degradável quando processado. A hidrólise é o processo degradativo mais importante no PET e ocorre quando o polímero é submetido a altas temperaturas, sem a devida etapa de secagem anterior ao processamento. A hidrólise é uma reação química em que a água reage com o polímero, resultando em um material com menor peso molecular. Essa redução de peso molecular leva a diminuição nas propriedades mecânicas, o que torna o material quebradiço. A hidrólise pode ser catalisada tanto por ácidos como por bases, o que torna este tipo de degradação nociva, pois um dos produtos de hidrólise do PET é um fragmento da molécula com um grupo carboxila terminal, capaz de catalisar uma próxima reação de hidrólise, conferindo assim um caráter auto catalítico para este processo (CRUZ *et al.*, 2011; DE PAOLI, 2008).

3.2.2 Reciclagem do PET

A reciclagem é comumente conhecida como a modificação de um resíduo sólido para aplicação novamente na matéria-prima ou novos produtos, com alterações e atribuindo características nos estados físico, físico-químico ou biológico (BRASIL, 2010).

Considerada uma das melhores opções na hierarquia de gerenciamento de resíduos sólidos para reduzir os impactos apresentados pelos resíduos de plástico de embalagens pós consumo, a reciclagem oferece a oportunidade de usar plásticos recuperados para fabricar um novo produto. Além disso, através da reciclagem é possível diminuir a quantidade de rejeito urbano, conservar reservas de energia não renováveis e agregar valor social e ecológico a produtos, valorizando a qualidade de vida e estendendo uma nova oportunidade de recuperação e equilíbrio ao meio-ambiente (BENITEZ *et al.*, 2002; EZEAH *et al.*, 2013).

De acordo com Spinacé e De Paoli (2005) a reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. A seguir, são descritas estas categorias:

Reciclagem primária: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens.

Reciclagem secundária: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem.

Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.

Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

A reciclagem mecânica apresenta maiores vantagens, já que o processo é relativamente simples, ambientalmente amigável e requer baixo investimento comparado às reciclagens terciária e quaternária. A principal desvantagem consiste nas alterações das propriedades do polímero que podem ocorrer durante o processo, principalmente a degradação, devido a redução da massa molar (CRUZ *et al.*, 2011; ROMÃO *et al.*, 2009).

O PET é um material reciclável extremamente resistente, leva em média 100 anos para se decompor e é um grande causador da degradação do meio. Dentre os muitos benefícios da reciclagem do PET, temos: redução do volume de lixo coletado, economia de petróleo, economia de energia, geração de empregos e menor preço para o consumidor dos artefatos produzidos com plástico reciclado (aproximadamente 30% mais barato do que os mesmos produtos fabricados com matéria-prima virgem). A fabricação de uma garrafa PET reciclada demanda 70% menos energia e 20% menos água do que a de uma garrafa feita de material virgem. A cada 1 tonelada de material reciclado produzida, gera empregos para 3,16 catadores e reduz 1,1 tonelada de resíduos plásticos dispostos em aterros (ABIPLAST, 2019; CRUZ *et al.*, 2011; GONTIJO *et al.*, 2010; VIALLI, 2012).

O Brasil segue sendo um dos líderes mundiais na reciclagem do PET, com 55% das embalagens efetivamente recicladas em 2019. O volume equivale a 311 mil toneladas do produto, 12% acima do registrado em 2018, que geraram um faturamento de mais de R\$ 3,6 bilhões, ou 36% do faturamento total do setor do PET no Brasil (MARÇON, 2021).

Através da resolução RDC nº 20 de março de 2008, a ANVISA possibilitou o uso de tecnologias para a produção da resina reciclada pós-consumo (PET-PCR) grau alimentício para fabricação de embalagens de alimentos utilizando apenas resina reciclada e obrigou a marcação na embalagem final a expressão “PET PCR”. Com isso tornou-se possível a fabricação de garrafas PET recicladas a partir das garrafas PET pós-consumo, a chamada tecnologia *bottle-to-bottle* que corresponde a uma etapa adicional do processo de reciclagem tradicional. O material é separado, lavado, cortado ou moído e depois encaminhado para a extrusão. Em seguida o material é passado por um reator de policondensação, onde ocorre o aumento da viscosidade do PET. Na policondensação a resina é submetida a uma temperatura de 270 °C por um período superior a 15 horas em atmosfera inerte ou vácuo para garantir a eliminação dos possíveis contaminantes, e o aumento de sua massa molar. (CRUZ *et al.*, 2011).

A reciclagem mecânica do PET PCR, mais utilizada no Brasil e no mundo, normalmente consiste em uma etapa inicial de coleta, triagem e enfardamento do PET PCR. Em seguida, os fardos são levados para remoção de contaminantes por nova etapa de triagem, com posterior lavagem, secagem e fusão (MANCINI *et al.*, 1998; ROMÃO *et al.*, 2009).

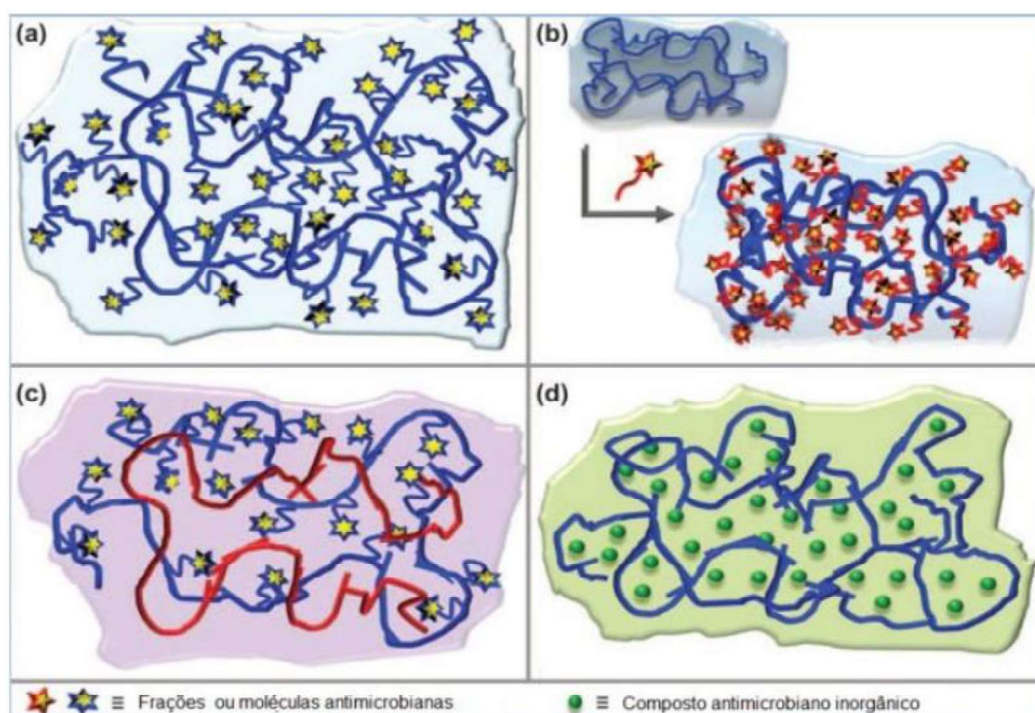
O índice de reciclagem plástica mecânica pós-consumo no Brasil em 2018 foi de 22,1% (757.645 toneladas) e o índice em 2019 foi de 24% (838.500 toneladas), sendo o setor de higiene pessoal e limpeza domésticas (frascos e garrafas em geral) o principal mercado consumidor de PET PCR. (ABIPLAST, 2019, 2020). A Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET)

é uma entidade brasileira sem fins lucrativos que reúne a cadeia produtiva do setor de PET no Brasil e representa cerca de 80% do setor. O décimo censo divulgado pela instituição mostrou que o uso do PET reciclado para embalagens cresceu e se aproximou do patamar da indústria têxtil, que por muitos anos foi o principal setor de uso do PET reciclado (ABIPET, 2016).

3.3 POLÍMEROS COM ATIVIDADES ANTIMICROBIANAS

Muñoz-Bonilla *et al* (2014) sintetizaram a classificação dos polímeros antimicrobianos em quatro categorias (como ilustrado na Figura 2), com as características descritas como: (a) polímeros com propriedades antimicrobianas inerentes; (b) polímeros quimicamente modificados; (c) polímeros com agente antimicrobiano orgânico e (d) polímeros com agente antimicrobiano inorgânico. A seguir, são descritas as classificações mencionadas:

Figura 2 - Representação dos polímeros com atividades antimicrobianas.



Fonte: MUÑOZ-BONILLA *et al*, 2013.

- a) Polímeros com propriedades antimicrobianas inerentes: como o nome indica, estes são polímeros que exibem atividade antimicrobiana por si mesmo. São exemplos desta classe os polímeros com átomos de nitrogênio quaternário (exemplo: 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 (RIBEIRO, 2019).

3.3.1 Aditivos Antimicrobianos para Polímeros

A utilização de polímeros para desenvolver nanocompósitos com atividade antimicrobiana não fornece apenas uma função de suporte para as NPs, mas também pode melhorar o desempenho dos nanocompósitos. Esse comportamento está relacionado principalmente com três fenômenos: a sinergia entre o polímero e as NPCu aumenta a capacidade antibacteriana do material (nanocompósito) em relação aos componentes separados; a capacidade dos polímeros para a liberação de íons a longo prazo, prolongando assim a atividade do nanocompósito; e o efeito de aumentar a área superficial, associada à dispersão fina de nanopartículas de cobre no polímero, ao nível da atividade. (ASSUNÇÃO, 2018; TAMAYO *et al.*, 2016)

Aditivos antimicrobianos podem ser definidos como agentes que provocam a destruição dos microrganismos ou inibem o seu crescimento. 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 (ÁLVAREZ-PAINO *et al.*, 2017).

A escolha do tipo de aditivo adequado para uma determinada aplicação deve ser baseada 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 (JONES, 2008; RIBEIRO, 2019).

A fundamentação dos sistemas orgânicos de proteção antimicrobiana se baseia em pequenas moléculas, que são incorporadas ao polímero e migram para a superfície formando uma película. A migração ocorre pelo gradiente de concentração do aditivo presente na massa do polímero para superfície, sendo sustentada 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 (JONES, 2009).

De acordo com Hansen *et al* (2014) o teor típico de aditivos antimicrobianos em produtos plásticos varia de 0,001% a 1% em peso. A constante migração do agente antimicrobiano para a superfície garante uma alta taxa de atividade e a interação rápida com muitos microrganismos, que com o decorrer do tempo, o teor antimicrobiano reduza ou se extingue essa atividade. Por consequência, os aditivos orgânicos são mais recomendados para itens descartáveis, de menor vida útil e sua utilização é limitada a polímeros com temperatura de processamento mais baixos, para que não haja a sua decomposição por volatilização (JONES, 2009).

Historicamente, os sistemas inorgânicos de proteção antimicrobiana utilizam metais como agentes biocidas. Os íons dos metais influenciam diretamente na atividade celular e os metais essenciais (Na, Mg, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se e Mo), para a vida dos microrganismos podem ser fatais para as células, quando estão em excesso. Os metais não essenciais, como a prata, o mercúrio e o telúrio, são extremamente tóxicos para as bactérias e mostram atividade biocida em baixíssimas concentrações (LEMIRE *et al.*, 2013). Quando os aditivos a base de metais são incorporados a matriz polimérica, eles permanecem *in situ*,

liberando íons e mantendo a atividade antimicrobiana enquanto durar a vida útil do produto final (JONES, 2008).

Os sistemas inorgânicos de proteção antimicrobiana tendem a ser mais estáveis termicamente que os sistemas orgânicos, pois os metais não sofrem degradação nas temperaturas convencionalmente usadas para o processamento de termoplásticos, e são indicados para polímeros com temperaturas de processamento elevado ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) (PALZA, 2015).

3.4 O COBRE E SUAS PROPRIEDADES CONTRA MICROORGANISMOS

O início da história dos metais teve origem no período neolítico, há aproximadamente 6 milênios antes de Cristo (a.C), com o surgimento do uso do cobre na Ásia, sendo este período denominado de Cálcolítico ou Idade do Cobre. 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 registro mais antigo para uso médico do cobre é mencionado em um antigo papiro egípcio, um dos livros mais antigos, datado entre 2600 e 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 e seus compostos para o tratamento de dores de cabeça, queimaduras, vermes intestinais, infecções de ouvido e para higiene em geral (GRASS *et al.*, 2011; RIBEIRO, 2019).

O cobre é um oligoelemento essencial na maioria dos organismos vivos e hoje são conhecidos mais de 30 tipos de proteínas contendo cobre. Um exemplo relevante é a enzima lisil oxidase, que está envolvida na ligação cruzada de colágeno e tirosinase, necessária para a síntese de melanina e dopamina β -hidroxilase, que funciona na via da catecolamina, citocromo c oxidase, o aceitador de elétrons terminal da cadeia respiratória, e o superóxido dismutase, exigido para a defesa contra os danos oxidativos. Nestas enzimas, o cobre serve como doador/aceitador de elétrons alternando entre os estados redox Cu (I) e Cu (II). Outras proteínas de cobre, como a plastocianina ou azurina, atuam como transportadores de elétrons (ASSUNÇÃO, 2018; RIBEIRO, 2019).

Os problemas de saúde humana relacionados ao cobre são especialmente associados a uma deficiência em vez de toxicidade aguda ou crônica do cobre. A pele humana possui baixa sensibilidade ao cobre e, por via de contato, o cobre metálico é considerado um elemento seguro para o homem, com o exemplo da aplicação em dispositivos intrauterinos (DIU) usados como método contraceptivo (PALZA *et al.*, 2014). Apesar da baixa sensibilidade humana ao metal,

os microrganismos são altamente susceptíveis aos efeitos tóxicos do cobre, que em excesso, é altamente tóxico e causa danos às células. 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. Em estudos da toxicidade aguda de partículas de cobre de dimensões micrométrica (17 μm) e nanométrica (23,5 nm), as NPs apresentaram maior toxicidade por poderem penetrar facilmente no corpo através do contato com a pele, inalação e ingestão, quando comparadas ao estado *in natura*, as nanopartículas incorporadas em uma matriz polimérica permanecem *in situ* e oferecem baixos riscos de exposição (ESPÍRITO SANTO *et al.*, 2011; INGLE *et al.*, 2014; JONES, 2008).

Em relação às propriedades antibacterianas do cobre metálico, várias formas mostram ser biocidas a uma variedade de microrganismos. As partículas de cobre, o óxido de cobre, o cobre iônico e os complexos moleculares contendo cobre demonstraram algum grau de propriedades antibacterianas. O cobre e os seus complexos foram amplamente utilizados como materiais efetivos para esterilizar líquidos, têxteis e tecidos humanos durante séculos. O cobre tem a capacidade de eliminar bactérias e vírus quando usado como superfície antimicrobiana (ASSUNÇÃO, 2018; JONES, 2008; SUBRAMANIAN, 2013).

A vantagem do uso do cobre não está relacionada somente a sua efetividade antimicrobiana, mas também a baixa toxicidade humana quando comparado a outros materiais biocidas. Entretanto, o uso de NPs 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 (PALZA, 2015).

O cobre tem a capacidade de eliminar bactérias e vírus quando usado como superfície antimicrobiana. Quando o cobre entra em contato com estes microrganismos, ele leva à distorção repentina da parede celular e extermínio da membrana celular, pois os íons de Cu que têm uma forte redução podem extrair os elétrons das bactérias, fazendo com que o seu citoplasma escorra e o seu núcleo celular oxide, levando a morte desses organismos. Ademais, o cobre ainda pode inibir a função das enzimas respiratórias próximas das membranas celulares, ligando-se aos seus grupos tiol (ASSUNÇÃO, 2018).

A toxicidade do cobre para microrganismos, incluindo toxicidade para vírus, pode ocorrer através o deslocamento de metais essenciais de seus locais de ligação nativos, de interferência na fosforilação oxidativa e equilíbrio osmótico e de alterações no estrutura conformacional de ácidos nucleicos, membranas e proteínas (BORKOW *et al.*, 2010).

Vários estudos relatam o efeito da toxicidade do cobre em diferentes espécies de vírus. Apesar de alguns microrganismos terem mecanismos de resistência ao cobre, geralmente a exposição a altas concentrações deste oligoelemento resultam em danos a componentes celulares. Os vírus não têm mecanismos de reparo ao DNA, barreiras de permeabilidade, sequestro intra e extracelular de metais por envelopes celulares, membrana de transporte de metal ativo, bombas de fluxo e desintoxicação enzimática de metal, mecanismos como os encontrados em bactérias e células. A capacidade reduzida do vírus para resistir ao cobre podem, portanto, explicar sua alta vulnerabilidade ao metal. (BORKOW; GABBAY, 2005).

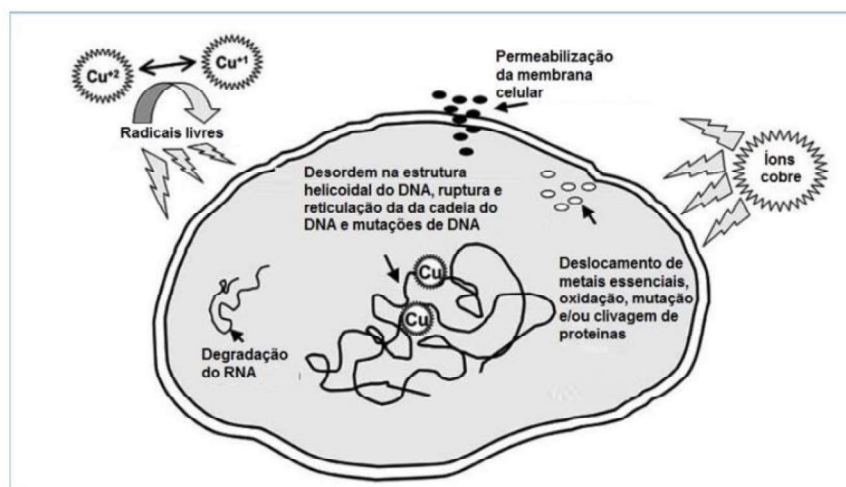
Diversas condições devem ser consideradas para potencializar a propriedade antimicrobiana do cobre, nomeadamente, a temperatura e humidade, aplicação húmida ou seca, concentração de cobre, tamanho do elemento antimicrobiano, tipo de contato, forma do cobre, método de preparação e ambiente químico. Grande parte dos estudos mostram uma melhor eficácia antimicrobiana de cobre em condições de concentração superiores ou iguais a 55%. Sistemáticamente, os estudos usando cobre (99,9% Cu) mostram uma potencialização da ação antimicrobiana com uma inativação completa dos microrganismos testados em alguns minutos. Deste modo, quanto maior a concentração de cobre, mais rápida e eficiente é a ação antimicrobiana (VINCENT *et al.*, 2016).

Efeitos e mecanismos estão resumidamente mostrados na Figura 3, elucidando as propriedades antimicrobianas do cobre, tais como: (a) as propriedades oxirredutoras do metal que levam a processos que prejudicam os 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.

Os mecanismos de oxirredução do cobre podem causar danos às células e esta capacidade de doar e receber elétrons em um processo contínuo é um fator determinante para a atividade antibacteriana do cobre e detalham estudos que insinuam que o mecanismo de toxicidade do cobre está ligado à liberação de radicais hidroperóxidos (GRASS *et al.*, 2011; PRADO *et al.*, 2012).

O cobre tem a facilidade de catalisar reações que resultam na produção de radicais hidroxila. O radical hidroxila gerado nessas reações é agudamente reativo e podem deteriorar as moléculas através da oxidação de proteínas e lipídios (GRASS *et al.*, 2011).

Figura 3 - Mecanismo de toxicidade do cobre contra microrganismos.



Fonte: adaptado de BORKOW; GABBAY, 2005.

Segundo Palza (2015), determinados átomos de metal podem formar ligação covalente com enxofre levando a formação de proteína dissulfeto e à depleção (abatimento) das reservas de antioxidante, particularmente glutatona, dentro das células microbianas.

Espírito Santo *et al.*, (2011), dizem que especificamente os íons cobre inativam as proteínas por danos aos grupos Fe-S em desidratases citoplasmáticas.

Os íons de Cu^{2+} tem uma simpatia direcionada ao DNA e podem ligar e desordenar as estruturas helicoidais através de reticulações internas e externas das cadeias (BORKOW; GABBAY, 2005).

3.4.1 Nanopartículas de Cobre

A nanotecnologia produziu diversos materiais em nível de nanoescala ($10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$). Nanopartículas (NPs) são uma ampla classe de materiais que incluem substâncias particuladas, que têm uma dimensão menor que 100 nm em uma direção (KHAN; SAEED; KHAN, 2019). Com o desenvolvimento da nanotecnologia, uma nova geração de nanopartículas à base de cobre (NPCu) pode ser produzida, que também mostra comportamento biocida (DELGADO *et al.*, 2011).

De acordo com Khezerlou *et al.*, (2018) O tipo de material usado para preparar NPs e seu tamanho são dois fatores importantíssimos que afetam a eficiência e eficácia da atividade antimicrobiana. A Relação superfície / volume aumenta consideravelmente com a redução do tamanho da partícula, que melhora algumas propriedades como o tratamento térmico, transferências de massa, taxa de dissolução e atividade catalítica. Atualmente, algumas possibilidades foram mais relatadas pela literatura, tais como: (a) toxicidade de íons metálicos

livres decorrente da dissolução de metais da superfície de NPs, (b) estresse oxidativo via geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) na superfície de NPs. NPCu devido às suas características biológicas, químicas e físicas únicas propriedades, atividades antimicrobianas, bem como baixo custo são de grande interesse para cientistas (KHEZERLOU *et al.*, 2018).

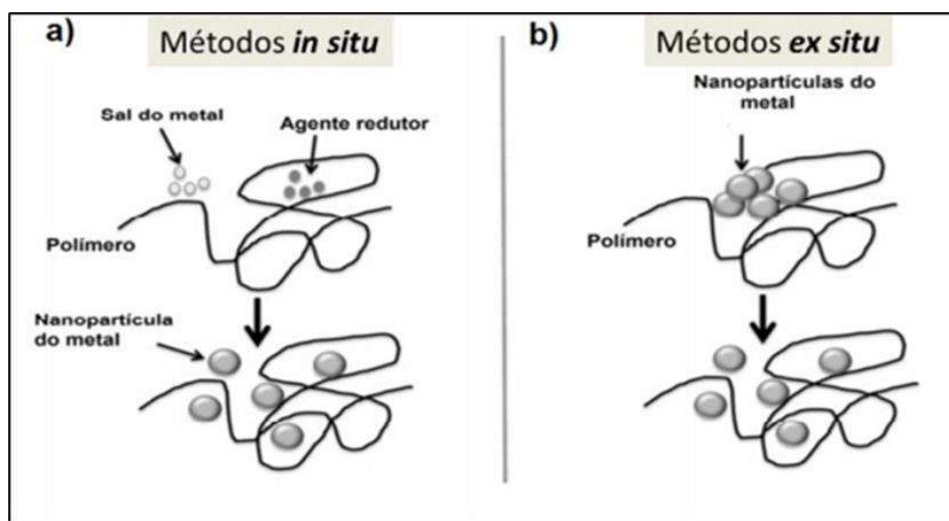
3.5 NANOCOMPÓSITOS

A incorporação de NPs em matriz polimérica, gera novos materiais denominados nanocompósitos. As NPs além de fornecer a atividade antimicrobiana, pode melhorar o desempenho mecânico, ótico etc. O polímero fornece a matriz de suporte e também pode melhorar o desempenho antimicrobiano dos nanocompósitos e minimizar o risco de liberação de nanopartículas no ambiente (SPORTELLI *et al.*, 2020; TAMAYO *et al.*, 2016). É relevante conhecer e entender quais são as principais características dos polímeros que podem influenciar na eficácia do composto polímero/cobre. Estrutura química, morfologia e polaridade podem influenciar a taxa de liberação de íons metálicos, afetando diretamente a ação biocida do composto (THOKALA *et al.*, 2017).

Os íons libertados em compósitos de prata ocorrem nas margens do polímero amorfo e, portanto, diminuem com o aumento da cristalinidade. Por outro lado, a liberação de íons aumenta com a polaridade do polímero (DAMM *et al.*, 2008).

Diversas técnicas têm sido utilizadas para produzir os nanocompósitos com propriedades antimicrobianas. Dentre essas técnicas, os métodos *ex situ* e *in situ* são as principais vias de preparação e estão ilustrados na Figura 4 (TAMAYO *et al.*, 2016).

Figura 4 - Principais rotas de produção de nanocompósitos polímero/NPs.



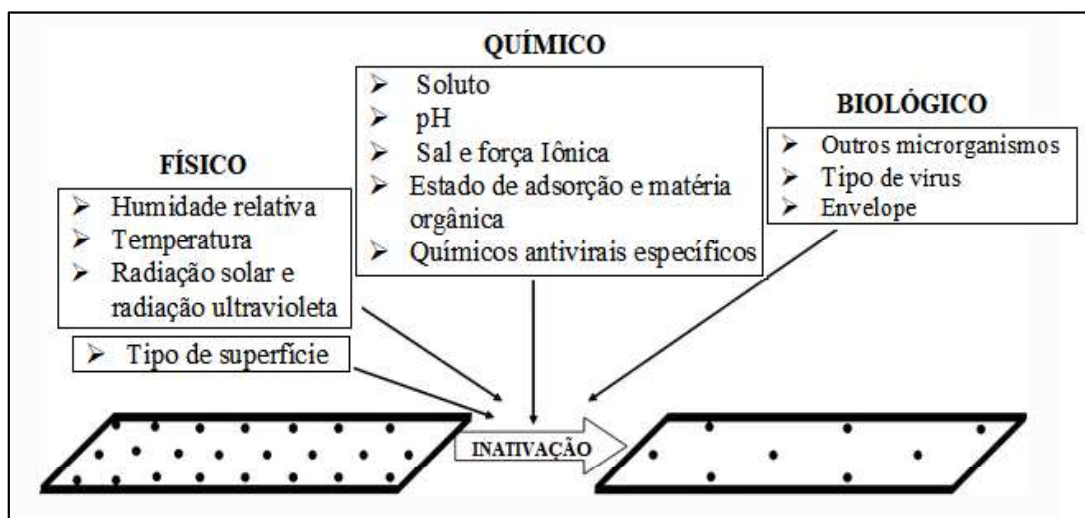
Fonte: RIBEIRO, 2019.

Os métodos *in situ* para produção dos nanocompósitos é baseado 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. A dispersão de partículas na superfície do polímero, tais como: pulverização, revestimento por imersão são classificados como métodos *ex situ* (TAMAYO *et al.*, 2016). Os métodos *in situ* são mais utilizados para a fabricação de nanocompósitos e hidro-géis e os métodos *ex situ* para compósitos termoplásticos, onde a alta viscoelasticidade da matriz melhora a dispersão das partículas (PALZA, 2015).

3.6 SOBREVIVENCIA DOS VIRUS NAS SUPERFÍCIES

A sobrevivência dos vírus no meio ambiente é afetada por uma combinação de fatores biológicos, físicos e químicos, descritos na Figura 5. A potencial causa de disseminação viral através de superfícies contaminadas depende principalmente da capacidade dos vírus de manter a infectividade enquanto estão no ambiente (VASICKOVA *et al.*, 2010).

Figura 5 - Fatores que afetam a sobrevivência dos vírus nas superfícies.



Fonte: adaptado de VASICKOVA *et al.*, 2010.

A contaminação de superfícies de toque frequentes em ambientes de saúde são uma fonte potencial de transmissão viral. Não foram encontrados dados sobre a transmissibilidade de coronavírus de superfícies contaminadas para mãos. No entanto, pode-se mostrar com o vírus

Influenza A que um contato de 5s é suficiente para transferir 31,6% da carga viral para as mãos (KAMPF, 2020). Verificou-se também que os dedos contaminados poderiam posteriormente transferir o Novovírus para até sete superfícies limpas (BARKER *et al.*, 2004). E uma maçaneta contaminada, pode ser fonte de contaminação para pelo menos 14 pessoas (VASICKOVA *et al.*, 2010).

Van doremalen *et al.*, (2020) testaram a viabilidade do SARS-CoV-2 em diferentes condições ambientais (aerossóis, plástico, aço inoxidável, cobre e papelão). A viabilidade mais longa foi em superfícies de aço inoxidável e plástico; a meia-vida média estimada do vírus é de aproximadamente 5,6h em aço inoxidável e 6,8h em plástico. O cobre foi encontrado eficaz na inativação do vírus em um tempo menor.

Os coronavírus humanos podem persistir em superfícies inanimadas como plástico, vidro, fibras e metais até nove dias. O SARS-CoV-2 permanece infeccioso no ar por 3h e em superfícies inanimadas como papelão, cobre, plástico e aço até 24, 4, 72 e 48h, respectivamente (AKRAM, 2020).

3.6.1 Persistência do SARS-CoV-2 em Superfícies Plásticas

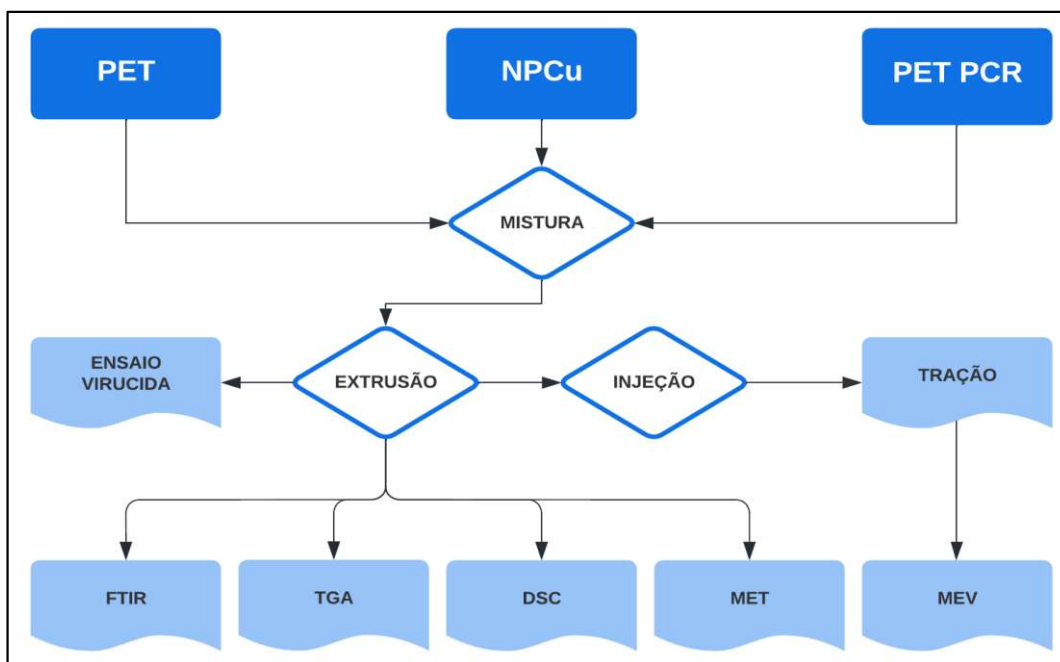
A persistência do SARS-CoV-2 na superfície plástica foi relatada em dois estudos recentes. No primeiro, o SARS-CoV-2 manteve sua infectividade por 4 dias, porém, foi completamente deteriorado após 7 dias na superfície plástica à temperatura ambiente e 65% de umidade (CHIN *et al.*, 2020). O segundo estudo demonstrou que o SARS-CoV-2 manteve sua infectividade por 3 dias na superfície plástica à temperatura ambiente. O mesmo estudo não encontrou diferença entre a persistência de SARS-CoV-2 e SARS-CoV-1 na superfície plástica e ambos os vírus perderam completamente sua infectividade após 4 dias (VAN DOREMALEN *et al.*, 2020).

Embora a carga viral de coronavírus em superfícies inanimadas não seja conhecida durante uma situação de surto, é plausível que os fomites infectados com SARS-CoV-2 desempenham um papel fundamental na transmissão indireta da doença Covid-19 (PASTORINO *et al.*, 2020).

4 METODOLOGIA

A Figura 6 apresenta um fluxograma dos procedimentos experimentais desta pesquisa, que vai desde a produção dos nanocompósitos, caracterizações microscópicas, espectroscópicas, térmicas e mecânicas, até a realização dos ensaios virucidas.

Figura 6 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Autor, 2022.

4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas resinas de PET virgem e resinas de PET PCR, com viscosidade Intrínseca de 0,83 e 0,81 dL g⁻¹ respectivamente, fornecidas pela empresa Amcor Embalagens da Amazônia Ltda (Brasil). As NPCu, com composição de aproximadamente 99,9% de Cu e dimensões médias na faixa de 100 nm foram adquiridas da Hongwu International Group Ltda (China). As especificações das NPCu são descritas na Tabela 1. Na Figura 7 são apresentadas imagens dos materiais utilizados para a fabricação dos nanocompósitos: PET, PET PCR e NPCu, respectivamente.

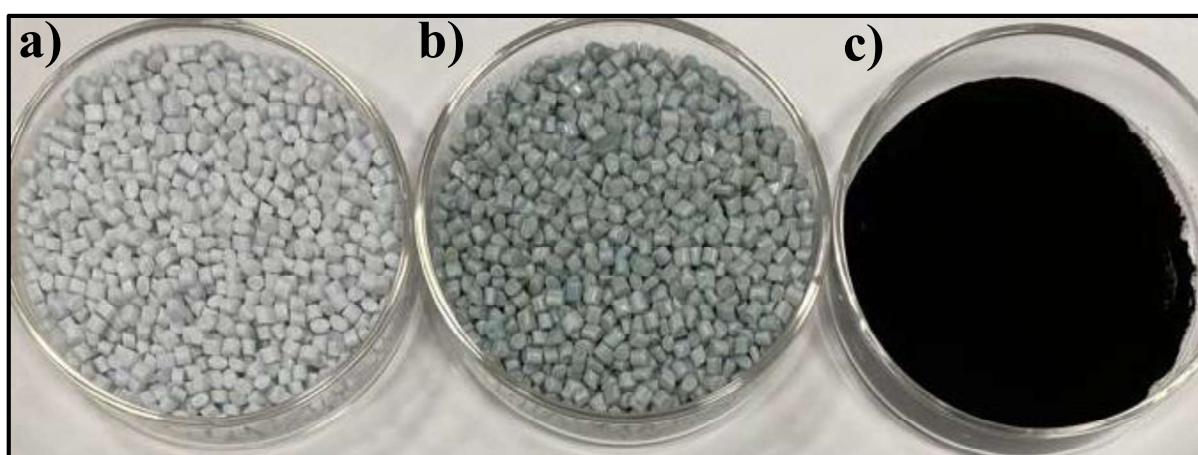
Tabela 1 - Informações das NPCu.

Certificado de Análise	
Nome do produto	Copper Nano Powder
Tamanho da partícula	100 nm
Cor	Marrom Escuro

Formato		Forma Esférica	
Composição Química			
Cu		≥ 99,9%	
As	<=0.002%	Fe	<=0.005%
Bi	<=0.001%	Ni	<=0.004%
Pb	<=0.001%	Sn	<=0.001%
Sb	<=0.002%	Zn	<=0.040%

Fonte: Hongwu International Group Ltda (2020).

Figura 7 - Imagem da resina de PET, PET PCR e NPCu.



Fonte: Autor, 2022.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Delineamento Experimental

Dois planejamentos de experimento (DOE) de mistura foram realizados usando o *software* Minitab, versão 19.2, do tipo vértices extremo com réplicas e 3 componentes de mistura. O primeiro com o PET e PET PCR variando de 0 a 99,9% e as NPCu variando de 0,1 a 1,0% (Tabela 2). O segundo com o PET e PET PCR variando de 0 a 90,0% e as NPCu variando de 1,0 a 10% (Tabela 3). Os ensaios foram aleatórios e os resultados foram detalhados para encontrar o nanocompósito com as melhores combinações virucidas.

Tabela 2 - Percentual de mistura de 0,1 a 1% elaborada no Minitab.

Amostra	PET	PET PCR	NPCu
CP2	0,00%	99,00%	1,00%
CP3	99,90%	0,00%	0,10%
CP4	99,00%	0,00%	1,00%

CP5	0,00%	99,45%	0,55%
CP6	99,45%	0,00%	0,55%
CP7	49,95%	49,95%	0,10%
CP8	49,50%	49,50%	1,00%
CP9	49,73%	49,73%	0,55%
CP10	24,86%	74,81%	0,33%
CP11	24,86%	74,36%	0,78%
CP12	74,81%	24,86%	0,33%
CP13	74,36%	24,86%	0,78%

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 3 - Percentual de mistura de 1 a 10% elaborada no Minitab.

Amostra	PET	PET PCR	NPCu
CP14	0,00%	99,00%	1,00%
CP15	0,00%	90,00%	10,00%
CP16	99,00%	0,00%	1,00%
CP17	90,00%	0,00%	10,00%
CP18	0,00%	94,50%	5,50%
CP19	94,50%	0,00%	5,50%
CP20	49,50%	49,50%	1,00%
CP21	45,00%	45,00%	10,00%
CP22	47,25%	47,25%	5,50%
CP23	23,63%	73,13%	3,25%
CP24	23,63%	68,63%	7,75%
CP25	73,13%	23,63%	3,25%
CP26	68,63%	23,63%	7,75%

Fonte: Autor, 2022.

4.2.2 Mistura e Secagem

As resinas de PET, PET PCR foram levadas para remoção da humidade em estufa (Figura 8) a 150 °C por 4h. Em seguida, de acordo com as proporções de misturas das Tabelas 2 e 3, passaram por pré-mistura simples para garantir uma boa homogeneidade.

Figura 8 - Estufa utilizada para processamentos dos materiais.



Fonte: Autor, 2022.

4.2.3 Fabricação dos Filamentos e Grânulos

Após a secagem, os compósitos foram misturados em extrusora monorosca, da marca AX Plásticos, modelo AX 16:26 (Figura 9), que tem capacidade de processamento de 2,0 kg por hora. Para a obtenção dos filamentos foram usados os parâmetros da Tabela 4, finalmente, os filamentos foram separados, armazenados e enviados para os ensaios virucidas.

Figura 9 - Extrusora.



Fonte: Autor, 2021.

Tabela 4 - Parâmetros operacionais da extrusora.

Extrusora AX 16:26	
Zona 1	279° C
Zona 2	280° C
Zona 3	281° C
Velocidade da rosca	40 RPM

Fonte: Autor, 2022.

4.2.4 Obtenção dos Grânulos e Injeção

Os filamentos foram granulados no granulador da marca AX Plásticos, modelo AX5GRAN16. Para a obtenção dos corpos de provas para os ensaios mecânicos, os granulados foram injetados pela mini injetora (Figura 10) da marca AX Plásticos, modelo AX INJ PLAS. Os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 5.

Figura 10 - Injetora.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 5 - Parâmetros operacionais da injetora.

Injetora AX INJ PLAS		
Temp. do cilindro	280°C	PET virgem
Temp. do cilindro	280°C	PET reciclado
Temp. do cilindro	280°C	Nanocompósito
Temp. do molde	28°C	
Pressão de injeção	0,6 Mpa	

Fonte: Autor, 2022.

4.2.5 Caracterização Microscópica dos Materiais

A caracterização morfológica dos materiais produzidos (PET, PET PCR e nanocompósitos) foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MEV foram tomadas em um microscópio da marca TESCAN, modelo VEGA 3, e aplicada uma tensão do feixe de 5 kV. As imagens de MET foram tomadas em um microscópio da marca Jeol, modelo JEM – 1400 Flash.

4.2.6 Caracterização Espectroscópica dos Materiais

A caracterização espectroscópica dos materiais produzidos (PET, PET PCR e nanocompósitos) foi realizada por ATR-FTIR. Os espectros foram coletados em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IRAffinity - 1S, acoplado a um módulo de reflexão total atenuada (ATR) da marca Shimadzu, modelo MIRacle-10. As medidas foram efetuadas na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} e resolução nominal de 4 cm^{-1} . Os dados foram obtidos utilizando o *software* IRsolution.

4.2.7 Caracterização Térmica dos Materiais

A caracterização térmica dos materiais produzidos (PET, PET PCR e nanocompósitos) foi realizada através de TGA e DSC. Os dados da TGA foram tomados em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA - 500. As amostras utilizadas na análise foram obtidas na forma de pó, pesadas em balança microanalítica da marca Mettler Toledo, modelo MX5 e levadas ao equipamento. Foi utilizado cadinhos de alumina como porta amostra, aquecidas a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O aquecimento foi sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1} .

Para a análise de DSC foi utilizado o calorímetro de varredura diferencial de marca Mettler, modelo DSC1. Uma pequena porção da amostra (~10 mg) foi coletada com auxílio de microespátula metálica e pesada em cadinho de Al (40 μL) utilizando balança microanalítica da marca Mettler Toledo, modelo MX5. Realizou-se a prensagem com auxílio de pistão apropriado e em seguida o cadinho foi selado com tampa furada e levado ao equipamento para análise na faixa de temperatura ambiente até 300 $^{\circ}\text{C}$. As corridas no aquecimento e no resfriamento foram a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e a atmosfera foi controlada com o uso de nitrogênio.

As principais determinações desse ensaio foram as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c) dos materiais (PET, PET PCR e nanocompósitos), assim

como a entalpia de cristalização (ΔH_c) para determinação do grau de cristalinidade dos materiais.

4.2.8 Caracterização Mecânica dos Materiais

Para a realização do ensaio de tração foi utilizado uma máquina universal de ensaios mecânicos (Figura 11) da marca Instron, modelo 5582, célula de carga 150kN, resolução 0,01 kgf, velocidade de ensaio $0,5 \text{ mm min}^{-1}$. O ensaio foi realizado conforme ASTM - D638 – 14, em sala com temperatura controlada entre $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa $50 \pm 5\%$ e tempo de estabilização destas condições superior a 3h. Foram testados 5 corpos de prova para cada composição, conforme a Tabela 2.

Figura 11 - Máquina universal de ensaios mecânicos.



Fonte: Autor, 2022.

Para a realização do ensaio de impacto foi utilizado um pêndulo para impacto (Figura 12) da marca Tinius Olsen, modelo Impact 104, com capacidade de 25 J. O ensaio será realizado à temperatura ambiente. Os corpos de prova serão entalhados utilizando um entalhador marca Tinius Olsen, modelo *Tinius Olsen's impact specimen notcher for plastics*. Utilizando a norma ASTM - D256 - 10, entalho em V com ângulo de 45° , profundidade de 3,2 mm e raio de 0,25 mm. Serão testados 5 corpos de prova para cada composição, conforme a Tabela 1.

Figura 12 - Pêndulo para ensaios de impacto.



Fonte: Autor, 2022.

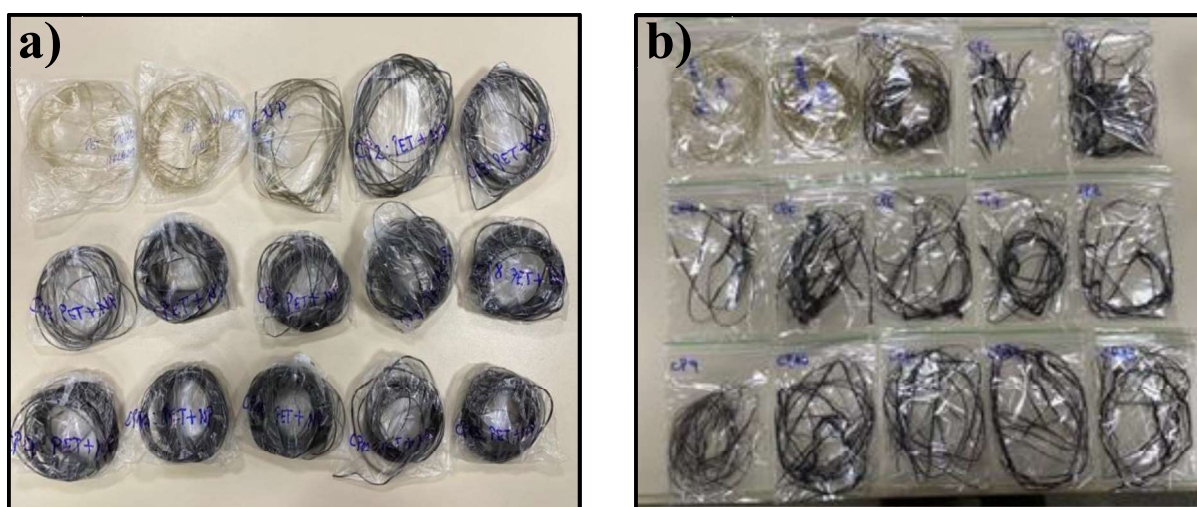
4.2.9 Ensaio de atividade virucida

O método utilizado foi de acordo com a *International organization for Standardization* - ISO 21702:2019 (medição da atividade antiviral em plásticos e outras superfícies não porosas.) em modelo viral envelopado. O Murine Hepatitis Vírus (MHV) é utilizado como modelo seguro de SARS-CoV-2. Também foi testado o Adenovírus Humano (HADV) em modelo viral não envelopado, respeitando boas práticas no laboratório de Virologia Aplicada no Departamento de Microbiologia, Imunologia e Parasitologia, nível 2 de segurança, da Universidade Federal de Santa Catarina. (ISO, 2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filamentos produzidos de matriz polimérica PET e PET PCR apresentaram cor branca, compatível com a cor do polímero (Figura 13). Já os filamentos contendo as NPCu são escuros, sendo intensificada a cor quando a amostra contia maior concentração de NPCu. Os filamentos cuja composição de NPCu variou de 1 a 10% foram mais difíceis de processar e consequentemente uma menor quantidade de material foi produzida.

Figura 13 - Materiais produzidos: a) Nanocompósitos contendo de 0,1 a 1% de NPCu e b) Nanocompósitos contendo de 1 a 10% de NPCu.



Fonte: Autor, 2022.

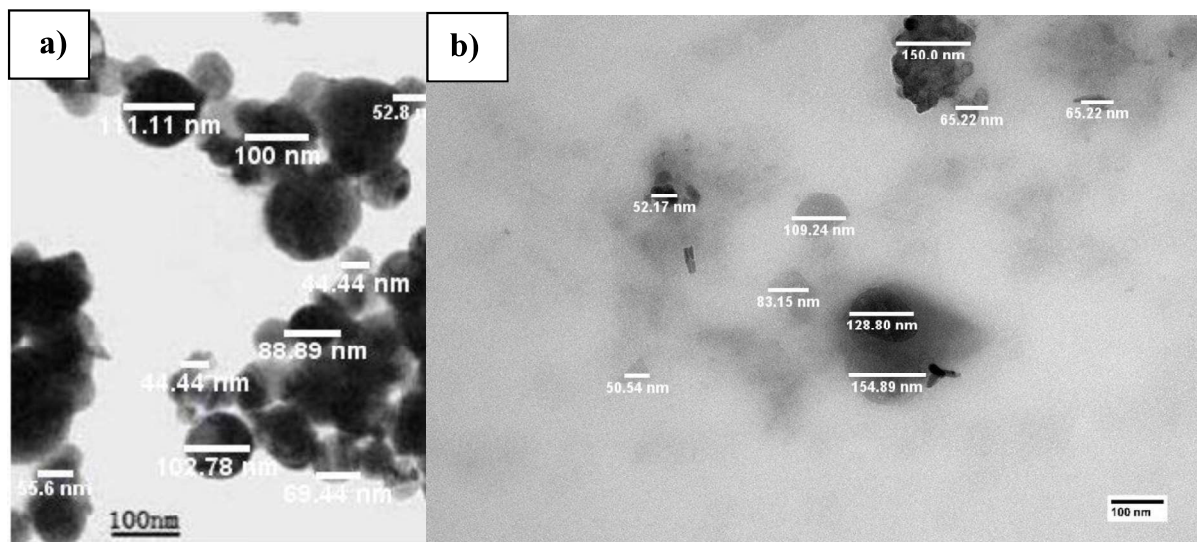
5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DOS MATERIAIS

As microscopias eletrônicas são técnicas de criação de imagens que empregam um feixe de elétrons com propósito de investigar um material. Uma vez que o comprimento de onda de um elétron é muito menor que o comprimento de onda da luz visível, efeitos de difração ocorrem em dimensões físicas muito menores. Estruturas com tamanhos na escala nanométrica ou subnanométrica podem ser estudados estrutural, morfológica e quimicamente mediante MEV e MET. Estas técnicas permitem analisar de forma direta o tamanho, forma, microestruturas, caracterização de fraturas, avaliar as camadas de recobrimento, mensurar a contaminação de superfícies e analisar falhas de materiais (GORDON, 2014; SKOOG *et al.*, 2007).

5.1.1 Análise das NPCu por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A micrografia das NPCu apresentada pelo fornecedor é exibida na Figura 14 a), a partir da qual os diâmetros das NPs foram calculados, utilizando o *software* Image J. Os resultados mostram que os diâmetros variam entre 44.44 nm e 112.11 nm. Por meio da análise da micrografia obtidas por MET visualizou-se a dispersão das NPCu na matriz polimérica da amostra CP2, mostrada na Figura 14 b), onde foi possível observar que as nanopartículas têm formatos predominantemente esféricas. Exibem diâmetros variados entre 50,54 nm e 154,89 nm.

Figura 14 - (a) Imagem de MET das nanopartículas; (b) Imagem de MET das NPCu dispersas na matriz polimérica CP2.



Fonte: Hongwu International Group Ltda, 2020.

Fonte: Autor, 2022.

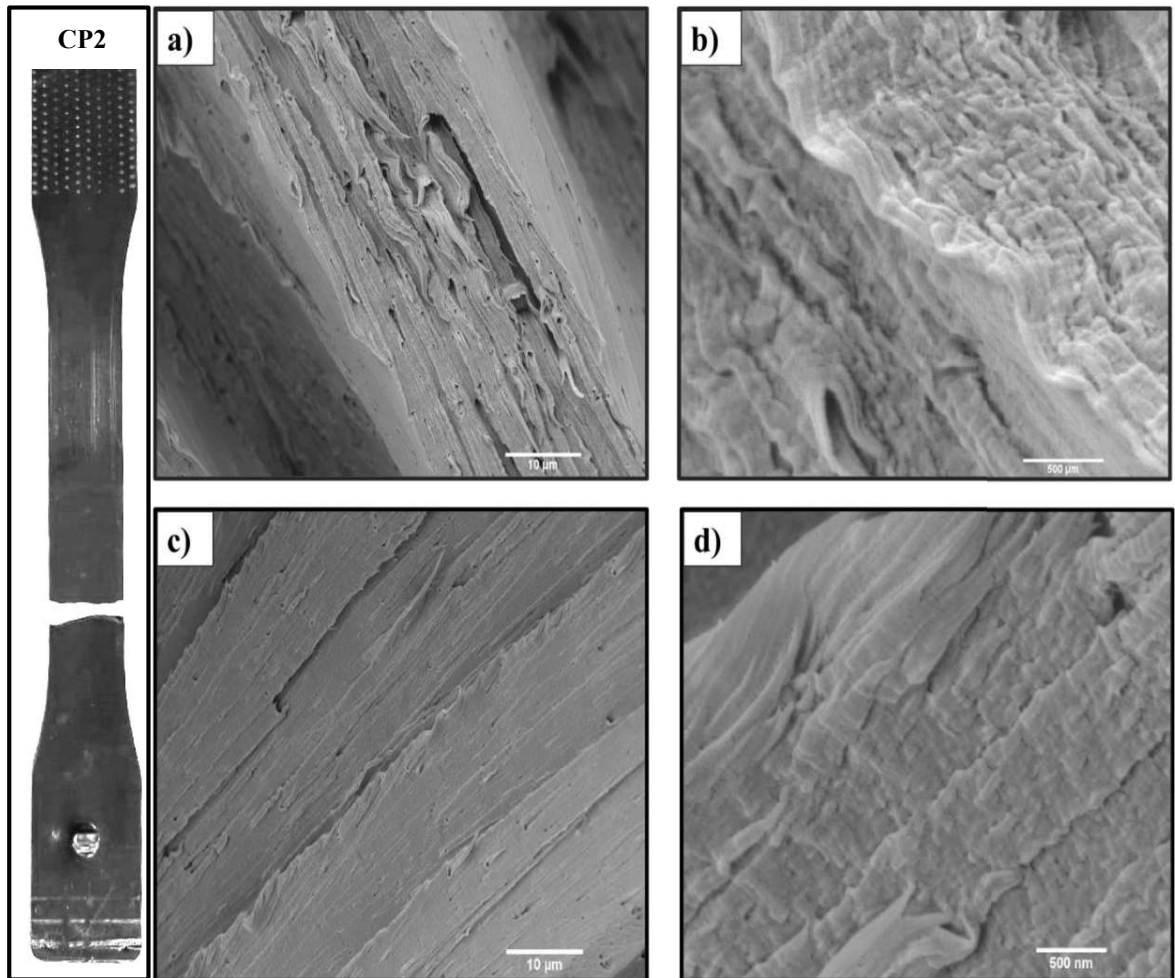
5.1.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias apresentadas na Figura 15 ilustram as superfícies de fratura de corpos de prova de tração das amostras CP2 (99% de PET PCR e 1% de NPCu) e CP4 (99% de PET e 1% de NPCu) com escala de 10 μ m e 500 nm.

As micrografias do CP2 (Figura 15 a) e b) e CP4 (Figura 15 c) e d)), apresentam características de fratura frágil, por possuir "*river partterns*" e as marcas propagam-se sofrendo poucos desvios ao longo da matriz polimérica. Entretanto, ao comparar os dois corpos de prova, é possível afirmar que o CP2 apresenta uma topografia característica de um material mais

resistente a fratura em relação à superfície do CP4, ou seja, o CP2 apresenta indicações de deformações maiores. Observa-se ainda que os dois corpos de prova não apresentam nem um ponto que indique o início da fratura acompanhada de grandes zonas de espelho (*LISBOA et al.*, 2011; *PEREIRA et al.*, 2019).

Figura 15 - Imagens de MEV das quebras dos nanocompósitos: a); b) CP2 e c); d) CP4.



Fonte: Autor, 2022.

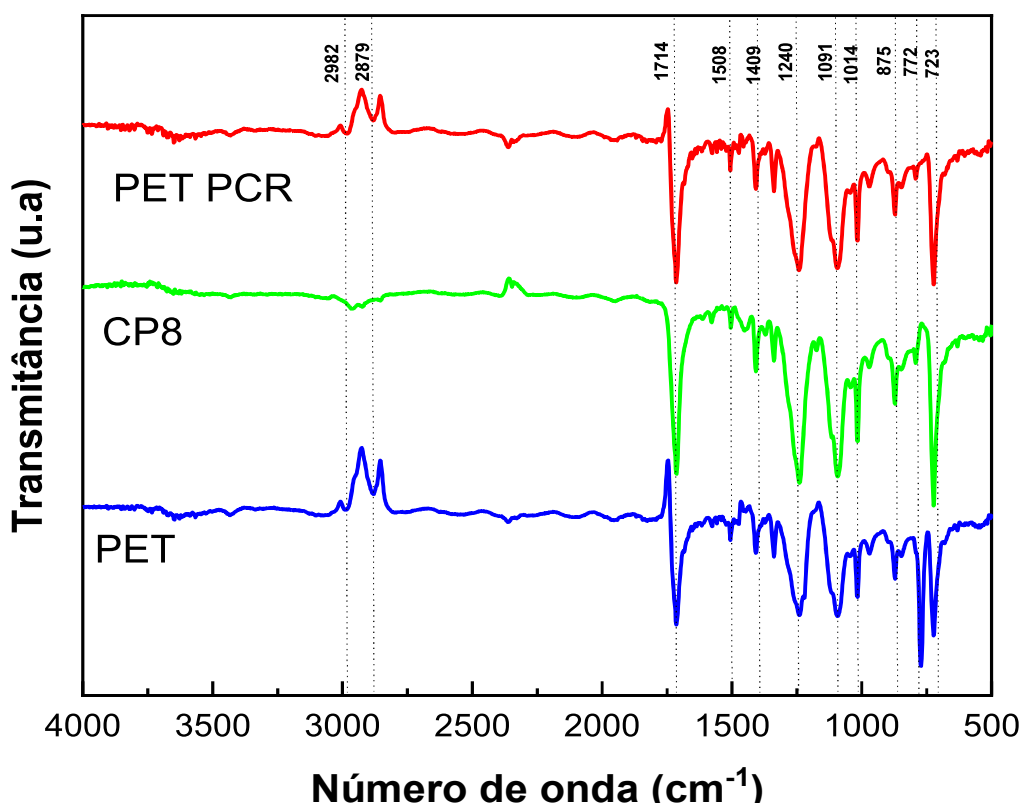
Como a concentração das NPCu é a mesma nos dois corpos de prova, pode ser um indicativo que a modificação na superfície das fraturas esteja relacionada apenas com o polímero, pois é possível que o resfriamento rápido no processo de reciclagem do PET mostrou interessante, pois permite a formação de uma rede de cristais menores, tornando o material mais resistente e menos frágil (*ARAÚJO et al.*, 2007).

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA MEDIANTE ATR-FTIR

A técnica FTIR está baseada na medição das interações energéticas da amostra e a radiação, a qual pode induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais associados com o estado eletrônico fundamental da molécula. O espectro obtido de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos (KAWANO, 2017; SKOOG *et al.*, 2006).

Os espectros ATR-FTIR coletados para o PET e PET PCR são apresentados na Figura 16, onde são observadas diversas estruturas funcionais típicas da cadeia do PET. As vibrações registradas em 2982 e 2879 cm^{-1} são características do estiramento assimétrico de C–H do etileno/estiramento C–H do anel aromático e estiramento simétrico de C–H, respectivamente. A banda intensa situada em 1714 cm^{-1} é característica do estiramento C=O do grupo éster e estiramento C–C do anel aromático. O pico em 1508 cm^{-1} é característico de estiramento C=C do anel aromático. A banda em 1409 cm^{-1} é característica de anel aromático dis-substituído.

Figura 16 - Caracterização espectroscópica por ATR-FTIR do PET, PET PCR e CP8.

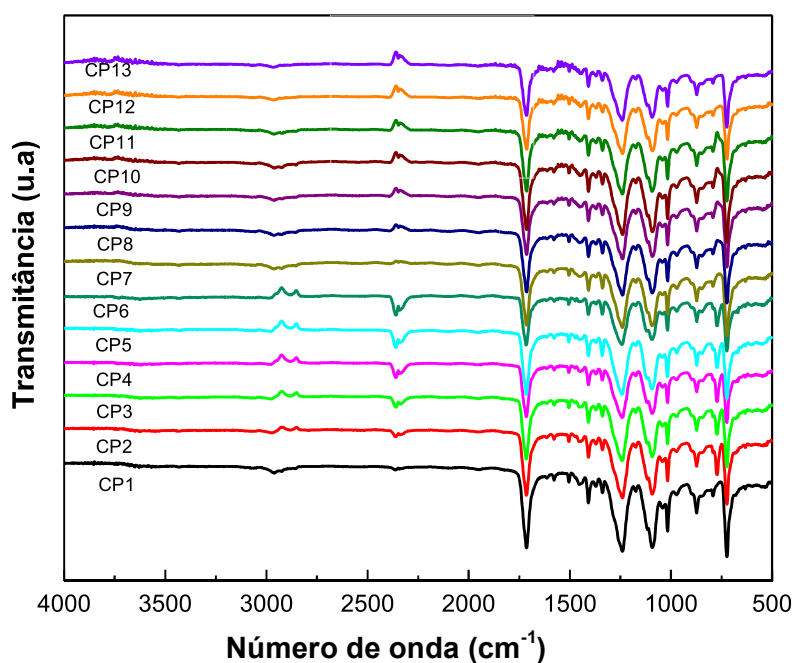


Fonte: Autor, 2022.

Os sinais registrados em 1240 e 1091 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibrações de estiramento assimétrico das ligações —C—C—O e —O—C—C— , correspondentes ao grupo tereftalato. As vibrações no plano de C—H do anel aparecem em 1014 cm^{-1} . O sinal em 875 está relacionado a vibrações de anel aromático para-substituído e as fases cristalinas do polímero. A banda em 772 pode ser atribuída a vibrações de torção simétricas da ligação O—C—H . O pico em 723 cm^{-1} está associado a vibrações de torção C—C do anel aromático e vibrações C—H fora do plano. Outros trabalhos descritos na literatura já reportaram espectros FTIR com bandas similares, características do PET virgem e o PET reciclado (BACH *et al.*, 2009; BIMESTRE; SARON, 2009; CADORE, 2019; CHARLES; RAMKUMAAR, 2009; CHINCHILLAS-CHINCHILLAS *et al.*, 2019; DOS SANTOS PEREIRA *et al.*, 2017; SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2016).

No espectro ATR-FTIR do corpo de prova CP8 (contendo 49,5% de PET, 49,5% de PET PCR e 1% NPCu) (Figura 16) foram identificados praticamente as mesmas bandas, no mesmo número de onda e com intensidade similar as bandas do PET e PET PCR. Similar comportamento foi observado para todos os corpos de prova analisados (Figura 17), o que sugere que a variável composição não influenciou nas características espectroscópicas das amostras.

Figura 17 - Caracterização espectroscópica por ATR-FTIR dos corpos de prova (CP1-CP3).



Fonte: Autor, 2022.

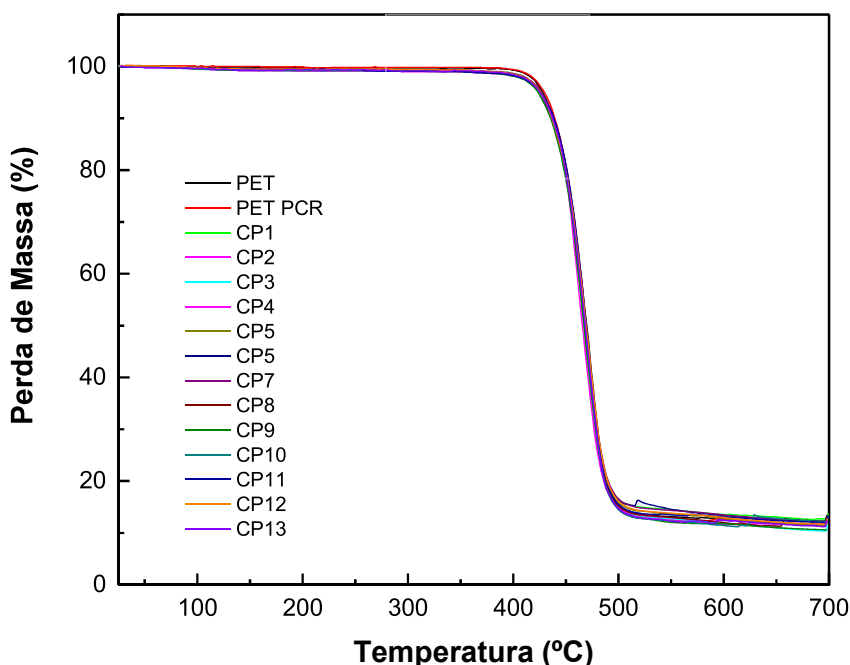
5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS MATERIAIS PRODUZIDOS

5.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA e DTGA)

O comportamento térmico de um material constitui uma propriedade importante, pois a análise termogravimétrica é um método amplamente utilizado para estudar as propriedades dos polímeros e das fibras. Nesta técnica, a massa de uma amostra é continuamente monitorada à medida que a temperatura da amostra é aumentada. Quando uma amostra se decompõe ou se degrada, normalmente os componentes de decomposição volatilizam, resultando em uma mudança de massa (MATOS; MACHADO, 2017).

As curvas de TGA (Figura 18) sugerem que as amostras são termicamente estáveis até 437 °C. Esta estabilidade térmica refere-se à capacidade de manter propriedades mecânicas exigidas, como resistência, tenacidade e elasticidade em uma temperatura determinada (CHARLES; RAMKUMAAR, 2009). Nos termogramas de todas as amostras é observado um único processo de degradação. No caso do PET e PET PCR, cerca de 88% da amostra se degrada entre 438 °C e 490 °C, devido à decomposição e carbonização do polímero, que produz principalmente CO, CO₂, H₂O e outras moléculas orgânicas voláteis (CARVALHO *et al.*, 2015).

Figura 18 - Curvas TGA dos materiais produzidos (PET, PET PCR e Nanocompósitos).



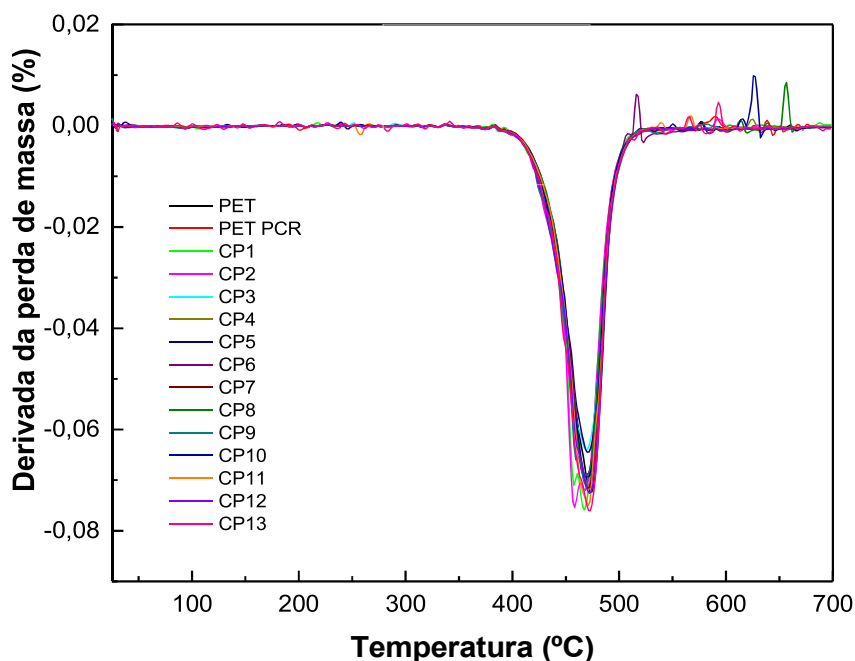
Fonte: Autor, 2022.

Somente 12% do polímero permanece como material residual, ou seja, permanece não degradado. Nos corpos de prova (amostras CP1 - CP13) o comportamento foi similar, oscilando

a perda de massa entre 86 e 88%. Os valores de perda de massa de todos os materiais, T_{onset} , T_d e T_{endset} são apresentados na Tabela 6.

Para ter uma melhor definição dos fenômenos térmicos que acontecem com o aquecimento da amostra, foi obtida a derivada da massa em relação à temperatura da análise termogravimétrica (DTGA). As curvas dos materiais registraram um pico entre 462 e 468°C, relacionado com a eliminação do grupo éster $-C-O-C$ e a insaturação ($C=C$) da cadeia polimérica (degradação do PET) (Figura 19). Outros autores reportaram resultados similares na caracterização termogravimétrica do PET (CHINCHILLAS-CHINCHILLAS *et al.*, 2019; DOS SANTOS PEREIRA *et al.*, 2017).

Figura 19 - Curvas DTGA dos materiais produzidos (PET, PET PCR e nanocompósitos).



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 6 - Valores de temperatura de decomposição e perda de massa obtidos na TGA para os materiais produzidos.

Amostras	Temperatura de decomposição térmica (°C)			Perda de massa (700 °C)
	<i>Onset</i>	<i>Endset</i>	<i>Td</i>	
PET	439,4	490,79	466,72	88,28%
PET PCR	439,94	487,99	465,79	88,11%
CP1	439,5	486,28	463,74	86,10%
CP2	439,07	486,13	462,72	87,23%
CP3	438,45	488,83	465,27	88,13%
CP4	443,23	489,63	466,41	87,73%
CP5	442,13	488,33	465,95	87,31%
CP6	438,22	491,71	465,76	86,78%

CP7	440,58	489,83	466,34	86,67%
CP8	440,78	489,38	465,66	87,96%
CP9	437,97	489,18	464,66	88,05%
CP10	440,9	490,73	467,39	87,77%
CP11	442,42	488,05	467,68	86,73%
CP12	443,03	486,93	466,12	87,37%
CP13	443,02	485,85	465,41	87,20%

Fonte: Autor, 2022.

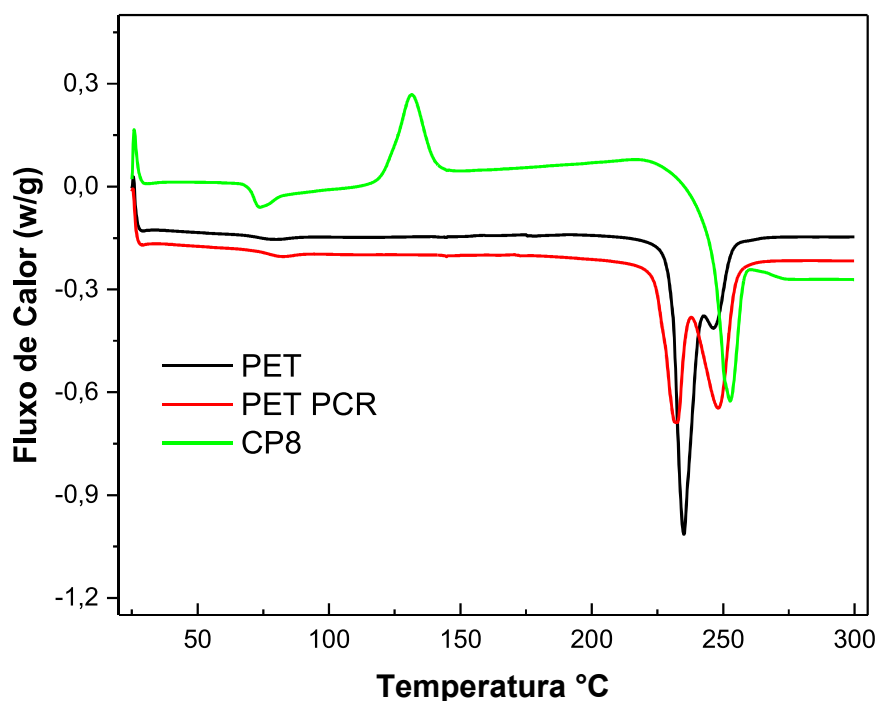
5.3.2 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A calorimetria é uma técnica primária para medir as propriedades térmicas dos materiais, a qual estabelece uma conexão entre a temperatura e as propriedades físicas específicas das substâncias, sendo o único método para a determinação direta da entalpia associada ao processo de interesse. Quando a substância sofre transformação física ou química, uma determinada quantidade de calor é liberado ou absorvido, e através do aquecimento ou resfriamento controlado é possível medir a energia envolvida na transformação analisada, tendo como referência um material termicamente inerte. Em uma curva típica de DSC geralmente são detectadas transformações endotérmicas (como a fusão), transformações exotérmicas (como a cristalização) e transições de segunda ordem (como a transição vítrea) (GILL *et al.*, 2010; MACHADO; MATOS, 2017).

A técnica DSC foi utilizada com a finalidade de determinar as características térmicas e a cristalinidade dos materiais produzidos. Nas curvas do PET virgem e PET PCR (Figura 20) pode ser observada a transição endotérmica entre 230 e 255 °C, produto da fusão do polímero a altas temperaturas. A presença de um pico secundário de fusão na amostra de PET PCR pode estar relacionada a possibilidade de ter outro polímero misturado com o PET. O Tereftalato de polibutileno (PBT) e tereftalato de politrimetileno (PTT) são frequentemente usados em misturas PET/PBT e PET/PTT, e sua temperatura de fusão (T_m) é consistente com este pico de fusão secundário (MATTEI; *et al.*, 2022; RC SCIENTIFIC AND POLICY REPORTS, 2013).

Estas duas amostras não registraram temperatura de transição vítrea (T_g), nem transições exotérmicas características dos processos de cristalização; resultado que evidencia a cristalinidade de ambos os materiais. Os valores de T_m registrados são consistentes com os valores típicos encontrados na literatura para PET semicristalino (BACH *et al.*, 2009; MATTEI *et al.*, 2022; WELLEN; CANEDO, 2014).

Figura 20 - Termogramas de aquecimento DSC dos materiais: PET, PET PCR e CP8.

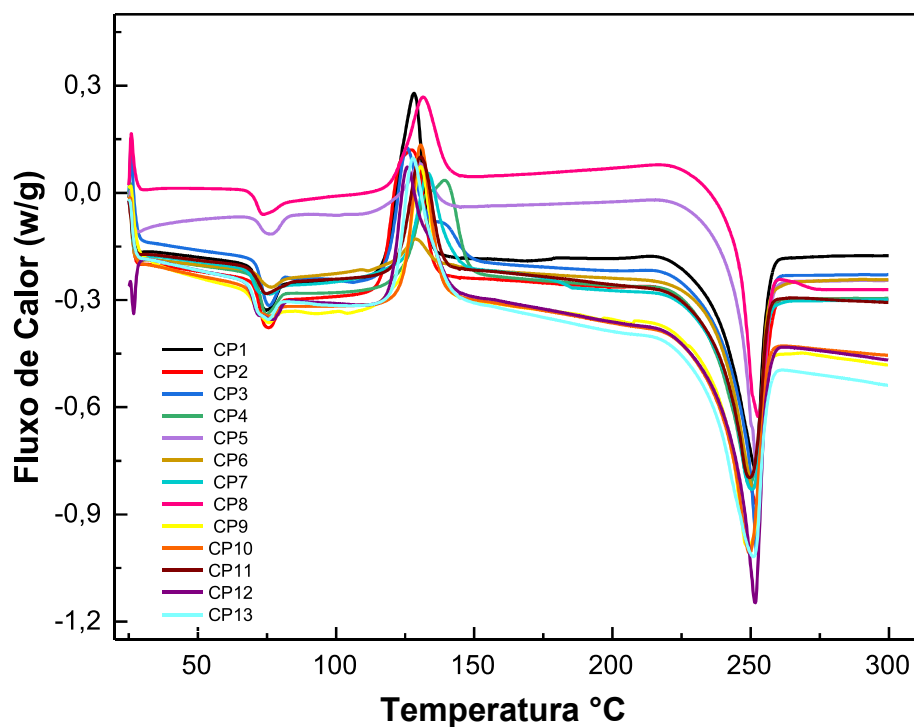


Fonte: Autor, 2022.

As curvas dos corpos de prova (CP1-CP13) apresentaram uma discontinuidade em torno de 70 – 80 °C correspondente à Tg (Figura 21). Na Tg, o PET sofre uma mudança estrutural de um estado rígido vítreo para um estado flexível de borracha com mobilidade molecular muito maior. Abaixo da Tg, o movimento molecular em grande escala não é possível porque o material está essencialmente congelado. Mas, com o aumento da temperatura acima da Tg, ocorrem movimentos segmentares nas cadeias poliméricas, permitindo que o PET seja macio ou emborrachado. Isto é seguido pela cristalização do PET à temperatura de cristalização (Tc) e subsequente fusão dos cristais no ponto de fusão (KANUGA, 2011).

A transição exotérmica (cristalização) das amostras CP1 - CP13 foi observada entre 125 e 140 °C, seguida de um processo endotérmico, com ponto de fusão em aproximadamente 250 °C. A ocorrência de transição vítrea e de cristalização durante o aquecimento sugere que há partes amorfas e cristalinas na estrutura do PET (MCLAUCHLIN; GHITA, 2016). A mistura com as NPCu pode ter influenciado nas propriedades cristalinas dos corpos de prova, atribuindo-lhe maiores características amorfas aos materiais produzidos quando comparado ao PET e PET PCR. Os parâmetros relacionados às transições térmicas ocorridas nas amostras estão listados na Tabela 7.

Figura 21 - Termogramas de aquecimento DSC dos nanocompósitos produzidos.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 7 - Transições térmicas dos materiais produzidos (PET, PET PCR e nanocompósitos).

Amostras	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PET	-	-	235,11	0	0
PET PCR	-	-	232,45/248,1	0	0
CP1	74,39	128,80	251,74	28,85	21,05
CP2	75,05	127,05	252,21	30,58	22,32
CP3	75,40	125,55	252,12	30,67	22,38
CP4	74,73	139,18	249,59	28,70	20,94
CP5	76,46	130,37	253,05	9,45	6,89
CP6	76,24	128,78	251,03	7,10	5,18
CP7	72,25	133,19	250,23	20,64	15,06
CP8	73,48	131,45	252,63	16,95	12,37
CP9	74,54	130,53	249,17	25,37	18,51
CP10	73,23	130,55	249,17	23,12	16,87
CP11	74,24	130,54	249,59	20,37	14,86
CP12	74,16	125,70	251,70	26,64	19,44
CP13	73,71	127,87	251,00	29,93	21,84

Fonte: Autor, 2022.

Mediante os dados da curva DSC, pode ser determinado o grau de cristalinidade (X_c) dos polímeros. Este parâmetro é baseado na relação da entalpia de cristalização (ΔH_c) do material e a entalpia de cristalização de uma amostra de PET 100% cristalino (LUCAS *et al.*, 2001), como mostrado na Equação 1.

$$X_c = \frac{\Delta H_{c(amostra)}}{\Delta H_{c(amostra\ 100\% \text{ cristalino})}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: ΔH_c (PET 100% cristalino) = 137 Jg^{-1} (OSSWALD; HERNÁNDEZ, 2009)

O PET e PET PCR não apresentaram pico de transição vítrea nem pico de cristalização, o que sugere a existência de uma porção cristalina significativa na estrutura do material (MCLAUHLIN; GHITA, 2016). Já os valores de X_c calculados para os corpos de prova (Tabela 7) oscilaram entre 5 e 23%, sendo que as amostras CP5 e CP6 apresentaram maior dificuldade para cristalizar (6,89 e 5,18% respectivamente), pelo que podemos inferir que as suas propriedades cristalinas são mais parecidas as dos componentes puros.

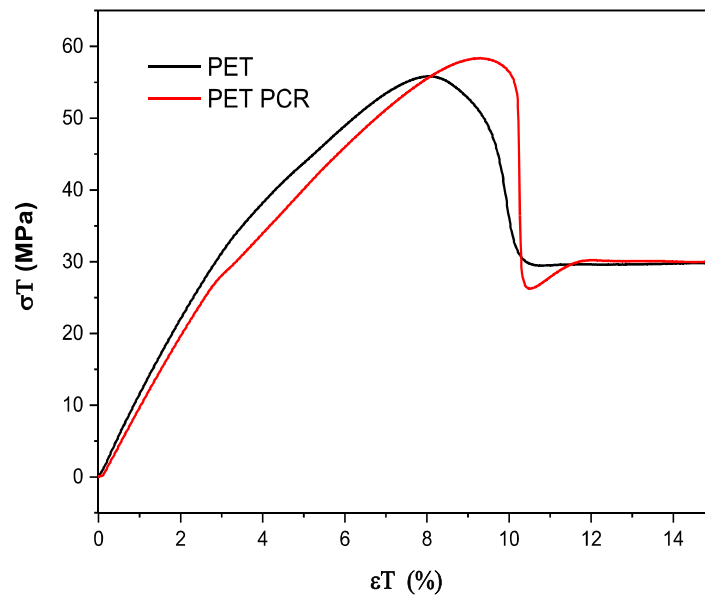
5.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS MATERIAIS PRODUZIDOS

5.4.1 Ensaio de Tração

O ensaio de tração observa-se os valores de tensão máxima na ruptura (σ_T) que é a resistência do material na ruptura, o alongamento na ruptura (ϵ_T) que é a quantidade de material que pode se deformar antes da ruptura e o módulo de elasticidade também conhecido como módulo de Young (ET), é uma medida da resistência do filme. Quanto maior o módulo, menor a deformação elástica resultante da aplicação de tensão (CALLISTER, 2007).

A Figura 22 apresenta as curvas de tensão-deformação das amostras de PET e PET PCR. É possível observar que as duas amostras apresentam perfil semelhantes, entretanto é possível observar que o PET PCR é mais resistente a tração em comparação ao PET. Esse resultado também pode ser observado na Tabela 8, onde o valor de tensão suportada pelo PET PCR é de 58,35 MPa e de PET suporta um valor menor, de 56,94 Mpa. Além disso o PET PCR apresenta alongamento de ruptura de 688,14% enquanto o PET apresenta 551,36%. Esse resultado reforça que, possivelmente, o resfriamento rápido no processo de reciclagem do PET pode interferir na formação da rede de cristais menores, tornando o material mais resistente e menos frágil (ARAÚJO *et al.*, 2007).

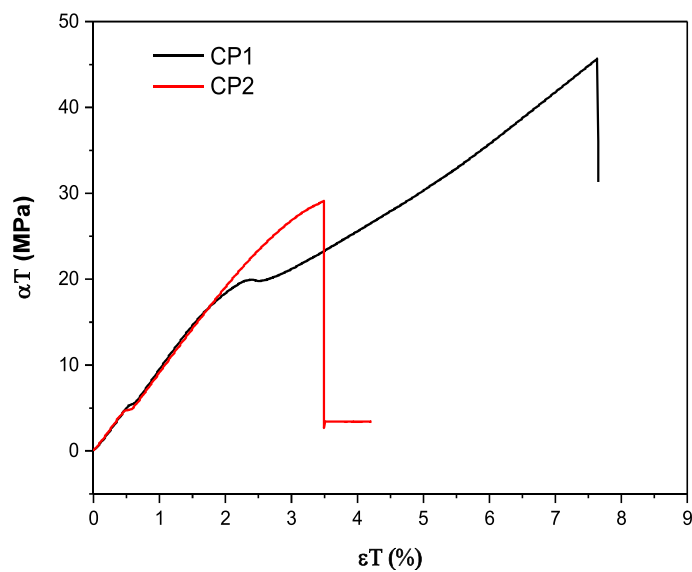
Figura 22 - Curvas do ensaio de tração do PET e PET PCR.



Fonte: Autor, 2022.

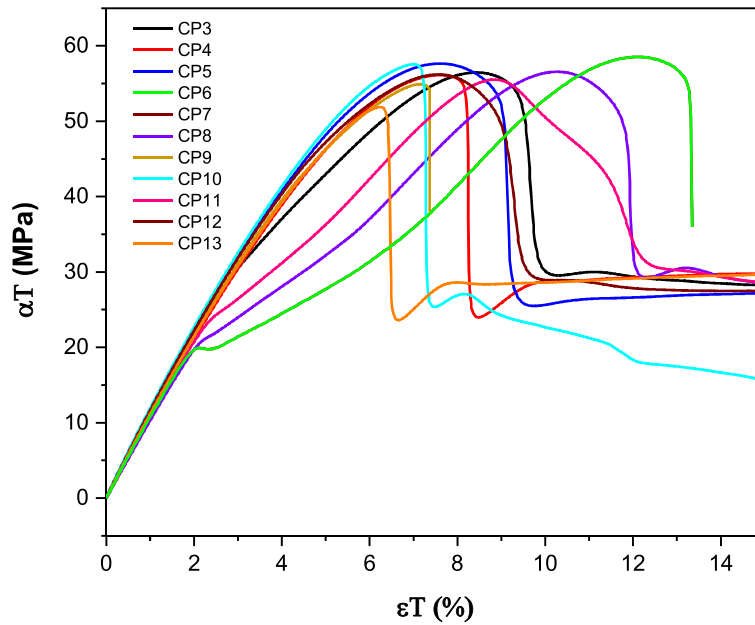
Já na Figura 23, observa-se que as curvas de tensão-deformação das amostras de CP1 e CP2 não seguem o mesmo perfil das outras amostras de nanocompósitos apresentadas na Figura 24. Ao comparar os resultados da Tabela 8, é possível observar que estas amostras possuem os menores valores de alongamento de ruptura, em 6,32% e de 8,49% respectivamente. As demais amostras (CP3 – CP13) (Figura 24) registraram perfil de tração similar ao do PET e PET PCR.

Figura 23 - Curvas do ensaio de tração das amostras de CP1 e CP2.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 24 - Curvas do ensaio de tração das amostras de CP3 a CP13.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 8 - Valores médios dos resultados de tração para tensão (σ_T), módulo de elasticidade (ET) e alongamento (ϵ_T).

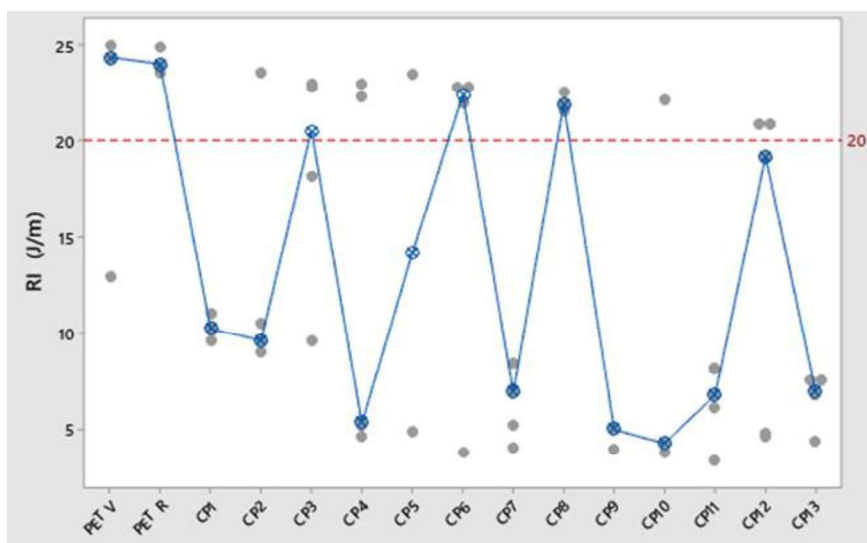
Amostra	Medianas		
	σ_T (MPa)	ET (GPa)	ϵ_T (%)
PET	56,94	1,17	551,36
PET PCR	58,35	1,15	688,14
CP1	45,69	1,06	6,32
CP2	53,00	0,99	8,49
CP3	55,86	1,16	20,37
CP4	54,96	1,11	72,44
CP5	55,65	1,15	142,84
CP6	55,60	1,13	155,61
CP7	58,52	1,12	118,96
CP8	56,20	1,08	526,30
CP9	53,91	1,12	202,37
CP10	55,99	1,18	218,75
CP11	56,04	1,09	105,44
CP12	56,19	1,05	349,93
CP13	56,60	1,09	441,32

Fonte: Autor, 2022.

5.4.2 Ensaio de Impacto

O ensaio de impacto é uma ferramenta que, a partir da aplicação de uma força brusca e repentina, é possível determinar as propriedades mecânicas dos materiais. Outro objetivo do ensaio de impacto é quantificar a energia necessária para um corpo de prova, feito de qualquer material, se deformar e romper (DE CASTRO, 2015; PELISSER, 2002). A Figura 25 apresenta os valores médios de resistência ao impacto das amostras.

Figura 25 - Gráfico de valores médios de resistência ao impacto para todas as amostras.



Fonte: Autor, 2022.

No gráfico pode ser observada uma pequena diferença entre a resistência de impacto do PET e PET PCR, onde o PET apresenta $24,36 \text{ J m}^{-1}$ enquanto o PET PCR apresenta $24,01 \text{ J m}^{-1}$ (Tabela 9). Essa redução de resistência ao impacto pode estar relacionada com a reciclagem do material, como foi observado por Castro (2015) e por Matos (2009) que verificaram a diminuição da resistência ao impacto conforme o número de reciclagens do PET (DE CASTRO, 2015; MATOS, 2009).

Ao analisar os nanocompósitos compostos com maior concentração de PET em relação a PET PCR, com concentrações de NPCu de 0,33% (CP12) e com 0,78% (CP13) observa-se que a adição do PET PCR também pode ter influência na diminuição da resistência ao impacto, bem com a concentração das nanopartículas. Já os nanocompósitos compostos com maior concentração de PET PCR em relação a PET virgem, com concentrações de NPCu de 0,33% (CP10) e com 0,78% (CP11) observa-se que as amostras possuem baixa resistência a tração, portanto, pode-se atribuir esta característica ao PET PCR.

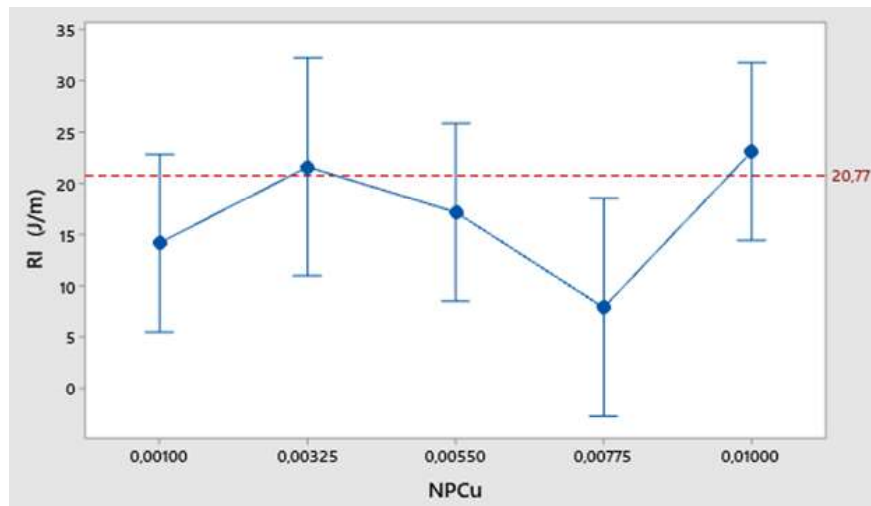
Tabela 9 - Valores médios de resistência ao impacto para todas as amostras.

Amostra	RI (J m ⁻¹)	Amostra	RI (J m ⁻¹)	Amostra	RI (J m ⁻¹)
PET	24,36	CP4	5,29	CP9	4,96
PET PCR	24,01	CP5	14,16	CP10	4,25
CP1	10,22	CP6	22,42	CP11	6,76
CP2	9,61	CP7	6,88	CP12	19,18
CP3	20,53	CP8	21,95	CP13	6,88

Fonte: Autor, 2022.

E por fim, em relação à influência da adição das NPCu (Figura 26) observa-se que as amostras que tiveram maior impacto na resistência foram com as concentrações de 1% e de 0,33%, respectivamente. Analisou-se ainda que as amostras com menor influência da adição das NPCu foram com as concentrações de 0,78%, 0,1% e 0,55%, respectivamente.

Figura 26 - Gráfico de influência das NPCu na resistência ao impacto para todas as amostras.



Fonte: Autor, 2022.

5.5 ENSAIO VIRUCIDA

As atividades virucidas foram avaliadas para cada amostra conforme os dois delineamentos de misturas (Tabelas 10 e 11), com o filamento das amostras em contato direto com os vírus. Nota-se que na amostra CP1 da Tabela 10, que mistura somente o PET PCR e NPCu a eficiência foi de 99% para o vírus MHV e 90% para o vírus HAVD. No CP3 que mistura o PET Virgem e NPCu, a eficiência foi de 90% para ambos os vírus, sendo a eficiência do MHV menor que o CP1. A amostra CP4 foi a única que teve eficiência somente para um tipo de vírus, o MHV.

As amostras CP5 e CP6 tiveram as mesmas proporções de NPCu, mudando somente a matriz, o CP5 obteve eficiência de 90% para MHV e 99% para o HADV, o CP6 não houve reação para nenhum dos vírus. Do CP7 ao CP9 o PET e PET PCR tem as mesmas proporções de misturas entre eles, variando apenas as proporções de NPCu e não obtiveram eficiência significativa neste ensaio. No CP10 e CP13, ambos tiveram eficiência virucida, no CP10 a quantidade de PET foi menor do que o PET PCR e a NPCu foi maior que a amostra CP13. A amostra de controle do PET e PET PCR foi analisada para comprovar a não eficiência virucidas da matriz isolada para este estudo.

Estes resultados não mostraram uma relação proporcional entre a concentração de NPCu e eficiência virucida. Isto pode estar relacionado a morfologia das amostras, porosidade, compactação das nanopartículas na matriz polimérica e área de superfície de contato. Os resultados das amostras CP6, CP7, CP8, CP9, CP11 e CP12 apresentaram resultados não significativos, mesmo na amostra com concentração de 1% de NPCu.

Tabela 10 - Resultado da ação biocida para os compósitos com adição de NPCu de 0,1 a 1%.

Amostra	PET	PET PCR	NPCu	MHV	HADV
CP1	0,00%	99,90%	0,10%	99%	90%
CP2	0,00%	99,00%	1,00%	90%	90%
CP3	99,90%	0,00%	0,10%	90%	99%
CP4	99,00%	0,00%	1,00%	90%	NR
CP5	0,00%	99,45%	0,55%	90%	99%
CP6	99,45%	0,00%	0,55%	NR	NR
CP7	49,95%	49,95%	0,10%	NR	NR
CP8	49,50%	49,50%	1,00%	NR	NR
CP9	49,73%	49,73%	0,55%	NR	NR
CP10	24,86%	74,81%	0,33%	90%	90%
CP11	24,86%	74,36%	0,78%	NR	NR
CP12	74,81%	24,86%	0,33%	NR	NR
CP13	74,36%	24,86%	0,78%	90%	99%
PET PET PCR	Amostra de controle			NR	NR

NR = Não houve redução significativa (< 90%).

- Houve redução significativa para os dois tipos de vírus
- Houve Redução Significativa somente para um vírus

Fonte: Autor, 2022.

Também se realizou um estudo adicional, variando as concentrações de NPCu entre 1% e 10% para verificar a possibilidade de aumento de eficiência virucida. Entretanto, apenas os nanocompósitos CP14, CP15, CP16, CP17, e CP18 apresentaram eficácia para ambos os vírus. De acordo com a Tabela 11, as amostras CP19, CP20, CP22, CP23 E CP26 apresentaram eficiência apenas para o Vírus MHV. E as amostras CP21, CP24 e CP25 não apresentaram eficiência para nenhum dos vírus. Mais uma vez observa-se que não há proporcionalidade entre a concentração de NPCu e eficiência virucida.

Tabela 11 - Resultado da ação biocida para os compósitos com adição de NPCu de 1 a 10%.

Amostra	PET	PET PCR	NPCu	MHV	HAdV
CP14	0,00%	99,00%	1,00%	90%	90%
CP15	0,00%	90,00%	10,00%	99%	90%
CP16	99,00%	0,00%	1,00%	90%	90%
CP17	90,00%	0,00%	10,00%	90%	99%
CP18	0,00%	94,50%	5,50%	90%	99%
CP19	94,50%	0,00%	5,50%	90%	NR
CP20	49,50%	49,50%	1,00%	99%	NR
CP21	45,00%	45,00%	10,00%	NR	NR
CP22	47,25%	47,25%	5,50%	90%	NR
CP23	23,63%	73,13%	3,25%	90%	NR
CP24	23,63%	68,63%	7,75%	NR	NR
CP25	73,13%	23,63%	3,25%	NR	NR
CP26	68,63%	23,63%	7,75%	90%	NR
PET PET PCR	Amostra de controle			NR	NR

NR = Não houve redução significativa (< 90%).



Houve redução significativa para os dois tipos de vírus



Houve Redução Significativa somente para um vírus

Fonte: Autor, 2022.

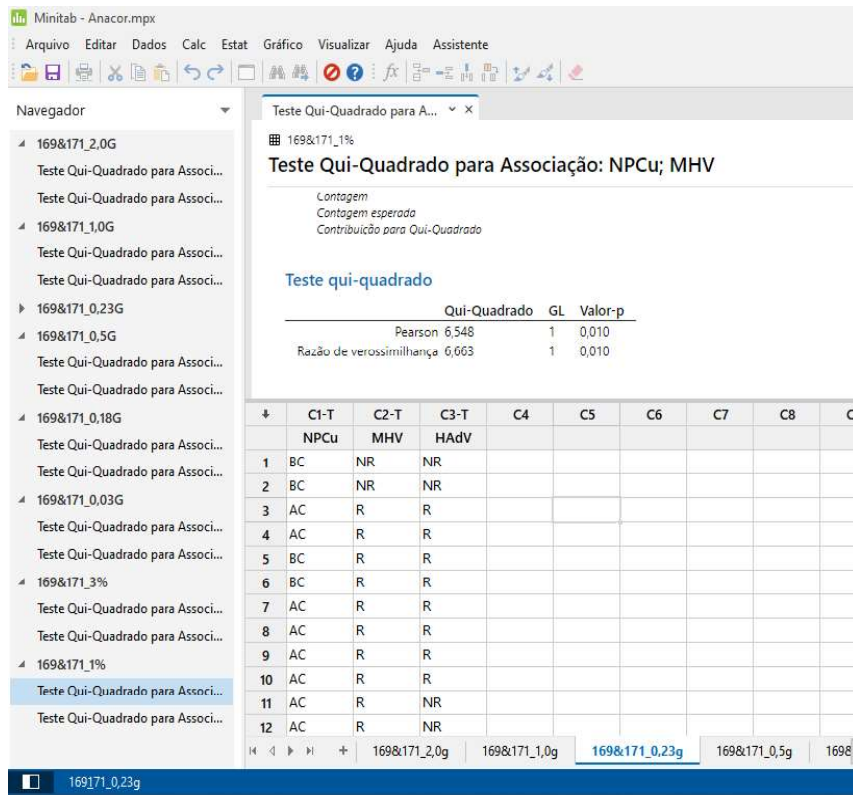
A metodologia de impregnação das nanopartículas pode influenciar na ação biocida. Isso foi observado por Machry (2020), que apresentou um estudo com várias metodologias de impregnação e testes biocidas, onde é possível comprovar a diferença da eficiência entre os materiais com diferentes metodologias de impregnação. Observou também que o crescimento bacteriano pelo método de contato para bactérias gram-positivas (*S. aureus*) e gram-negativas (*E. coli*) observou e que a presença da mistura de nanopartículas de cobre e em filtros poliméricos impregnados influenciaram na redução de bactérias presentes na suspensão

bacteriana inicial. Além disso, as análises realizadas em ambiente real corroboraram com as análises do método de contato, indicando que a presença das NPCu aos filtros foi responsável também pela redução da concentração de fungos, indicando que a impregnação de NPCu à filtros comerciais podem ajudar no combate de microrganismos na superfície das fibras, já que esses são locais que favorecem reações químicas e crescimento microbiológico (MACHRY, 2020).

5.6 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O delineamento experimental apresenta e discute os resultados obtidos via análises supervisionadas e não supervisionadas dos ensaios virucidas das misturas poliméricas de PET, PET PCR e NPCu. A tela do software Minitab para o teste de associação entre categorias de variáveis é mostrada na Figura 27.

Figura 27 - Tela do *software* Minitab para o teste de associação entre categorias de variáveis.



Fonte: Autor, 2022.

5.6.1 Análise não Supervisionada - Análise de Correspondência (ANACOR)

As análises não supervisionadas têm por finalidade: investigar relações entre observações e/ou variáveis; separar as observações em grupos (*clusters*), agrupados de forma

hierárquica ou não hierárquica; identificar correlações de variáveis contínuas; identificar associações entre variáveis categóricas. Vale ressaltar que, nas análises não supervisionadas, não se deseja obter modelos para interpolação ou predição dos dados. A análise de correspondência (ANACOR) tem como intuito investigar a existência de associação entre categorias de variáveis categóricas (ou textuais). As variáveis de interesse são os resultados dos testes virucidas com MHV e HAdV, sendo as categorias destas variáveis reagente (R) e não reagente (NR). Já as variáveis de controle são os valores de massa dos componentes de mistura, bem como os respectivos valores percentuais. Para a execução da análise de correspondência, necessita-se transformar a variável real contínua referente ao valor em massa do componente nanopartículas de cobre (NPCu) em uma variável categórica, adotando-se como alto cobre (AC) as misturas que continham valores de massa iguais ou superiores a 0,20 g, $m \geq 0,20 \text{ g L}^{-1}$, ou, em valores percentuais, $m (\%) \geq 1\%$ de NPCu, e como baixo cobre (BC) as misturas que continham valores em massa (m) abaixo de 0,20 g, $m < 0,20 \text{ g}$, ou, em valores percentuais, $m (\%) < 1\%$ de NPCu. Seguindo esta metodologia de transformação da variável NPCu, obteve-se a Tabela 12, onde podem ser observadas as variáveis NPCu, MHV e HAdV. Vale destacar que cada corpo de prova (CP) apresenta os valores duplicados pois, de acordo com a metodologia utilizada, realiza-se cada ensaio com réplica, i.e., realiza-se uma repetição para cada mistura avaliada.

Tabela 12 - Dados utilizados para os testes de associação.

CP	NPCu	MHV	HAdV	CP	NPCu	MHV	HAdV
1	AC	NR	NR	16	BC	R	R
1	AC	NR	NR	16	BC	R	R
2	AC	R	R	17	AC	R	NR
2	AC	R	R	17	AC	R	NR
3	AC	R	R	18	AC	R	R
3	AC	R	R	18	AC	R	R
4	AC	R	R	19	AC	NR	NR
4	AC	R	R	19	AC	NR	NR
5	AC	R	R	20	BC	NR	NR
5	AC	R	R	20	BC	NR	NR
6	AC	R	NR	21	AC	NR	NR
6	AC	R	NR	21	AC	NR	NR
7	AC	R	NR	22	AC	NR	NR
7	AC	R	NR	22	AC	NR	NR
8	AC	NR	NR	23	AC	R	R
8	AC	NR	NR	23	AC	R	R

9	AC	R	NR	24	AC	NR	NR
9	AC	R	NR	24	AC	NR	NR
10	AC	R	NR	25	AC	NR	NR
10	AC	R	NR	25	AC	NR	NR
11	AC	NR	NR	26	AC	R	R
11	AC	NR	NR	26	AC	R	R
12	AC	NR	NR	27	BC	NR	NR
12	AC	NR	NR	27	BC	NR	NR
13	AC	R	NR	28	BC	NR	NR
13	AC	R	NR	28	BC	NR	NR
14	BC	R	R	29	BC	NR	NR
14	BC	R	R	29	BC	NR	NR
15	AC	R	R	30	BC	NR	NR
15	AC	R	R	30	BC	NR	NR

Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 13 apresenta a tabela de contingências com os valores das frequências/contagens e das frequências/contagens esperadas (valores destacados na cor azul) das categorias das variáveis NPCu e MHV, resultado obtido através do *software* Minitab. As frequências ou contagens esperadas são os valores que seriam obtidos para o caso de haver associação aleatória entre as categorias das variáveis de interesse. De posse dos valores de contagem e contagem esperada, apresentados na Tabela 13, pode-se realizar o teste qui-quadrado (χ^2), testando se as duas variáveis categóricas se associam de forma aleatória, hipótese nula (H0), ou se as duas variáveis categóricas não se associam de forma aleatória, hipótese alternativa (H1). A Tabela 14 apresenta o resultado do teste χ^2 , obtendo-se valor-p igual a 0,010. Neste estudo, adotou-se um intervalo de confiança de 95%, o que resulta em um nível de significância α igual a 0,05. Uma vez que o valor-p do teste χ^2 ficou abaixo do α , $p < \alpha$, pode-se descartar H0 e assumir existir relação não aleatória entre as categorias das variáveis de interesse.

Tabela 13 - Tabela de contingências com as frequências/contagens (preto) e frequências esperadas (azul) das categorias NPCu e MHV.

	NR	R	Todos
AC	10	22	32
	14,93	17,07	
BC	18	10	28
	13,07	14,93	
Todos	28	32	60

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 14 - Teste Qui-Quadrado para a associação entre as variáveis NPCu e MHV

Qui-Quadrado	GL	Valor-p
Pearson 6,548	1	0,010
Razão de verossimilhança 6,663	1	0,010

Fonte: Autor, 2022.

O resultado do teste χ^2 indica haver uma associação não aleatória entre as variáveis categóricas, entretanto, não aponta quais categorias estão associadas. Sendo $p < \alpha$, pode-se assumir a existência de pelo menos uma associação válida. Para determinar as associações válidas, necessita-se calcular os resíduos padronizados ajustados (RPA) e verificar quais se encontram acima de 1,962 (intervalo de confiança de 95%). A Tabela 15 apresenta as frequências/contagens e os RPA das categorias das variáveis NPCu e MHV. Os valores RPA superiores a 1,96 encontram-se destacados em amarelo, sendo estes referentes às associações AC-R e BC-NR. Portanto, pode-se concluir que a categoria AC, valores de NPCu iguais ou superiores a 0,20 g ($\geq 1\%$), possui associação significativa com a categoria R, efeito virucida.

Tabela 15 - Tabela de contingências com as frequências/contagens e resíduos padronizados ajustados das categorias das variáveis NPCu e MHV.

	NR	R	Todos
AC	10	22	32
	-2,559	2,559	
BC	18	10	28
	2,559	-2,559	
Todos	28	32	60

Fonte: Autor, 2022.

6 CONCLUSÕES

Foram produzidos com sucesso filamentos de compósitos PET em diferentes concentrações, usando o delineamento experimental de mistura para o PET virgem, PET PCR e NPCu.

A caracterização morfológica dos materiais produzidos (PET, PET PCR e nanocompósitos) por MET possibilitou a visualização da dispersão das NPCu na matriz polimérica com formatos predominantemente esféricas. As NPCu exibem diâmetros entre 50,54 nm e 154,89 nm. Já as micrografias de MEV mostraram que as amostras apresentam características de fratura frágil, por possuir "*river partterns*" e as marcas propagam-se sofrendo poucos desvios ao longo da matriz polimérica. Observou-se ainda que as modificações da superfície de fraturas das amostras indicam que o PET PCR seja mais resistente que o PET.

Os espectros ATR-FTIR coletados para o PET, PET PCR e nanocompósitos apresentaram bandas características dos principais grupos funcionais típicos da cadeia do PET. Mediante os resultados do TGA foi possível estudar o processo de degradação das amostras e observou-se que a partir de 438 °C se iniciou a de perda de massa em um único processo de degradação. Cerca de 88% do material é degradado entre 438 °C e 490 °C.

A caracterização térmica por DSC possibilitou estudar as transformações exotérmicas e endotérmicas dos materiais, assim como calcular os graus de cristalinidade. O PET e o PET PCR registraram apenas processos de fusão em altas temperaturas o que evidencia que estes materiais são semicristalinos. Em relação aos nanocompósitos registraram processos de cristalização e fusão oscilando o grau de cristalinidade entre 5 e 23%, onde as amostras CP5 e CP6 apresentaram menor valores de X_c , o que leva a deduzir que as suas características cristalinas são mais parecidas com os polímeros puros.

Mediante os resultados dos ensaios mecânicos, observou-se que em relação a tração, a maioria das amostras apresentam perfil semelhantes, somente duas amostras tiveram perfil anômalo. Observou-se também que o PET PCR é mais resistente a tração em comparação ao PET. Já em relação ao ensaio de impacto observou-se uma pequena diferença entre a resistência de impacto do PET e PET PCR, e a adição das NPCu nas amostras com concentrações de 1% e de 0,33 % tiveram maior influência na resistência ao impacto.

O ensaio virucida mostrou que as amostras CP1, CP2, CP3, CP4, CP5, CP10 e CP13 apresentaram eficiência de redução contra ambos os vírus. A amostra CP4 apresentou eficiência de redução somente para o vírus MHV. As demais amostras (CP6, CP7, CP8, CP9, CP11 e CP12) não apresentaram redução significativa para nenhum dos vírus, ou seja, não foram

eficientes. É possível que este resultado esteja relacionado com questões morfológicas, como por exemplo, distribuição das NPCu na matriz polimérica, porosidade das amostras e área de superfície de contato.

7 RECOMENDAÇÕES FUTURAS

- Realizar o estudo morfológico dos nanocompósitos para estudar as características de porosidade das amostras, dispersão e superfície de contato das NPCu.
- Estudar outras metodologias de impregnação das nanopartículas na matriz polimérica visando aumentar o potencial virucida dos nanocompósitos desenvolvidos.
- Caracterizar os corpos de prova (CP14 - CP26) que contém NPCu entre 1 e 10%, já que foi observado a potencialização da atividade virucida.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIPET, Associação Brasileira da Indústria PET. **Censo da reciclagem do PET no Brasil**. São Paulo, 2016.
- ABIPET - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA PET. São Paulo, 2021.
- ABIPLAST, Associação Brasileira da indústria do Plástico. **A indústria de transformação e reciclagem plástica no Brasil**. São Paulo, 2019.
- ABIPLAST, Associação Brasileira da indústria do Plástico. **A indústria de transformação e reciclagem plástica no Brasil**. São Paulo, 2020.
- AKRAM, M. Z. Inanimate surfaces as potential source of 2019-nCoV spread and their disinfection with biocidal agents. **VirusDisease**, v. 31, n. 2, p. 94–96, 2020.
- ÁLVAREZ-PAINO, M.; MUÑOZ-BONILLA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Antimicrobial Polymers in the Nano-World. **Nanomaterials**, v. 7, n. 2, p. 48, 2017.
- ARAÚJO, L *et al.* Análise da eficiência do reaproveitamento de pet por fusão na aplicação como fôrmas para concreto. *In: XIX Scientific Initiation Meeting*, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- ASSUNÇÃO, A. R. C. **Revestimentos à base de cobre e a sua influência no comportamento das bactérias**. 2018. 60 f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) - Universidade da Beira do Interior, Covilhã, 2018.
- BACH, C.; DAUCHY, X.; ETIENNE, S. Characterization of poly (ethylene terephthalate) used in commercial bottled water. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1–5, 2009.
- BARKER, J.; VIPOND, I. B.; BLOOMFIELD, S. F. Effects of cleaning and disinfection in reducing the spread of Norovirus contamination via environmental surfaces. **Journal of Hospital Infection**, v. 58, n. 1, p. 42–49, 2004.
- BENITEZ, S. O.; VEGA, C. A.; BARRETO, E. R. Formal and informal recovery of recyclables in Mexicali, Mexico: handling alternatives. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 34, n. 4, p. 273–288, 2002.
- BIMESTRE, B.; SARON, C. Caracterização por FTIR das mudanças químicas no PET reciclado após processamento reativo com extensores de cadeia. **Anais do 10 Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 1–7, 2009.
- BORKOW, G.; FELIX, A.; GABBAY, J. Copper-Impregnated Antimicrobial Textiles- An Innovative Weapon to Fight Infection. *In: ANAND, S. C (org.). Medical and Healthcare Textiles*. Greensboro: Woodhead Publishing Limited, p. 14–22, 2010.
- BORKOW, G.; GABBAY, J. Copper as a Biocidal Tool. **Current Medicinal Chemistry**, v. 12, n. 18, p. 2163–2175, 2005.
- BRASIL. **Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília,

2010.

CADORE, I. **Preparação de membranas de poli(tereftalato de etileno) (PET) pela técnica de inversão de fases**. 2019. 1–130 f. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering- An Introduction**. 7^aed. New York: Jonh Wiley and Sons, 2007.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CARVALHO, L.A. *et al.* Reactive porous composites for chromium(VI) reduction applications based on Fe/carbon obtained from post-consumer PET and iron oxide. **RSC Advances**, v. 5, n. 118, p. 97248–97255, 2015.

CHARLES, J.; RAMKUMAAR, G. R. FTIR and thermal studies on polyethylene terephthalate and acrylonitrile butadiene styrene. **Asian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 4389–4398, 2009.

CHIN, A. W. H. *et al.* Stability of SARS-CoV-2 in different environmental conditions. **The Lancet Microbe**, v. 1, n. 1, p. e10, 2020.

CHINCHILLAS-CHINCHILLAS, M.J. *et al.* Synthesis of Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Polyacrylonitrile/Styrene Composite Nanofibers by Electrospinning and Their Mechanical Properties Evaluation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, p. 659–669, 2019.

CRUZ, Sandra A. *et al.* Polímeros reciclados para contato com alimentos. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 340–345, 2011.

CRUZ, S.A. *et al.* Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 340–345, 2011.

CRUZ, S.A. *et al.* Um olhar tecnológico sobre pet, sua reciclagem e o processo bottle-to-bottle. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 340–345, 2011.

DAMM, C.; MÜNSTEDT, H.; RÖSCH, A. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, n. 1, p. 61–66, 2008.

DE CASTRO, P. **Estudo do impacto da viscosidade intrínseca do PET reciclado pós consumo em embalagens cosméticas**. 2015. 1–66 f. Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2015.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2008.

DELGADO, K. *et al.* Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent. **Letters in Applied Microbiology**, v. 53, n. 1, p. 50–54, 2011.

- DOS SANTOS PEREIRA, Ana Paula *et al.* Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. **Materials Research**, v. 20, p. 411–420, 2017.
- ESPÍRITO SANTO, C. *et al.* Bacterial Killing by Dry Metallic Copper Surfaces. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, n. 3, p. 794–802, 2011.
- EZEAH, C.; FAZAKERLEY, J. A.; ROBERTS, C. L. Emerging trends in informal sector recycling in developing and transition countries. **Waste Management**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 2509–2519, 2013.
- GILL, Pooria; MOGHADAM, Tahereh Tohidi; RANJBAR, Bijan. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. **Journal of Biomolecular Techniques**, v. 21, n. 4, p. 167–193, 2010.
- GONTIJO, F. E. K.; DIAS, A. M. P.; WERNER, J. a Logística Reversa De Ciclo Fechado Para Embalagens Pet. **VI Congresso Nacional de excelência em Gestão, Energia, Inovação, Tecnologia e Complexidade para a Gestão Sustentável**. Rio de Janeiro, p. 1–16, 2010.
- GORDON, R.E. Electron Microscopy: A Brief History and Review of Current Clinical Application. **Histopathology. Methods in Molecular Biology** v. 1180. New York: Humana Press, 2014. p. 119–135.
- GRASS, G.; RENSING, C.; SOLIOZ, M. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, n. 5, p. 1541–1547, 2011.
- GUERRA, M. A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de PET com partículas metálicas com atividade antimicrobiana**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, 2015.
- HANSEN, E.; NILSSON, N.; VIUM, K. S. R. **Hazardous substances in plastics. Survey of chemical substances in consumer products No. 132**. Copenhagen: The Danish Environmental Protection Agency, 2014.
- INGLE, A. P.; DURAN, N.; RAI, M. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: A review. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 98, n. 3, p. 1001–1009, 2014.
- ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 21702: 2019: Measurement of antiviral activity on plastics and other non-porous surfaces**. Geneva: ISO, 2019.
- JONES, A. Choosing antimicrobial additives for plastics. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 11, n. 4, p. 26–28, 2009.
- JONES, A. Killer Plastics: Antimicrobial Additives for Polymers. **Plastics Engineering**, v. 64, n. 8, p. 34–40, 2008.
- KAMPF, G. Potential role of inanimate surfaces for the spread of coronaviruses and their inactivation with disinfectant agents. **Infection Prevention in Practice**, v. 2, n. 2, p. 100044, 2020.
- KANUGA, Karnav. Degradation of polyester film exposed to accelerated indoor damp heat

aging. **Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, p. 96–100, 2011.

KAWANO, Y. Espectroscopia fotoacústica no infravermelho. *In*: CANEVAROLO, S. V (org.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. 3ra. ed. São Paulo: Artliber, 2017. p. 427–433.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019.

KHEZERLOU, A. *et al.* Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viruses. **Microbial Pathogenesis**, v. 123, p. 505–526, 2018.

LEMIRE, J.A.; HARRISON, J.J.; TURNER, R.J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. **Nature Reviews Microbiology**, v. 11, n. 6, p. 371–384, 2013.

LISBOA, M.B.; FURTADO, H.C.; OLIVEIRA, W.P. Análise de falha em isolador polimérico. **Matéria (Rio J)**, v. 16, n. 4, p. 811–818, 2011.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1ra. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. *In*: CANEVAROLO, S. V (org.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. 3ra. ed. São Paulo: Artliber, 2017.

MACHRY, Karine. **Modificação de filtros de ar condicionado com nanopartículas de cobre com efeito biocida para ambientes indoor rooms**. 2020. 1–108 f. - Universidade Federal de São Carlos, 2020.

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 68–75, 1998.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 1999.

MARÇON, A. **Em 2020, o PET mostrou sua força e flexibilidade – ABIPET**. São Paulo, 2021.

MATOS, T. F. L. **Avaliação da viabilidade de reintegração dos resíduos de PET pós-consumo ao meio produtivo**. Escola de Engenharia de São Carlos, 2009.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica - Termogravimetria. *In*: CANEVAROLO, S. V (org.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. 3ra. ed. São Paulo: Artliber, p. 209–229, 2017.

MATTEI, S.; COZZARINI, L.; BEDON, C. Experimental and Numerical Peeling Investigation on Aged Multi-Layer Anti-Shatter Safety Films (ASFs) for Structural Glass Retrofit. **Symmetry**, v. 14, n. 162, p. 1–23, 2022.

MCLAUCHLIN, Andrew R.; GHITA, Oana R. Studies on the thermal and mechanical behavior

- of PLA-PET blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 43, p. 1–11, 2016.
- MUÑOZ-BONILLA, A.; CERRADA, M. L.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Introduction to Antimicrobial Polymeric Materials. *In: Polymeric materials with antimicrobial activity: from synthesis to applications*. Cambridge: RSC Publishing, p. 1–21, 2013.
- OMS, Organização Mundial de Saúde. **Painel Coronavirus (covid-19) da OMS**. Genebra, 2021.
- OSSWALD, TA; HERNÁNDEZ, JP. **Polymer Processing: modeling and simulation**. 1ra. ed. Munich: Hanser Gardner Publications, 2009. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.3139/9783446412866>.
- PALZA, H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 1, p. 2099–2116, 2015.
- PALZA, H. *et al.* Polypropylene in the melt state as a medium for in situ synthesis of copper nanoparticles. **AIChE Journal**, v. 60, n. 10, p. 3406–3411, 2014.
- PASTORINO, B. *et al.* Prolonged Infectivity of SARS-CoV-2 in Fomites. **Emerging Infectious Diseases**, v. 26, n. 9, p. 2256–2257, 2020.
- PELISSER, F. **Avaliação do desempenho de concreto reforçado com fibras de polietileno tereftalato (PET)**. 2002. 1–112 f. - Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- PEREIRA, Bruno Santos; BARBOSA, Renata; ALVES, Tatianny Soares. Avaliação da morfologia e propriedades mecânicas de compósitos laminados a base de epóxi, cortiça e microesferas de vidro. **Matéria (Rio J)**, v. 24, n. 3, 2019.
- PRADO, V. J.; VIDAL, R. A.; DURÁN, C. T. Aplicación de la capacidad bactericida del cobre en la práctica médica. **Revista médica de Chile**, v. 140, n. 10, p. 1325–1332, 2012.
- RC SCIENTIFIC AND POLICY REPORTS. **Fibre Labelling Polytrimethylene Terephthalate—PTT-DuPont**. Luxembourg, 2013.
- RIBEIRO, V. F. **Desenvolvimento de compósitos antimicrobianos a base de SEBS/PP aditivados com partículas de cobre**. 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, v. 19, n. 2, p. 121–132, 2009.
- SCHEIRS, J.; LONG, T. E. **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- SCHIO, A. L. *et al.* Trends in the Antiviral Chemical Activity of Material Surfaces Associated With the SARS-CoV-2 Outbreak. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 3, p. 1–6, 2021.
- SKOOG, D. A *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. Editora Thomson, 2006.
- SKOOG, D; HOLLER, F; CROUNCH, S. **Principios de análisis instrumental**, 2007.
- SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química**

Nova, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

SPORTELLI, M. C. *et al.* Can Nanotechnology and Materials Science Help the Fight against SARS-CoV-2?. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 802, 2020.

SUBRAMANIAN, M. n. **Plastics Additives and Testing**. Salem: Scrivener Publishing LLC, 2013.

SUMAN, R. *et al.* Sustainability of Coronavirus on Different Surfaces. **Journal of Clinical and Experimental Hepatology**, v. 10, n. 4, p. 386–390, 2020.

SVINTERIKOS, E.; ZUBURTIKUDIS, I. Carbon nanofibers from renewable bioresources (lignin) and a recycled commodity polymer [poly(ethylene terephthalate)]. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 37, p. 1–12, 2016.

TAMAYO, L. *et al.* Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. **Materials Science and Engineering C**, v. 69, p. 1391–1409, 2016.

THOKALA, N. *et al.* Characterisation of polyamide 11/copper antimicrobial composites for medical device applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 78, p. 1179–1186, 2017.

VAN DOREMALEN, N. *et al.* Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1. **New England Journal of Medicine**, v. 382, n. 16, p. 1564–1567, 2020.

VASICKOVA, P. *et al.* Issues concerning survival of viruses on surfaces. **Food and Environmental Virology**, v. 2, n. 1, p. 24–34, 2010.

VIALLI, A. A estreia do PET verde. **REVISTA EXAME**, 2012.

VINCENT, M; HARTEMANN, P.; DEUTSCH, M. E. Antimicrobial applications of copper. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 219, n. 7, p. 585–591, 2016.

WELLEN, R.M.R.; CANEDO, E.L. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. **Polymer Testing**, v. 40, p. 33–38, 2014.