

UNIVERSIDADE COMUNITÁRIA DA REGIÃO DE CHAPECÓ
(UNOCHAPECÓ)
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão da Inovação

RAFAELA GALLI

DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE, ETILENO ACETATO DE VINILA E NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINCO

Chapecó – SC, 2019.

Rafaela Galli

DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE, ETILENO ACETATO DE VINILA E NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINCO

Dissertação apresentada à Unochapecó como
parte dos requisitos para a obtenção do grau de
mestre em Tecnologia e Gestão da Inovação.
Orientador: Dr. Luciano Luiz Silva
Co-orientador: Dr. Márcio Antônio Fiori

Chapecó – SC, Jul. 2019.



DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE, ETILENO ACETATO DE VINILA E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

RAFAELA GALLI

Essa dissertação foi julgada adequada para obtenção do grau de **Mestre em Tecnologia e Gestão da Inovação**, sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Luciano Luiz Silva, Dr. em Química
Orientador

Prof. Márcio Antônio Fiori, Dr. em Engenharia Química
Co-orientador

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Micheli Zanetti, Dr.^a em Engenharia Química

Prof. Jair Fiori Junior, Dr. em Engenharia Química

Prof. Dr. Luciano Luiz Silva
Orientador

Prof. Dr. Luciano Luiz Silva

Coordenador do Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Tecnologia e Gestão da Inovação

Catálogo elaborado por Roseli A. Teixeira CRB 14/631

Galli, Rafaela
G168d Desenvolvimento de blendas de polietileno de baixa densidade, etileno acetato de vinila e nanopartículas de óxido de zinco / Rafaela Galli; Dr. Luciano Luiz Silva (orientador). – Chapecó, SC, 2019.
64 f.: il. ; 30 cm.

Dissertação (Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão da Inovação.)
– Universidade Comunitária da Região de Chapecó,
2019.
Inclui bibliografias

1. Polietileno de baixa densidade. 2. Copolímero etileno acetato de vinila, 3. Nanopartículas de óxido de zinco. I. Título.
II. Silva, Luciano Luiz.

CDD 23 – 641.612

RESUMO

A necessidade de elaboração de novos materiais antimicrobianos é crescente em diversos setores. Para suprir uma demanda cada vez mais exigente, a exemplo de materiais utilizados para formação de dispositivos médicos, tais como, cateteres ou ainda relacionadas à segurança alimentar como mangueiras empregadas na condução de lácteos, o desenvolvimento de materiais e blendas dotadas de capacidade antimicrobiana é muito importante. Este estudo teve por objetivo desenvolver blendas poliméricas constituídas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e etileno acetato de vinila (EVA) aditivadas com nanopartículas de óxido de zinco (NPsZnO), e caracterizar as mesmas quanto as propriedades mecânicas, morfológicas e microbiológicas. Foi desenvolvido um planejamento experimental para determinar as composições a serem avaliadas mantendo-se uma quantidade fixa de PEBD e variadas proporções de EVA e NPsZnO. Foi realizada a mistura e homogeneização das amostras por meio da extrusão, e posteriormente a injeção de corpos de prova de acordo com o requerido para ensaios mecânicos de tração. Os ensaios de tração comprovaram a redução no módulo de elasticidade da blenda com a presença de EVA e NPsZnO, com perdas relativamente baixas na resistência mecânica. As micrografias (MEV) realizadas demonstraram que há aglomerados do aditivo na blenda, e as análises térmicas por DSC demonstram que a blenda diminuiu seu grau de cristalinidade com a presença do EVA. As análises microbiológicas de difusão em meio sólido permitiram concluir que o aditivo não difunde para o meio, e as análises por curva de morte comprovaram a propriedade antimicrobiana da blenda aditivada para ambos os percentuais testados de NPsZnO.

Palavras-chave: Polietileno de baixa densidade, Copolímero etileno acetato de vinila, Nanopartículas de óxido de zinco.

ABSTRACT

The need for the development of new antimicrobial materials is increasing in several sectors. To meet a market demand, such as materials used for forming medical devices such as catheters or still related to food safety such as hoses used in dairy conduction, developing materials and blends with antimicrobial capacity is very important. The objective of this study was to develop polymer blends composed of low density polyethylene (LDPE) and ethylene vinyl acetate (EVA), added with zinc oxide nanoparticles (NPsZnO), and characterize them as regards mechanical, morphological and microbiological properties. An experimental design was developed to determine the compositions to be evaluated by maintaining a fixed amount of LDPE and varying proportions of EVA and NPsZnO. The samples were mixed and homogenized by means of extrusion, and then the injection of test samples as required for mechanical tensile tests. The tensile tests showed a reduction in the modulus of elasticity of the blends with the presence of EVA and NPsZnO, with relatively low losses in mechanical resistance. The micrographs (SEM) performed showed that there are agglomerates of the additive in the blends, and the thermal analyzes by DSC show that the blends may have decreased their degree of crystallinity with EVA. The microbiological analyzes of disk diffusion allowed to conclude that the additive does not diffuse to the medium, and death curve analyzes confirmed the antimicrobial property of the additive blend for both NPsZnO tested percentages.

Key words: Low density polyethylene, Copolymer ethylene vinyl acetate, Nanoparticles of zinc oxide.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	POLÍMEROS	17
3.2	POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE	18
3.3	COPOLÍMERO ETILENO ACETATO DE VINILA	19
3.4	BLENDAS POLIMÉRICAS	20
3.5	ADITIVOS ANTIMICROBIANOS	21
3.6	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO	22
3.7	BIOFILMES	24
3.8	APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DOS MATERIAIS ANTIMICROBIANOS	26
4.	MATERIAIS E PROCEDIMENTOS	28
4.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	29
4.2	MISTURA E HOMOGENEIZAÇÃO	29
4.2.1	Síntese das nanopartículas de óxido de zinco	29
4.2.2	Mistura e homogeneização	30
4.3	INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	31
4.4	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	32
4.4.1	Ensaio mecânico de tração	32
4.5	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MORFOLÓGICA	33
4.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG)	33
4.5.2	Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS)	34
4.5.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	34
4.6	CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA	34
4.6.1	Difusão em meio sólido	34
4.6.2	Curva de morte	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA BLENDA	37
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS)	42

5.2.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	48
5.3	CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA	52
5.3.1	Difusão em meio sólido	52
5.3.2	Curva de morte	54
6.	CONCLUSÃO	57
7.	REFERÊNCIAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação de biofilme de <i>Staphylococcus aureus</i> ligado à superfície de um cateter	24
Figura 2 - Fluxograma organizacional do estudo	28
Figura 3 - Representação de uma extrusora monorosca	30
Figura 4 - Corpo de prova para ensaio mecânico de tração de acordo com a ASTM D638	31
Figura 5 - Máquina universal de ensaios mecânicos SHIMADU AG-PLUS preparada para o ensaio de tração.....	32
Figura 6 - Diagrama tensão versus deformação obtido para amostras contendo 15% de EVA em PEBD, PEBD, EVA e PEBD contendo 15% de EVA e diferentes percentuais de NPsZnO.....	37
Figura 7 - Módulo de elasticidade e respectivos desvios padrões.....	39
Figura 8 - Matriz de efeitos estimados para o módulo de elasticidade	40
Figura 9 - Resistência máxima correlacionada com as composições	41
Figura 10 - Matriz de efeitos estimados avaliando a resistência máxima.....	42
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a blenda PEBD/15%EVA (a) com ampliação de 50 vezes (b) com ampliação de 200 vezes e (c) com ampliação de 3200 vezes	43
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a blenda PEBD/15%EVA/2%NPsZnO (a) com ampliação de 50 vezes (b) com ampliação de 200 vezes, (c) com ampliação de 400 vezes e (d) com ampliação de 1600 vezes	44
Figura 13 – Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio X – EDS para a blenda PEBD/EVA/2%NPsZnO.....	45
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a blenda PEBD/15%EVA/4%NPsZnO (a) com ampliação de 800 vezes (b) com ampliação de 12000 vezes e (c) com ampliação de 40000 vezes	46
Figura 15 - Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio X – EDS para a blenda PEBD/EVA/2%NPsZnO.....	47
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a blenda PEBD/EVA/4%NPsZnO (a) com ampliação de 200 vezes (b) com ampliação de 5000 vezes e (c) com ampliação de 40000 vezes	47

Figura 17 – Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) - Segundo aquecimento.....	49
Figura 18 - Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) - Resfriamento.....	50
Figura 19 - Difusão das NPsZnO frente às bactérias (a) Escherichia coli e (b) Staphylococcus aureus	52
Figura 20 - Análise de difusão em meio sólido para uma das composições da blenda frente às bactérias Staphylococcus aureus e Escherichia coli	53
Figura 21 - Curva de morte para a bactéria S. aureus para diferentes percentuais de NPsZnO.....	54
Figura 22 - Curva de morte para a bactéria E.coli para diferentes percentuais de NPsZnO	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades típicas do PEBD (LD5010FC - Braskem)	18
Tabela 2 - Tabela das propriedades típicas do EVA (3019PE- Braskem)	20
Tabela 3 - Planejamento experimental para definição das composições da blenda	29
Tabela 4 – Valor médio do módulo de elasticidade para cada composição ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$) ...	38
Tabela 5 - Valor médio de tensão máxima para cada composição (MPa)	40

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BHI	<i>Brain Heart Infusion</i>
CLSI	<i>Clinical and Laboratory Standards Institute</i>
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EDS	Energia dispersiva de raio X
EVA	Etileno acetato de vinila
MEV/FEG	Microscopia eletrônica de varredura
NPsZnO	Nanopartículas de óxido de zinco
PEBD	Polietileno de baixa densidade
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área superficial da amostra	[cm ²]
C	Contagem de colônias	[UFC.cm ⁻²]
D	Fator de diluição	[adimensional]
N	Número de células viáveis por cm ²	[UFC.cm ⁻²]
V	Volume	[mL]
<i>T_m</i>	Temperatura de fusão	[°C]
<i>T_c</i>	Temperatura de cristalização	[°C]

1. INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral que a classe de materiais poliméricos vem ganhando notoriedade em diversos segmentos, a ampla gama de produtos produzidos a partir de polímeros vem a contribuir com o desenvolvimento da sociedade, em especial, os mesmos tem se destacado no setor alimentício e biomédico.

Dentre os atributos que torna esta classe de materiais atrativa destaca-se a sua versatilidade, que possibilita adequar os mesmos as necessidades pretendidas através do desenvolvimento de novos materiais, com a formação de blendas ou ainda aditivação, com componentes que conferem novas propriedades. Dentre os aditivos, destaca-se os antimicrobianos, que possuem propriedades ativas especiais, como antibacteriana e antifúngica (TORTORA; FUNKE; CASE, (2012); KIRSCHNER et al., 2017).

A propriedade antibacteriana é exigida para materiais em contato com alimentos e dispositivos médico-hospitalares, nestes dispositivos a presença de bactérias é extremamente prejudicial, e pode evoluir e tornar-se ainda mais complexa com a formação de biofilmes bacterianos.

A formação de biofilmes bacterianos é uma das grandes preocupações registrada em diversos setores produtivos. Os biofilmes causam grandes complicações ao se formarem, por exemplo, em torno de dispositivos tais como cateteres e próteses, ou ainda em componentes em contato com alimentos (AMARAL, 2004; TRAUTNER; HULL; DAROUICHE, 2005; SHENDEROVICH et al., 2015).

O que agrava ainda mais a situação é que os biofilmes bacterianos têm se tornado cada vez mais resistentes aos antibióticos, isso se deve em grande parte ao uso não controlado destes medicamentos e a mutação que as bactérias sofrem para se adaptar e sobreviver, dificultando o seu combate (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010).

Dentre os aditivos antimicrobianos, destaca-se as nanopartículas de óxido de zinco (NPsZnO) pela sua comprovada ação antimicrobiana, baixo custo e por serem consideradas seguras e estáveis para seres humanos e animais (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012; CHATURVEDI et al., 2016).

Além da propriedade antimicrobiana, outra característica muito desejável, para algumas aplicações é um baixo módulo de elasticidade, que confere flexibilidade ao material. Devido às suas propriedades e características, optou-se por adicionar o EVA a matriz de PEBD, com isso, reduzir o módulo de elasticidade da mistura (LITHERLAND; SCHIOTZ, 2007; PÉREZ-ZÁRATE et al., 2015).

Buscando obter uma blenda polimérica de potencial aplicação, este estudo propõe desenvolver e avaliar as propriedades de blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e etileno acetato de vinila (EVA) aditivadas com NPsZnO. As blendas em questão serão analisadas quanto as propriedades mecânicas, morfológicas e microbiológicas, buscando avaliar sua potencial aplicação.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar novas blendas poliméricas de PEBD/EVA aditivadas com NPsZnO.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar as blendas poliméricas de PEBD/EVA aditivadas com NPsZnO de acordo com suas propriedades mecânicas através do ensaio de tração;

Caracterizar as blendas poliméricas de PEBD/EVA aditivadas com NPsZnO de acordo com suas propriedades morfológicas e térmicas pelas técnicas de EDS, MEV e DSC;

Avaliar as blendas poliméricas de PEBD/EVA aditivadas com NPsZnO frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* por meio do teste de difusão em meio sólido e curva de morte;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

Os materiais poliméricos geram interesse por diversos motivos, como a facilidade de fabricação e moldagem (podendo obter formas variadas como maciços, filmes e fios), custo razoável, e principalmente sua versatilidade, que possibilita, por exemplo, a mistura de diferentes polímeros originando um material de propriedades únicas, que podem ser adequadas para diversas aplicações (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Em geral, os polímeros podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos e são caracterizados essencialmente por seu tamanho, estrutura e interações moleculares (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

As propriedades dos polímeros estão diretamente relacionadas a sua estrutura e ao grau de ramificações que possuem, estas podem ser longas ou curtas e de espaçamento variável dependendo do processo de polimerização, desta forma, pode haver polímeros de mesma fórmula estrutural, que dependendo de suas ramificações apresentam propriedades distintas tais como densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Em relação a estrutura polimérica, se as moléculas lineares com mesmo tipo de configuração conseguem se organizar umas às outras o material consegue se cristalizar até determinado grau, quanto maior este grau de cristalização maior a sua interação. Os polímeros que não se cristalizam, por sua vez, são denominados amorfos, e os polímeros que possuem zonas cristalinas e amorfas são chamados de semicristalinos. A maneira como regiões cristalinas e amorfas se arranjam no espaço constitui um importante aspecto da morfologia do material (AKCELRUD, 2007).

Outro fator importante em relação as propriedades dos polímeros, são as ramificações. Ramificações longas diminuem a densidade e facilitam o processamento, as ramificações mais curtas causam um aumento na cristalinidade e resistência a tração, porém tornam o processamento mais difícil (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003; AKCELRUD, 2007).

A estabilidade térmica, por sua vez, expressa a resistência térmica do material a dada temperatura, podendo estabelecer a qual temperatura iniciam mudanças na estrutura polimérica, esta estabilidade dos polímeros está diretamente relacionada a flexibilidade da cadeia. A medida em que ocorre um aumento de temperatura no sistema, as moléculas

ganham energia e passam a se movimentar, até adquirir energia suficiente para romper ligações, deslizando umas sobre as outras, as cadeias mais rígidas, exigirão maior temperatura para que este processo ocorra. A degradação térmica, por fim, acontece quando ocorre o rompimento de ligações interatômicas causadas por um nível maior de vibração (AKCELRUD, 2007).

3.2 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE - PEBD

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero semicristalino (grau de cristalinidade entre 50 % e 60 %), sua temperatura de fusão é entre 110 °C e 115 °C. Este polímero possui propriedades diferenciadas em relação aos demais polímeros, tais como: alta resistência ao impacto, boa processabilidade, estabilidade térmica e propriedades elétricas (COUTINHO, MELLO E SANTA MARIA, 2003; PISTOR; CHIESA; ZATTERA, 2010; ZENG, 2016). Na Tabela 1 podem ser vistas as propriedades típicas do polietileno de baixa densidade.

Tabela 1- Propriedades típicas do PEBD (LD5010FC - Braskem)

	Densidade	Temperatura de Fusão	Temperatura de Amolecimento	Tensão de Ruptura	Alongamento na Ruptura
Método	D 792	D 3417/D 3418	D 1525	D 638	D 638
Unidade	g/cm ³	°C	°C	Mpa	%
PEBD (LD5010FC)	0,92	113	90	11	800

Fonte: Adaptado de BRASKEM, 2019.

Dentre suas principais aplicações, este polímero é empregado na fabricação de embalagens industriais e agrícolas, embalagens alimentícias (tanto para alimentos sólidos quanto líquidos), brinquedos, produtos de utilidade doméstica e dispositivos hospitalares (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

Na área médico-hospitalar o PEBD pode ser utilizado sem aditivação, aditivado ou com revestimentos sendo utilizado na fabricação de cateteres, próteses e instrumentos em geral, entre outras razões, por apresentar mais ramificações em relação aos polietilenos de alta densidade e conseqüentemente maior resiliência, ser um material atóxico, e versátil (PISTOR; CHIESA; ZATTERA, 2010; ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012; ZENG, 2016).

Zheng et al. (2016) realizaram estudo em cateteres de polietileno de baixa densidade buscando avaliar a ação de um revestimento a ser aplicado em um cateter venoso central, com este estudo buscavam a minimização de incidência de trombose em pacientes que fazem uso do dispositivo. Foi analisado um revestimento de heparina e nanopartículas de prata em filmes de PEBD, o mesmo apresentou ação anticoagulante e antibacteriana frente às bactérias *Bacillus cereus* e *Escherichia coli*, podendo o mesmo significar uma alternativa na minimização da incidência de trombose e infecções relacionadas ao uso do dispositivo.

Thomé et al. (2012) avaliaram a eficácia da agregação de triclosan, em diferentes percentuais, como aditivo antimicrobiano em cateteres de polietileno de baixa densidade. Foi avaliado em termos de incrustação, formação de biofilme e eficiência no combate ao crescimento bacteriano quando em contato com urina artificial. Os autores concluíram que o aditivo conferiu ao cateter eficiência no combate aos microrganismos, e não ocasionou efeitos significativos no DNA celular.

3.3 COPOLÍMERO ETILENO ACETATO DE VINILA

O copolímero etileno acetato de vinila (EVA) é constituído do encadeamento de sequências aleatórias de polietileno e acetato de vinila, o mesmo apresenta comportamento de elastômero, com suas propriedades dependentes da massa molecular e teor de acetato de vinila em sua composição (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Enquanto o polietileno é um polímero semicristalino com lamelas de cristais e domínios amorfos, a incorporação de acetato de vinila (geralmente com percentual entre 9% e 40%) induz a diferenças na estrutura cristalina, aumentando a flexibilidade e modificando as características termoplásticas do material (ALMEIDA, 2012).

Dentre as características que tornam o EVA competitivo em comparação à outros termoplásticos e algumas borrachas, destaca-se a sua flexibilidade, resistência o impacto, resistência química e capacidade de vedação (LIANG, 2018).

Devido às suas propriedades, o EVA é empregado no segmento de calçados, em compostos expansíveis e reticulados, na produção de filmes para embalagens de alimentos (monocamadas e multicamadas), filmes flexíveis, fios, cabos, produtos moldados por sopro, extrudados ou injetados. Além disso, o material pode também ser combinado com outros para a formação de blendas, ou ainda, solubilizado por uma ampla gama de solventes, podendo ser empregado na elaboração de adesivos e vernizes

(RODOLFO JUNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006; LIANG, 2018). Na Tabela 2 são apresentadas as propriedades típicas do etileno acetato de vinila.

Tabela 2 - Tabela das propriedades típicas do EVA (3019PE- Braskem)

	Teor de Acetato de Vinila	Densidade	Ponto de Fusão	Temperatura de Amolecimento	Tensão de Ruptura	Alongamento na Ruptura
Método	-	D 1505/D 792	D 3418	D 1525	D 638	D 638
Unidade	%	g/cm ³	°C	°C	Mpa	%
EVA (3019PE)	19	0,94	86	60	-	-

Fonte: Adaptado de BRASKEM, 2019.

Almeida (2012) afirma que alguns polímeros têm sido analisados para aplicações farmacêuticas, porém a maioria deles exige um plastificante para melhorar a elasticidade, o que gera restrições relacionadas à miscibilidade do polímero e interações com fármaco e polímero. O EVA, entretanto, não requer um plastificante para obter extrudados de boa qualidade, e o desenvolvimento de filmes de EVA dopado de fármacos com liberação controlada tem se desenvolvido e é promissor.

3.4 BLENIDAS POLIMÉRICAS

A elaboração de blendas é uma alternativa na obtenção de materiais diferenciados sem a necessidade de criação de novos métodos de polimerização, portanto, torna-se um processo mais econômico e rápido. Com o desenvolvimento de blendas, busca-se, por exemplo: aumento na resistência ao impacto, aumento da rigidez, redução da inflamabilidade, melhoria nas condições de processamento, além disso, em algumas aplicações pode ser desejado minimizar os custos do produto final (RODOLFO JUNIOR; NUNES; ORMANJI, 2006).

As propriedades das blendas poliméricas dependem de alguns fatores tais como: natureza química do material, estado físico dos seus constituintes, tipo de processamento, proporções, aditivação, e interação entre os materiais, geralmente, a blenda apresenta propriedades intermediárias às dos polímeros utilizados em sua formação (LIANG, 2018).

Gad, Magida e El-Nahas (2010) estudaram o emprego de EVA e PEBD combinados à betume e o efeito da irradiação, para serem utilizadas em conjuntos de expansão de moldes de concreto (juntas de expansão), que operam evitando deslocamentos ou distorções entre estruturas de concreto adjacentes, contudo, a utilização destes materiais mostrou-se promissora para a aplicação.

Wattananawinrat, Threepopnatkul e Kulsetthanchalee (2014) estudaram as propriedades antimicrobianas de filmes de PEBD/EVA aditivados com óleos essenciais, incluindo óleo de folhas de cravo, óleo de manjeriço, e óleo de casca de canela. Em relação à blenda, foi registrada a imiscibilidade dos polímeros. Contudo, óleo de folhas de cravo mostrou melhor propriedade antibacteriana em comparação aos demais, e pode ser uma oportunidade na elaboração de embalagens em contato com alimentos, tais como tomates fatiados.

A junção do PEBD e EVA pode permitir a formação de uma blenda com potencial aplicação, unindo as características destes dois polímeros para aplicações mais específicas, tais como, o uso em mangueiras de ordenha ou cateteres que exigem flexibilidade. Além disso, ainda pode ser possível agregar a propriedade antimicrobiana, isso pode ser feito com a aditivação da blenda. (VEDOY, 2006; ALMEIDA, 2011).

3.5 ADITIVOS ANTIMICROBIANOS

Os aditivos são componentes que agregados aos materiais podem aperfeiçoar características desejáveis, tendo em vista a aplicação a qual se destinam, sendo os mais utilizados os aditivos antioxidantes, antifúngicos, fotocatalíticos e antibacterianos (RHIM; PARK; HA, 2013).

Os aditivos antibacterianos, em particular, são utilizados em dispositivos destinados ao combate de bactérias, permitindo agir em embalagens aumentando a vida útil de alimentos, interagir com sistemas biológicos, e são importantes no combate das infecções e formação de biofilmes bacterianos (WATTANANAWINRAT; THREEPOP NATKUL; KULSETTHANCHALEE, 2014; CAPELEZZO et al., 2018).

Os agentes de combate bacteriano podem ser classificados como bacteriostáticos, quando tem a capacidade de inibir o crescimento de microrganismos, ou bactericidas, quando atuam destruindo os mesmos, a ação dos mesmos depende da aplicação a qual se destinam (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010; SILVA, 2015).

A classificação das bactérias geralmente é feita em dois grandes grupos: gram-positivos ou gram-negativos. As bactérias gram-positivas se diferenciam por possuírem uma espessa camada de peptídeoglicanos, enquanto as gram-negativas, são envoltas por uma fina camada de membrana (DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

A maior parte dos trabalhos voltados à avaliação da atividade antimicrobiana, utiliza para as análises uma bactéria gram-positiva e uma gram-negativa, geralmente optando pela utilização de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010).

As bactérias do gênero *Staphylococcus aureus* classificam-se como gram-positivas, e são frequentemente encontradas na pele e fossas nasais de pessoas saudáveis. Apesar de pertencer a flora natural do ser humano, este tipo de bactéria pode causar desde espinhas e furúnculos até infecções mais graves tais como pneumonia e meningite (SANTOS et al., 2007).

As bactérias do gênero *Escherichia coli* são classificadas como gram-negativas, estas geralmente são encontradas na microbiota intestinal de seres humanos e animais, além de estarem presentes em grande parte dos alimentos de origem vegetal e/ou animal que não tenham sido processados. Esta bactéria, pode causar infecções do trato urinário e graves doenças de origem alimentar (TORTORA; FUNKE; CASE, 2012; SILVA, 2015).

Ao se tratar de aditivos antimicrobianos, os aditivos à base de zinco, ouro e prata vêm sendo muito estudados, porém, apesar de resultados que comprovem sua eficácia, o emprego de ouro e prata é restrito pelo seu elevado custo e toxicidade, mesmo em baixas concentrações, podendo os mesmos ser prejudiciais aos seres humanos (COOPER, POLLINI; PALADINI, 2016; CAPELEZZO et al., 2018).

O zinco, entretanto, tem gerado interesse ao se tratar de aditivos antimicrobianos, pois possui propriedades atóxicas, e baixo custo, além de ser muito eficiente como agente antibacteriano (DASTJERDI; MONTAZER, 2010; SANTOS et al., 2014).

3.6 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

As pesquisas envolvendo materiais antimicrobianos estão se desenvolvendo muito nos últimos anos, em especial as que tratam de nanopartículas. Compósitos poliméricos dopados com nanopartículas metálicas, particularmente com óxidos metálicos, tem ganhado muita visibilidade (YALCINKAYA e LUBASOVA, 2016).

Neste cenário, as nanopartículas de óxido de zinco (NPsZnO) ganham destaque pela notória propriedade antibacteriana e toxicidade seletiva para bactérias, exercendo efeito mínimo sobre células humanas, e sendo eficazes para bactérias gram-positivas e gram-negativas. As NPsZnO pertencem a um grupo de agentes antimicrobianos inorgânicos que diferenciam-se vantajosamente, se comparados a outros agentes antimicrobianos orgânicos, por sua atividade antibacteriana e resistência térmica, podendo passar por processos como os empregados na transformação de polímeros (CHATURVEDI et al., 2016; PORTO et al., 2018).

No organismo humano, o zinco é um oligoelemento vital, e realiza uma variedade de funções em relação ao sistema imune, divisão celular, fertilidade, manutenção e crescimento corporal. Além de suas propriedades antibacterianas, as nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) são amplamente utilizadas em diversas áreas, a exemplo disso seu uso na indústria alimentícia na formação de embalagens, utilização em tecidos e cosméticos, sensores, células solares, entre outras aplicações (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

Mesmo ainda havendo controvérsias sobre os mecanismos de ação antimicrobiana das NPsZnO, Dizaj et al. (2014) destaca como possíveis mecanismos de ação a liberação de íons de zinco (Zn^{2+}), a geração de espécies reativas de oxigênio e interação física com a parede celular dos microrganismos.

Liu et al. (2009) avaliaram as NPsZnO no combate a bactéria *Escherichia coli* objetivando solucionar ocorrências relacionadas a saúde alimentar, muito registradas em indústrias alimentícias que geram graves consequências aos consumidores. Os autores comprovaram a ação antibacteriana das NPsZnO frente a *E-coli*, e concluíram que as mesmas apresentam grande potencial podendo ser utilizadas em prol da segurança alimentar.

Kirschner et al. (2017) realizaram a incorporação de antimicrobianos em placas de poliamida buscando minimizar a ocorrência de contaminações na indústria alimentícia, para isso avaliaram o efeito de diferentes aditivos no material frente as bactérias *Salmonella typhimurium* e *Staphylococcus aureus*. Os resultados mostraram que micropartículas de vidro dopadas com zinco iônico apresentam melhor desempenho antibacteriano em comparação NPsZnO, de acordo com os autores, isso possivelmente ocorreu pela má homogeneização e formação de aglomerados de NPsZnO.

Capelezzo et al. (2018) na busca por alternativas de materiais para formação de embalagens biodegradáveis antimicrobianas voltadas a indústria alimentícia, avaliaram a

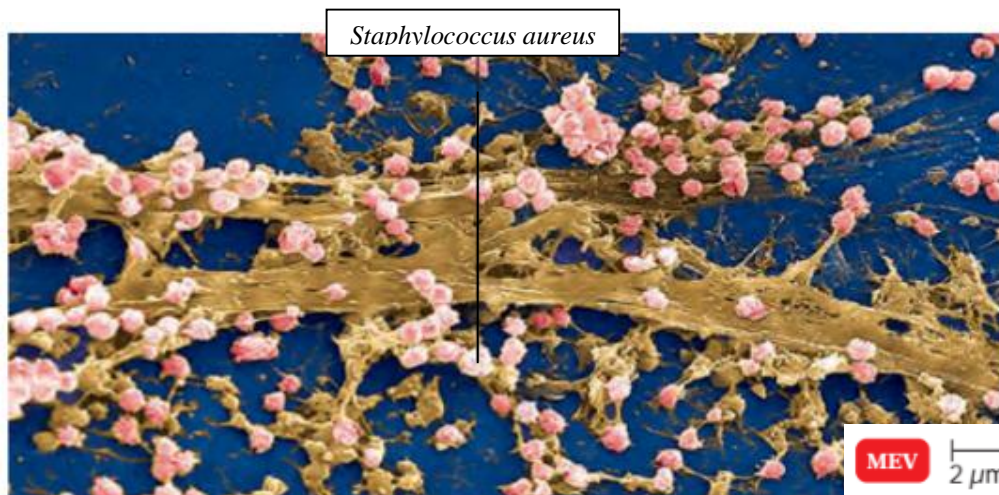
aditivação de filmes biodegradáveis de Ecoflex com nanopartículas de óxido de zinco e microcápsulas de vidro dopadas de zinco iônico. Os filmes foram avaliados frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Contudo, o estudo comprovou a atividade antimicrobiana dos filmes para ambos os aditivos e sem comprometer a biodegradabilidade dos mesmos.

3.7 BIOFILMES

Os microrganismos podem existir em forma de células separadas, que se movem independente, ou estar unidos uns aos outros e ancorados à uma superfície, apresentando um comportamento denominado biofilme, que nada mais é do que uma agregação de microrganismos (BELAS, 2014).

Os biofilmes podem gerar efeitos nocivos ao se desenvolverem em superfícies que entram em contato com alimentos e bebidas, ou ainda em dispositivos médicos tais como próteses, dispositivos implantáveis, incluindo válvulas cardíacas e cateteres. Na Figura 1 é mostrada a formação de biofilme em um cateter (TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Figura 1 - Formação de biofilme de *Staphylococcus aureus* ligado à superfície de um cateter



Fonte: Tortora, Funke e Case (2012).

No interior do biofilme os microrganismos são fisiologicamente distintos, estes ambientes fornecem proteção contra respostas imunes, agentes antibacterianos e antibióticos. Além disso, a identificação dos tipos de bactéria presentes no biofilme normalmente é complicada, dificultando o combate e exigindo medidas cautelosas (BELAS, 2014; PÉREZ-ZÁRATE et al., 2015; SABIR et al., 2017).

A estrutura na qual o biofilme se constitui, além de reduzir a sensibilidade dos microrganismos aos agentes de combate, ainda pode ser responsável por transmitir mutações em genes bacterianos podendo tornar algumas bactérias resistentes a antibióticos, tornando o organismo e os medicamentos incapazes de combater estes agentes (TRAUTNER; HULL; DAROUICHE, 2005; SHENDEROVICH et al., 2015).

Na busca por soluções, o uso de aditivos antimicrobianos pode ser uma alternativa no combate aos biofilmes bacterianos, tornando a superfície do material menos propícia à adesão e proliferação de microrganismos (TRAUTNER; HULL; DAROUICHE, 2005; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Aissat, Ahmed e Djebli (2016) desenvolveram estudo focado em um tratamento alternativo no combate a biofilmes com o uso de produtos naturais. O estudo investigou a utilização de mel em diferentes concentrações e uma combinação entre mel e própolis no combate à formação de biofilmes de *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Os produtos demonstraram boa eficácia no combate a biofilmes, sendo os mesmos eficazes no combate das bactérias testadas.

De maneira ampla, há uma preocupação relacionada ao combate de bactérias em diversos segmentos, o agravamento em comum que dificulta ainda mais esta ocorrência ocorre com a fixação de bactérias nos dispositivos e formação de biofilmes em superfícies, tais como mangueiras ou teteiras em contato com o leite, ou mesmo em dispositivos médicos tais como próteses ou cateteres (THOMÉ et al., 2012).

Para o combate de bactérias que formam biofilmes, o método deve atuar buscando impedir a adesão das mesmas na superfície, em caso de mangueiras e tubos, tanto na superfície interna quanto na externa. Contudo, o estudo de superfícies e aditivação de materiais é de muito interesse e vem se desenvolvendo (COOPER; POLLINI; PALADINI, 2016).

Yu et al. (2017) estudaram um revestimento superficial para cateter produzido a partir de peptídeos antimicrobianos, os mesmos têm se mostrado promissores por atuarem na inibição bacteriana de fungos e vírus. Foi utilizado no estudo, um cateter de Poliuretano, o qual foi revestido, e então submetido a análises em relação a diferentes bactérias, o cateter também foi testado in vivo, por fim, os testes realizados comprovaram a eficácia do revestimento, demonstrando o revestimento atividade antimicrobiana e antibiofilme. Além disso, o revestimento ainda apresentou boa biocompatibilidade com as células epiteliais da bexiga.

Cooper, Pollini e Paladini (2016) avaliaram o efeito da deposição fotoquímica de partículas de prata na superfície interna e externa de cateteres no combate à *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* e *Proteus mirabilis*, microrganismos comumente associados à infecções urinárias. Com os resultados obtidos, os autores concluíram que a prata se mostra um agente antimicrobiano em potencial, podendo auxiliar no combate às infecções urinárias associadas ao uso do cateter.

3.8 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DOS MATERIAIS ANTIMICROBIANOS

A demanda por novos materiais antimicrobianos é crescente em diversas áreas, estes materiais constituem uma classe muito importante para diversos segmentos, a exemplo do setor agroindustrial, alimentício e médico-hospitalar (RHIM; PARK; HA, 2013; AISSAT, AHMED e DJEBLI, 2016).

Na agroindústria, a necessidade de controle de bactérias e fungos é imprescindível, seja para o bem estar animal, ou mesmo para a segurança alimentar. Uma das necessidades relacionadas aos antimicrobianos neste setor se relaciona aos dispositivos utilizados na ordenha de leite, incluindo mangueiras e teteiras, que entram em contato direto com o leite, e com o animal, podendo transmitir bactérias dos tetos para o leite, e ainda, transmitindo de um animal para outro, culminando em graves problemas (AMARAL et al., 2004).

Um agravante no que se refere às mangueiras e teteiras utilizadas na ordenha, por exemplo, é que a desinfecção comumente realizada, não tem se mostrado suficiente para o combate de bactérias, principalmente aquelas que se agrupam, e se aderem às paredes dos dispositivos formando biofilmes (AMARAL et al., 2004).

Na área médica a ocorrência de infecções bacterianas é extremamente preocupante. No ambiente hospitalar muitas são as medidas para prevenção e combate bacteriano, porém por vezes, as medidas adotadas não são suficientes e pacientes que são infectados podem ter a sua saúde ainda mais comprometida, aumentando o tempo de internação, os custos e em casos mais graves culminando até na morte do paciente (TRAUTNER; HULL; DAROUICHE, 2005; ESMANHOTO et al., 2013).

A descoberta dos antibióticos orais revolucionou a forma de se tratar infecções, entretanto, o emprego indiscriminado destes medicamentos levou a uma manifestação de resistência antimicrobiana, tornando sua eficácia comprometida. A resistência aos antibióticos ocorre principalmente pela rápida multiplicação das bactérias e mutações que

ocorrem nas mesmas, sendo estas consideradas microrganismos de alta capacidade de adaptação a variados fatores, o que dificulta seu combate (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010).

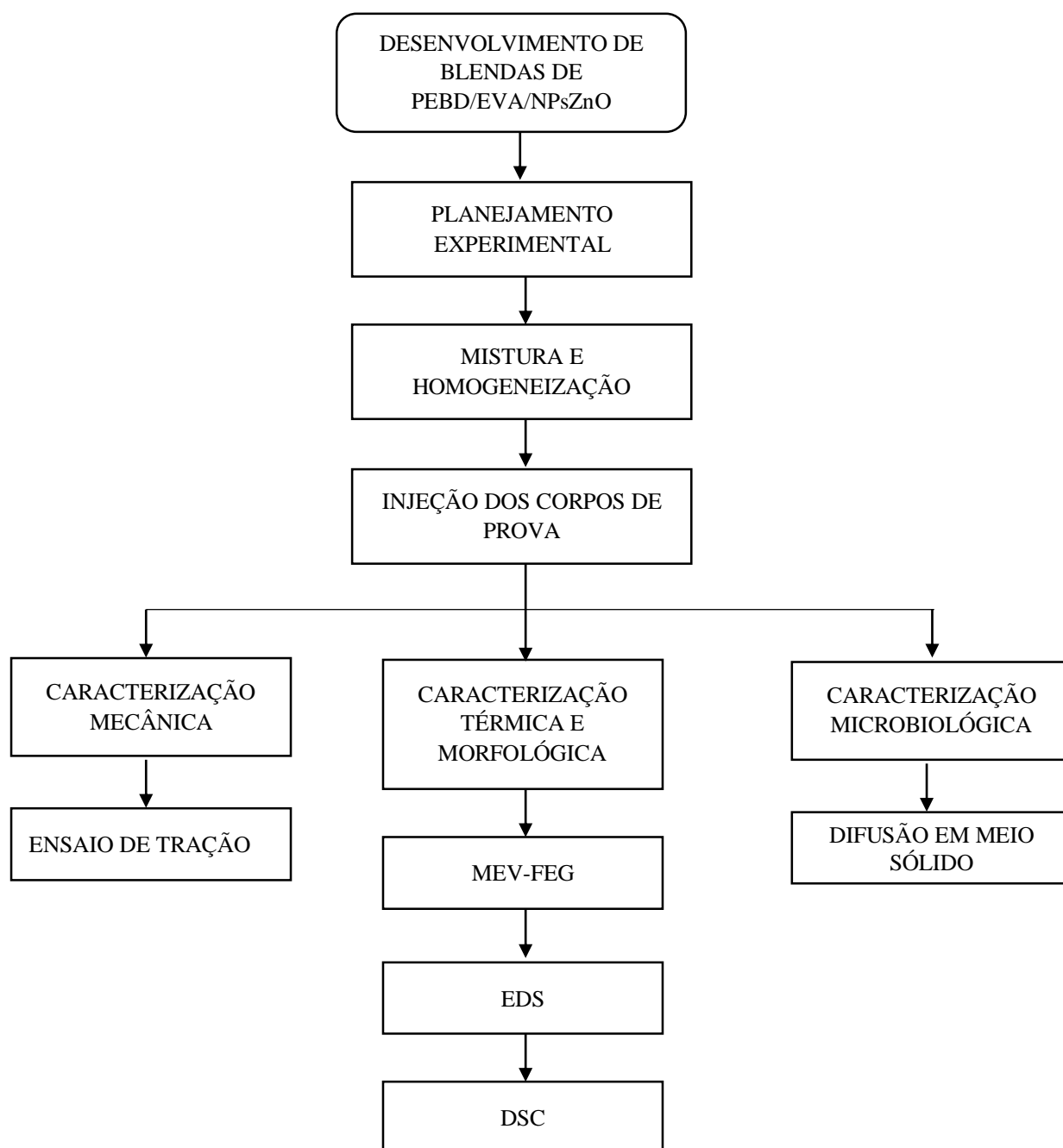
Uma das preocupações em relação a dispositivos hospitalares são os cateteres. Nos cateteres de curta duração, a pele é a principal fonte para colonização e infecção destes pois as bactérias que estão na pele do paciente migram pelo dispositivo, sendo que um agravamento desta ocorrência pode culminar com a formação de biofilmes. Em cateteres utilizados por longos períodos de tempo, a colonização no interior do cateter é maior do que a exterior ao dispositivo (ESMANHOTO et al., 2013; LITHERLAND, SCHIOTZ, 2007).

A elaboração de materiais com propriedades antibacterianas gera muito interesse, não apenas por favorecer o controle/combate às bactérias, mas por trazer maior segurança aos processos.

4. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

O polietileno de baixa densidade (LD5010FC) e o copolímero de etileno acetato de vinilia (3019PE, com teor de vinila de 19%) foram doados pela empresa Braskem. As nanopartículas de óxido de zinco (NPsZnO) foram sintetizadas na Universidade Comunitária da Região de Chapecó - Unochapecó pela técnica de co-precipitação (hidrotermal). A metodologia experimental deste estudo é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma organizacional do estudo



Fonte: Autoria própria, 2019.

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste estudo, foi proposto avaliar a influência de diferentes concentrações de EVA e NPsZnO, mantendo-se uma massa fixa, de 1 Kg de PEBD. Para uma boa otimização, foi realizado um planejamento experimental, Tabela 3.

A adição de NPsZnO na blenda PEBD/EVA constitui seu grande diferencial, e a compreensão das propriedades de diferentes blendas aditivadas é essencial para avaliar a sua viabilidade. Foi definida a proporção de EVA na blenda como sendo 0%, 15% e 8%, e para as NPsZnO 0%, 2% e 4% ambas as proporções em massa.

Tabela 3 - Planejamento experimental para definição das composições da blenda

AMOSTRA			NPsZnO	EVA	COMPOSIÇÃO
1	-1	-1	0	0	PEBD
2	-1	1	0	0,15	PEBD/EVA(15%)
3	-1	0	0	0,08	PEBD/EVA(8%)
4	1	-1	0,04	0	PEBD/NPsZnO(4%)
5	1	1	0,04	0,15	PEBD/EVA(15%)/NPsZnO(4%)
6	1	0	0,04	0,08	PEBD/EVA(8%)/NPsZnO(4%)
7	0	0	0,02	0,08	PEBD/EVA(8%)/NPsZnO(2%)
8	0	1	0,02	0,15	PEBD/EVA(15%)/NPsZnO(2%)
9	0	-1	0,02	0	PEBD/NPsZnO(2%)
10	-	-	0	1	EVA

Fonte: Autoria própria, 2019.

4.2 MISTURA E HOMOGENEIZAÇÃO

4.2.1 Síntese das nanopartículas de óxido de zinco

As nanopartículas de óxido de zinco (NPsZnO) foram preparadas na Unochapecó conforme a técnica de co-precipitação (hidrotermal) (CHENG et al., 2008; BOJESSEN et al., 2014).

Iniciando pelo preparo de 500 mL de uma solução 0,1 M de hidróxido de sódio, sob agitação mecânica e aquecimento de 80 °C foi adicionando 500 mL de uma solução de nitrato de zinco 0,1 M. Após adição foi deixado sob agitação por mais uma hora.

O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água destilada e seco a 100° C em estufa por 12 horas. O sólido seco foi levado a uma mufla a 900° C por 20 horas, depois

foi moído com um pistilo em um almofariz cerâmico. Este procedimento foi realizado no laboratório de Química da Unochapecó.

4.2.2 Mistura e homogeneização

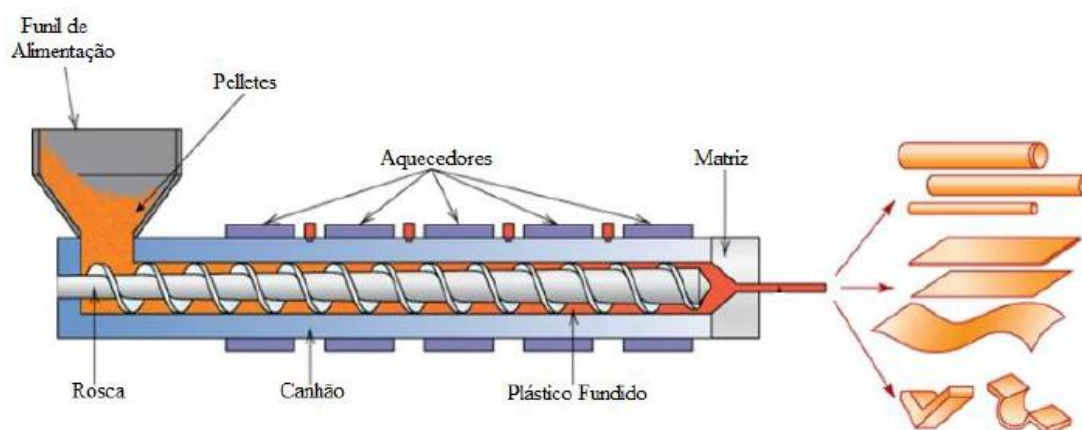
A pré-mistura dos materiais foi realizada manualmente por meio de agitação mecânica, onde, para cada composição, os *pellets* poliméricos de PEBD e EVA foram pesados depositados em uma sacola plástica, então foi feita a agitação da mesma por cinco minutos.

Para as composições em que foram utilizadas as nanopartículas de óxido de zinco, foi utilizada vaselina farmacológica para garantir que as mesmas aderissem aos pellets, finalizada a mistura, as mesmas foram processadas por extrusão.

O processo de extrusão por fusão a quente é um dos meios mais empregados no processamento de polímeros, incluindo tarugos, filmes e tubos. Este método utiliza uma extrusora, e o processamento ocorre pela aplicação de calor e pressão para fundir o polímero e forçar sua passagem através de um orifício.

A Figura 3 mostra um esquema representativo de uma extrusora monorosca. À medida em que é conduzido da zona de alimentação até a saída da extrusora o polímero é homogeneizado, fundido e plastificado, o material pode ainda ser moldado, podendo ganhar a forma de tubos, filmes ou perfis, dependendo da matriz utilizada no processamento (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; HOPMANN; MICHAELI, 2016).

Figura 3 - Representação de uma extrusora monorosca



Fonte: Adaptado de CALLISTER e RETHWISCH, 2012.

A extrusão das amostras foi realizada no Laboratório de Operações Unitárias I da Unochapecó. A extrusora utilizada é do tipo monorosca, com relação l/d de 18, e quatro zonas de aquecimento. Neste processo, tanto as temperaturas das zonas de aquecimento quanto a velocidade de rotação da rosca podem ser controladas.

Para o processamento das blendas, o material foi depositado no funil de alimentação, foram programados os parâmetros de extrusão (temperatura e rotação da rosca) e então iniciado o processamento, partindo das composições sem o aditivo. Posteriormente foram sendo processadas as amostras conforme o aumento de proporção do aditivo.

Para a extrusão das blendas as temperaturas utilizadas foram: 100°C (zona 1), 140°C (zona 2), 150°C (zona 3) e 160°C (zona 4) e rotação de 30 rpm. Antes do início dos processamentos, bem como, entre cada ensaio foi realizada a purga da extrusora, empregando-se para isso a quantia de 150 gramas de PEBD.

Após a extrusão, as amostras foram repicadas manualmente com uso de lâmina, embaladas e identificadas, seguindo para a etapa de injeção.

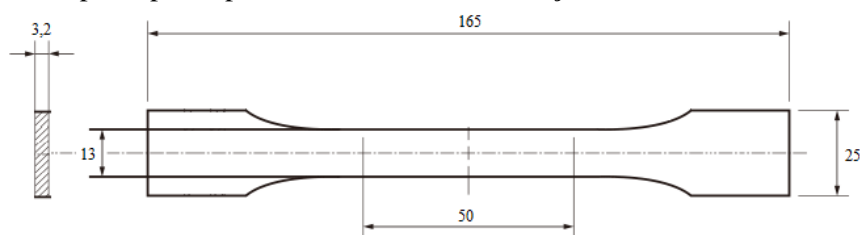
4.3 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A injeção dos corpos de prova foi realizada no Laboratório de Processamentos, Análises e Misturas da Universidade de Caxias do Sul – UCS, em uma injetora Himaco LH 150-80.

Foram empregadas temperaturas de, respectivamente, 190°C, 180°C e 165 °C, tempo de injeção de 5 s, pressão de fechamento de 60%, pressão de injeção de 65%, e pressão de recalque de 70% (sendo porcentagens referentes a 1910 BAR) e velocidade de 75,2 mm·s⁻¹.

Foram injetadas amostras de cada composição de acordo com o corpo de prova para ensaio mecânico de tração previsto pela norma ASTM D638, conforme a Figura 4.

Figura 4 - Corpo de prova para ensaio mecânico de tração de acordo com a ASTM D638



Fonte: Adaptado ASTM D638.

4.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para a avaliação das propriedades mecânicas das composições planejadas, foi realizado ensaio mecânico de tração no Laboratório de Ensaio Mecânico da Unochapecó.

4.4.1 Ensaio mecânico de tração

O ensaio mecânico de tração é amplamente empregado, é de fácil execução e reprodutividade dos resultados. Neste ensaio, uma amostra é fixada na máquina universal de ensaios por suas extremidades, e é deformada até que ocorra sua ruptura por meio de uma carga uniaxial aplicada ao longo do seu eixo (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Neste estudo foi adotada a ASTM D638 que descreve o método para ensaios de tração para corpos de prova poliméricos de até 14mm de espessura. Os corpos de prova poliméricos utilizados nos ensaios de tração, tipo gravata, possuem uma redução de seção em sua região central, o que reduz o risco de rompimento nas extremidades.

Os ensaios de tração foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos SHIMADU AG-PLUS, Figura 5. Para a validação dos resultados, foram ensaiados dez corpos de prova de cada composição, aplicando-se velocidade de $25\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 5 - Máquina universal de ensaios mecânicos *SHIMADU AG-PLUS* preparada para o ensaio de tração



Fonte: Autoria própria, 2019.

O ensaio de tração fornece importantes informações a respeito do material que está sendo analisado, por meio deste ensaio pode ser gerado um diagrama de tensão *versus*

deformação, o que expressa a resistência que o corpo de prova possui quando tracionado a determinada força, são registradas a tensão máxima, alongamento, tensão de ruptura e módulo de elasticidade.

Com os resultados obtidos no ensaio de tração, podem ser comparadas as características de cada composição buscando compreender a influência das diferentes concentrações de EVA e NPsZnO na blenda.

4.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MORFOLÓGICA

Após a análise das propriedades mecânicas, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) e por espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS) amostras com diferentes percentuais de NPsZnO. Na sequência, amostras da blenda foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG)

O microscópio eletrônico de varredura é um dos instrumentos mais versáteis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos, podendo fornecer informações sobre a morfologia de uma amostra, podendo ser útil em diversas áreas, tais como biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS XL-30 FEG foi empregado nesta análise. O mesmo opera utilizando um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar uma superfície, fazendo uma varredura de ponto a ponto, e transmitindo o sinal de um detector a uma tela catódica. A interação do feixe com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser detectados e convertidos em sinal de vídeo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Neste estudo, a microscopia foi empregada com o objetivo de avaliar as características morfológicas das blendas, buscando detectar defeitos, aglomerados do aditivo e a resposta apresentada pelo material quando deformado por tensão, sua estrutura e homogeneidade da amostra. Esta análise foi realizada no Laboratório de caracterização estrutural, da Universidade Federal de São Carlos- UFSCar.

4.5.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS)

A técnica de EDS foi empregada para a identificação química dos componentes presentes na blenda. A espectroscopia foi realizada em um equipamento PHILIPS XL-30 FEG, no Laboratório de Caracterização Estrutural, da Universidade Federal de São Carlos- UFSCar.

Esta análise consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. Isso ocorre, pois as linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico do material da amostra e o comprimento de onda ou energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

4.5.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC permitem avaliar as transformações físicas e químicas sofridas pelo material em função da temperatura, as mesmas foram realizadas no Laboratório de Materiais e Processamento da Unochapecó, em um equipamento PerkinElmer - DSC 6000.

O intervalo de temperaturas utilizado para esta análise foi de 30°C a 150°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e atmosfera inerte de nitrogênio de alta pureza com vazão de 50 mL·min⁻¹.

Foram obtidos termogramas durante o primeiro aquecimento, segundo aquecimento e resfriamento do polímero.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA

As análises para avaliação do potencial antimicrobiano foram realizadas no Laboratório de Microbiologia da Unochapecó. Para a realização dos ensaios microbiológicos foram utilizadas cepas de *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923).

4.6.1 Difusão em meio sólido

Neste estudo, foi realizada análise microbiológica para as blends poliméricas, a fim de verificar se ocorre a difusão de NPsZnO para o meio. Foi empregada a técnica de

difusão em meio sólido a partir de orifício de acordo com as recomendações do *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2012).

Para a realização dos ensaios foram utilizados os microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* conservados em temperatura de -16°C . As suspensões bacterianas foram cultivadas em caldo BHI (meio de cultura) e depois mantidas por 24 horas na estufa bacteriológica a temperatura de $37\pm 1^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, as suspensões foram ajustadas em água salina estéril (0,85%) para uma concentração 10^8UFC.mL^{-1} com a utilização de um espectrofotômetro.

Na sequência foi depositado o meio de cultura ágar *Mueller Hinton* nas placas de petri, e foi aguardado por alguns minutos até solidificar. Com o uso de um swab foram semeados os microrganismos sobre a cultura através da técnica de plaqueamento em superfície. Neste estudo foram utilizadas uma colônia gram-positiva (*Staphylococcus aureus*) e uma gram-negativa (*Escherichia coli*). A semeadura foi realizada em três direções, para garantir uma boa distribuição.

Foram feitos três orifícios na placa, nos quais foram depositadas amostras das composições avaliadas, então, as mesmas foram incubadas na estufa à $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, após este período foi medido o halo de inibição formado, este ensaio foi realizado em triplicata.

4.6.2 Curva de morte

Para realização deste ensaio, foi utilizada metodologia descrita pela norma japonesa JIS Z 2801-10, com algumas modificações. As suspensões bacterianas de *S. aureus* e *E. coli* foram cultivadas durante 24 horas a $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ em caldo BHI, depois ajustadas em água salina 0,85% até uma concentração de 10^4UFC.mL^{-1} utilizando em espectrofotômetro com comprimento de onda 619nm.

Para o preparo da amostra, é adicionado 40 μL da suspensão bacteriana a cada corpo de prova (corpo de prova quadrada 2,5x2,5 cm) alocado em uma placa e petri, e 1 mL de água salina 0,85% ao redor do corpo de prova, para garantir que seja mantida a umidade propícia para o crescimento bacteriano, então as amostras são encaminhadas à estufa à $37\pm 1^{\circ}\text{C}$.

A análise foi realizada para diferentes tempos, sendo feita para 0, 1, 2, 3, 6 e 24 horas. Para cada tempo, foi retirada uma amostra da estufa bacteriológica e inserida em um saco de *stomacher* junto à 10 mL de água salina 0,85%, a mesma foi agitada

manualmente por aproximadamente um minuto para homogeneização, a amostra extraída desta embalagem constitui a amostra 10^0 . Com uma pipeta coletou-se 1 mL do lavado que foi transferido para um tubo de ensaio contendo 9 mL de solução salina 0,85%, caracterizada como a diluição 10^{-1} , desta concentração retirou-se 1 mL que foi transferido para outro tubo de ensaio contendo 9 mL de água salina 0,85%, caracterizando a diluição 10^{-2} .

Então, foi retirado 0,1 mL do saco de *stomacher* das respectivas diluições que foram semeados em profundidade juntamente com 7 mL caldo *Mueller Hinton*. As placas de petri foram homogeneizadas e incubadas em estufa bacteriológica na posição invertida a 37 ± 1 °C por um período de 24 h. Repetiu-se o procedimento para todos os tempos de análise, o ensaio foi realizado em triplicata.

Após a incubação, as placas foram retiradas da estufa bacteriológica para realização da contagem de unidades formadoras de colônias por área (UFC.cm⁻²), com o auxílio de um contador de colônias (Marca Quimis, modelo Q295B).

Esta contagem foi realizada para cada um dos tempos analisados, de acordo com a norma, é indicado realizar esta contagem para 0 e 24 horas, porém optou-se por realizar esta contagem com mais tempos pois desta forma podem ser extraídos mais registros.

Posteriormente foi calculada a quantidade de bactérias viáveis por área através da equação (1):

$$N = \frac{C * D * V}{A} \quad (1)$$

Onde:

N= número de células viáveis por cm²

C=Contagem de colônias (UFC.cm⁻²)

D: Fator de diluição (admissional)

V: Volume (mL) de água salina 0,85% usado para a lavagem da amostra (mL)

A: Área superficial da amostra (cm²).

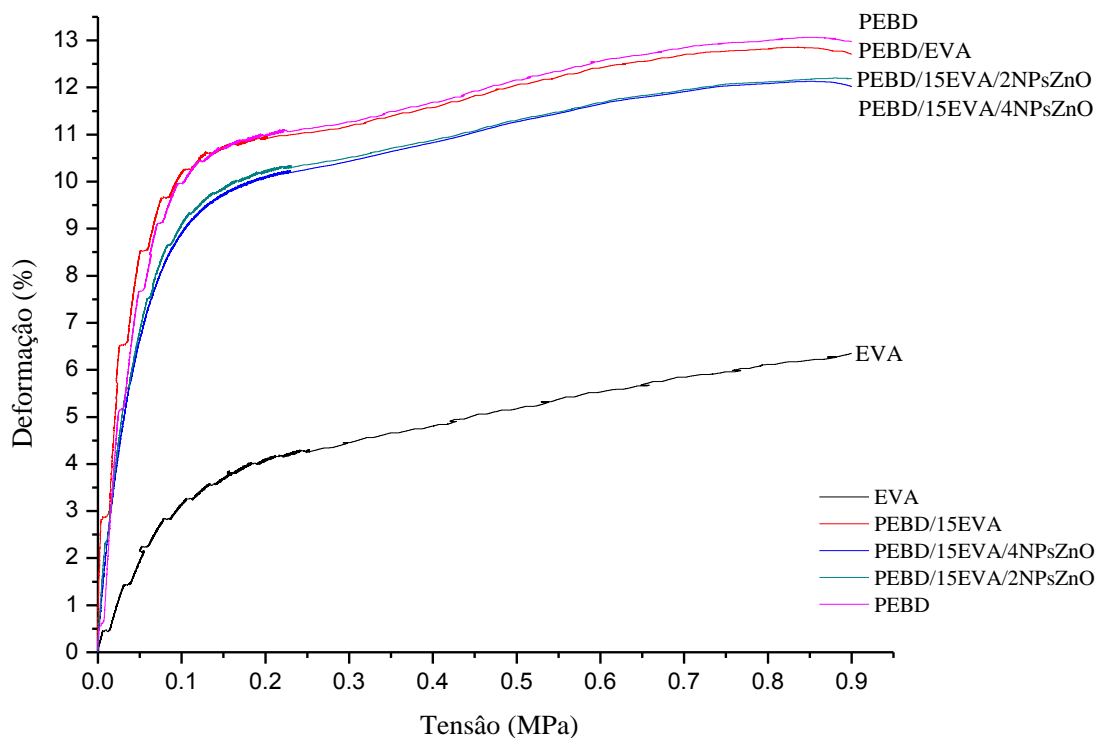
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo inicialmente serão apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de tração, elaborando um comparativo dos módulos de elasticidade e tensão máxima apresentados por cada composição. Na sequência, será apresentada a caracterização morfológica a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS) e caracterização térmica, obtida pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Por último, serão apresentadas a análise microbiológica de difusão em meio sólido e curva de morte.

5.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA BLENDA

Na Figura 6 são apresentados os diagramas de tensão *versus* deformação obtidos para amostras contendo 15% de EVA em PEBD, PEBD, EVA e PEBD contendo 15% de EVA e diferentes percentuais de NPsZnO.

Figura 6 - Diagrama tensão versus deformação obtido para amostras contendo 15% de EVA em PEBD, PEBD, EVA e PEBD contendo 15% de EVA e diferentes percentuais de NPsZnO



Fonte: Autoria própria, 2019.

As características dos diagramas demonstram comportamentos típicos da blenda estudada. É possível observar que a resistência mecânica à tração é maior para os corpos de provas constituídos por apenas PEBD e que a adição de EVA e das NPsZnO reduz resistência mecânica à tração.

A adição de EVA e de NPsZnO resulta na redução do módulo de elasticidade. O valor médio calculado para o módulo de elasticidade de cada composição é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Valor médio do módulo de elasticidade para cada composição ($N \cdot mm^{-2}$)

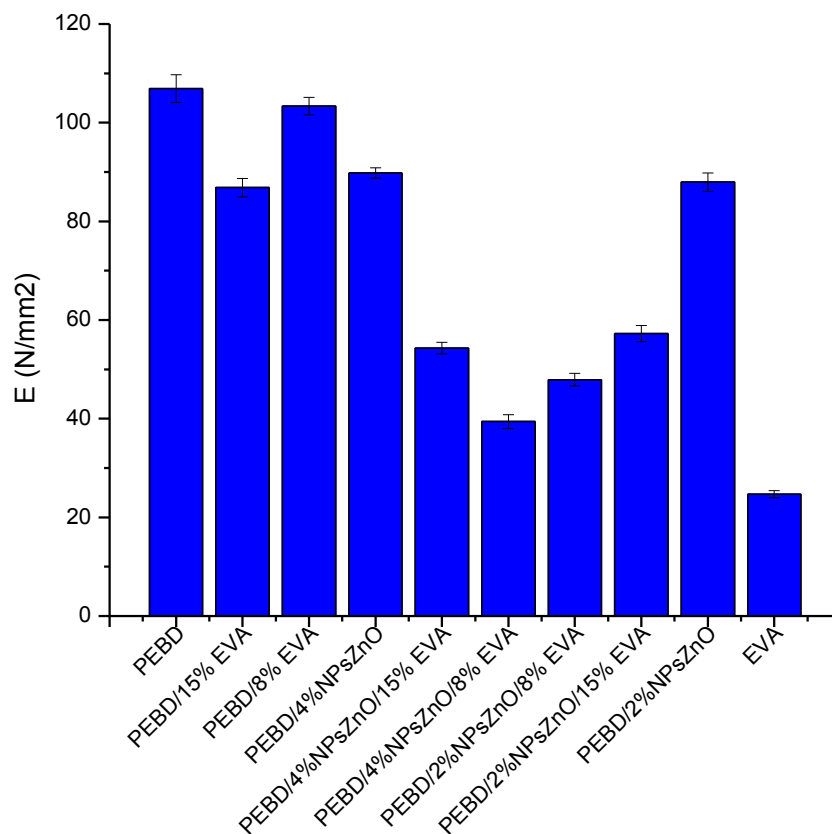
		Módulo de Elasticidade	Desvio padrão
Composição 1	PEBD	106,90	2,80
Composição 2	PEBD/15% EVA	86,84	1,88
Composição 3	PEBD/8% EVA	103,35	1,77
Composição 4	PEBD/4% NPsZnO	89,81	1,02
Composição 5	PEBD/4% NPsZnO/15% EVA	54,29	1,16
Composição 6	PEBD/4% NPsZnO/8% EVA	39,40	1,43
Composição 7	PEBD/2% NPsZnO/8% EVA	47,91	1,30
Composição 8	PEBD/2% NPsZnO/15% EVA	57,24	1,63
Composição 9	PEBD/2% NPsZnO	87,94	1,89
Composição 10	EVA	24,69	0,74

Fonte: Autoria própria, 2019.

O valor médio para o módulo de elasticidade calculado para o PEBD é de aproximadamente $107 N \cdot mm^{-2}$. Para o EVA, o valor médio é menor, de $25 N \cdot mm^{-2}$. No geral, considerando a adição de EVA e de NPsZnO, o módulo de elasticidade é reduzido, em especial a composição 6, contendo 4% de NPsZnO e 8% de EVA, apresentou o módulo aproximadamente 60% menor em relação ao PEBD puro (composição 1) e em relação a blenda PEBD/8%EVA (composição 3).

Para melhor interpretação do efeito da adição nas NPsZnO e de EVA na matriz de PEBD os valores médios dos módulos de elasticidades são apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Módulo de elasticidade e respectivos desvios padrões



Fonte: Autoria própria, 2019.

É notório que a blenda PEBD/EVA apresenta menores valores de módulos de elasticidade nas composições contendo NPsZnO. Nota-se que a aditivção de 2 ou 4% de NPsZnO (composição 4; composição 9) em PEBD reduz o valor do módulo de elasticidade mesmo sem a adição de EVA, para valores próximos a blenda PEBD/EVA sem NPsZnO (composição 3).

A redução no módulo de elasticidade com a adição de EVA é esperada. De acordo com Almeida (2012), com o aumentado do percentual de acetato de vinila em uma matriz de polietileno ocorre a redução no grau de cristalinidade da matriz de PEBD, o que favorece a mobilidade das fases amorfas em estado sólido e torna a matriz polimérica mais flexível.

Considerando o desvio padrão para os valores médios do módulo de elasticidade, constata-se que a adição de 2% de NPsZnO (composição 9) na matriz de PEBD confere módulo de elasticidade próximo ao módulo obtido para o PEBD contendo apenas 15% de EVA (composição 2).

Na Figura 8 é apresentada a análise estatística de efeitos estimados para o planejamento experimental considerando os valores médios determinados para o módulo de elasticidade, obtida com auxílio do *Software Statistica*® 12.0 (StatSoft®, USA).

Figura 8 - Matriz de efeitos estimados para o módulo de elasticidade

Effect Estimates; Var.:E (N/mm2); R-sqr=.73552; Adj.:.72308 2 3-level factors, 1 Blocks, 90 Runs; MS Residual=164,3065 DV: E (N/mm2)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(85)	p	-95, Cnf.Limt	+95, Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, Cnf.Limt	+95, Cnf.Limt
Mean/Interc.	74.3972	1.351658	55.0414	0.000000	71.7098	77.0847	74.3972	1.351658	71.7098	77.0847
(1)ZnO (L)	-35.6114	3.309647	-10.7599	0.000000	-42.1919	-29.0310	-17.8057	1.654824	-21.0959	-14.5155
ZnO (Q)	-14.6101	2.866239	-5.0973	0.000002	-20.3090	-8.9113	-7.3051	1.433119	-10.1545	-4.4556
(2)EVA (L)	-26.5078	3.309647	-8.0093	0.000000	-33.0883	-19.9274	-13.2539	1.654824	-16.5441	-9.9637
EVA (Q)	-14.9411	2.868361	-5.2089	0.000001	-20.6441	-9.2380	-7.4705	1.434181	-10.3221	-4.6190

Fonte: Autoria própria, 2019.

De acordo com os testes estatísticos apresentados na matriz de efeitos estimados, considerando o limite de confiabilidade de 95%, tanto a concentração de NPsZnO quanto de EVA reduzem significativamente o módulo de elasticidade da matriz de PEBD.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de tensão máxima e seus respectivos desvios padrões.

Tabela 5 - Valor médio de tensão máxima para cada composição (MPa)

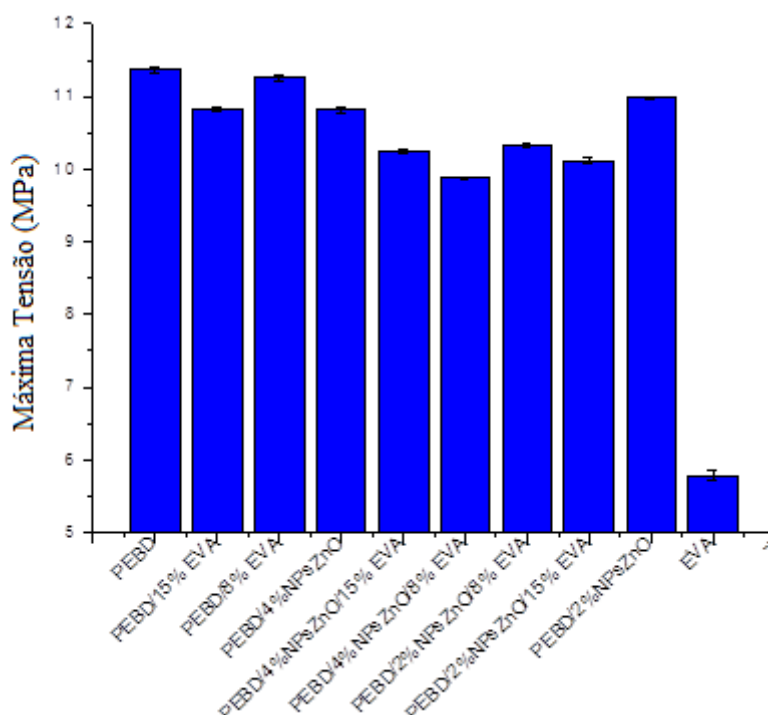
		Resistência Máxima	Desvio padrão
Composição 1	PEBD	11,37	0,03
Composição 2	PEBD/15% EVA	10,83	0,03
Composição 3	PEBD/8% EVA	11,26	0,04
Composição 4	PEBD/4%NPsZnO	10,81	0,05
Composição 5	PEBD/4%NPsZnO/15% EVA	10,24	0,03
Composição 6	PEBD/4%NPsZnO/8% EVA	9,88	0,02
Composição 7	PEBD/2%NPsZnO/8% EVA	10,33	0,03
Composição 8	PEBD/2%NPsZnO/15% EVA	10,12	0,03
Composição 9	PEBD/2%NPsZnO	10,98	0,02
Composição 10	EVA	5,79	0,06

Fonte: Autoria própria, 2019.

Os resultados indicam que a adição de EVA e de NPsZnO influenciam negativamente na resistência à tração da blenda, sendo a menor resistência registrada para a composição que contém apenas EVA.

Valores de resistências intermediários foram determinadas para as composições contendo EVA e NPsZnO em diferentes percentuais. A combinação de 8% de EVA e 4% da NPsZnO (composição 6) foi a que apresentou menor valor médio de resistência, 9,9 MPa. Os valores médios de resistência máxima e seus desvios padrões são apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Resistência máxima correlacionada com as composições



Fonte: Autoria própria, 2019.

Apesar de ter apresentado a menor resistência, é importante ressaltar que a composição 6 (contendo 8% de EVA e 4% de NPsZnO) corresponde a redução de aproximadamente 10% da resistência máxima em comparação ao maior valor de resistência, do PEBD puro.

Os resultados das caracterizações mecânicas mostram que a medida que o EVA é adicionado na blenda, bem como as NPsZnO, reduzem a resistência da matriz e PEBD, entretanto, a redução pode ser considerada pequena para muitas aplicações.

Na Figura 10 é apresentada a análise estatística de efeitos estimados considerando os valores de resistência máxima, obtida com o auxílio *Software Statistica*® 12.0 (StatSoft®, USA).

Figura 10 - Matriz de efeitos estimados avaliando a resistência máxima

Effect Estimates; Var.:Tensão Máxima (MPa); R-sqr=,85318; Adj.:.84628 (Spreadsheet1) 2 3-level factors, 1 Blocks, 90 Runs; MS Residual=,0394328 DV: Tensão Máxima (MPa)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(85)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	10.65270	0.020940	508.7349	0.000000	10.61107	10.69434	10.65270	0.020940	10.61107	10.69434
(1)ZnO (L)	-0.83800	0.051272	-16.3442	0.000000	-0.93995	-0.73606	-0.41900	0.025636	-0.46997	-0.36803
ZnO (Q)	-0.25314	0.044403	-5.7010	0.000000	-0.34143	-0.16486	-0.12657	0.022202	-0.17071	-0.08243
(2)EVA (L)	-0.65936	0.051272	-12.8600	0.000000	-0.76130	-0.55742	-0.32968	0.025636	-0.38065	-0.27871
EVA (Q)	-0.21692	0.044436	-4.8816	0.000005	-0.30527	-0.12857	-0.10846	0.022218	-0.15263	-0.06428

Fonte: Autoria própria, 2019.

Os dados apresentados pela análise de efeitos estimados comprovam com um limite de confiabilidade de 95% que a resistência máxima do PEBD é afetada pela adição do EVA e das NPsZnO.

Com base nos resultados obtidos, tanto a incorporação do EVA quanto das NPsZnO reduzem o módulo de elasticidade da matriz de PEBD, aumentando a sua flexibilidade. Porém, associado a este efeito positivo para muitas aplicações que requerem flexibilidade observa-se a redução da resistência mecânica da matriz polimérica.

5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MORFOLÓGICA DA BLENDA

Nesta seção são apresentados os resultados da caracterização morfológica das amostras a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG), por análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS) e as caracterizações térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

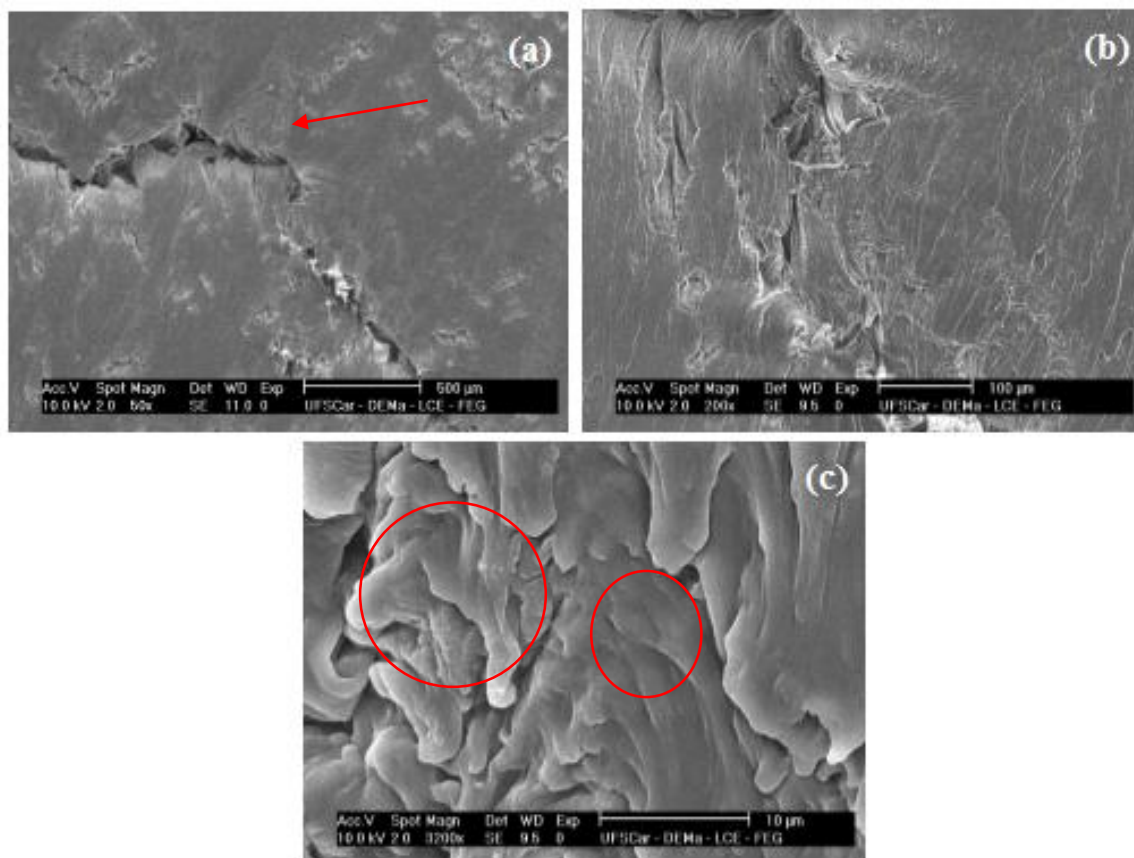
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS)

As análises morfológicas foram realizadas nos corpos de prova após o ensaio de tração na seção da fratura e na superfície próxima a região de ruptura. Foram analisadas por MEV as regiões de fratura dos corpos de prova, visando avaliar as características das deformações da microestrutura devido aos esforços solicitados as composições. Optou-

se por avaliar a morfologia de todas as composições contendo 15% de EVA, por ser o percentual de maior efeito no módulo de elasticidade da matriz de PEBD.

Na Figura 11 são apresentadas as micrografias obtidas para o PEBD contendo apenas 15% de EVA.

Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a blenda PEBD/15%EVA (a) com ampliação de 50 vezes (b) com ampliação de 200 vezes e (c) com ampliação de 3200 vezes



Fonte: Autoria própria, 2019.

A micrografia apresentada na Figura 11 (a) com ampliação de 50 vezes, permite observar uma fratura maior, e outras pequenas falhas ao longo da amostra.

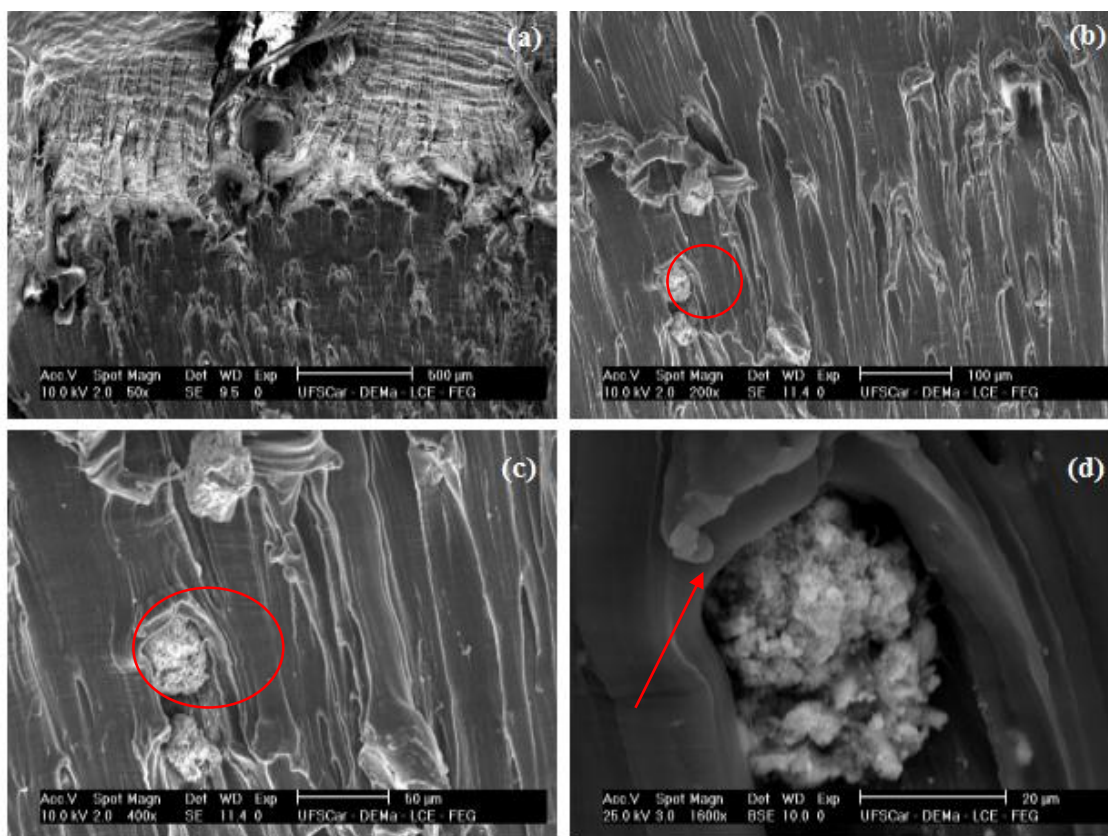
Com uma ampliação de 200 vezes, Figura 11 (b), nota-se a deformação plástica sofrida pela blenda, na direção em que foi aplicada a força de tração no ensaio mecânico.

Na Figura 11 (c) com ampliação de 3200 vezes, pode ser visto uma possível ocorrência de duas fases distintas, provenientes do EVA e PEBD. De acordo com Wattananawinrat, Threepopnatkul e Kulsetthanchalee (2014), que realizaram estudo das propriedades de filmes constituídos de PEBD/EVA, as blendas estudadas, independente

da composição, apresentaram morfologia de duas fases, o que é proveniente da imiscibilidade da mistura.

Para melhor compreensão dos efeitos das NPsZnO na blenda, foram realizadas MEV para ambas as composições avaliadas. Na Figura 12 são apresentadas as micrografias obtidas para a blenda constituída de PEBD/EVA contendo 2% de NPsZnO.

Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a blenda PEBD/15%EVA/2%NPsZnO (a) com ampliação de 50 vezes (b) com ampliação de 200 vezes, (c) com ampliação de 400 vezes e (d) com ampliação de 1600 vezes



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Figura 12 (a) com ampliação de 50 vezes, é notória a presença de pequenos pontos em meio à blenda, na Figura 12 (b) estes pontos evidenciam-se e nota-se nitidamente a mudança na deformação da blenda em comparação às micrografias anteriormente apresentadas (para a composição sem o aditivo) no destaque um aglomerado de NPsZnO que é enfatizado na Figura 12 (c) – (d).

A ocorrência de aglomerados de NPsZnO já foi registrada em outros estudos, e de acordo com Kirschner et al. (2017), isso pode estar relacionado à elevada polaridade das

suas superfícies. Estes aglomerados podem ainda gerar defeitos de interface com a matriz polimérica e consequentemente influenciam nas propriedades mecânicas da blenda.

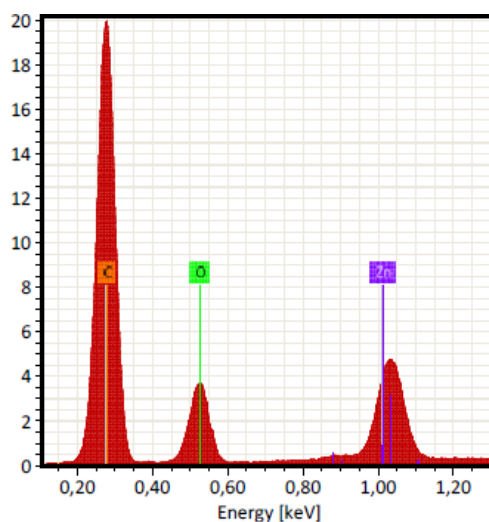
A Figura 12 (c) com ampliação de 400 vezes destaca uma região com presença de aglomerados de aditivo. É possível observar como as NPsZnO e os aglomerados formados pelas mesmas se arranjam quando a blenda é tracionada, ocasionando o aparecimento de “estrias” que se formam no sentido da aplicação da força de tração.

A Figura 12 (d) destaca um aglomerado de nanopartículas de óxido de zinco em meio à blenda, pode ser notado que, com a deformação polimérica em volta deste aglomerado, ocorre também a formação de uma concentração de tensões na blenda.

As microscopias realizadas tornam possível analisar os defeitos estruturais entre os polímeros e as NPsZnO. A redução na resistência mecânica registrada para as composições contendo EVA e NPsZnO, que é resultado da interação entre a matriz de PEBD e EVA e da formação de aglomerados. Destas interações é possível observar a formação de estrias ao longo da amostra, caracterizando uma orientação preferencial das deformações ocasionadas pelas tensões aplicadas nas amostras.

Na Figura 13 são apresentados os resultados de EDS, que permite constatar a presença dos componentes químicos nas blendas. Para a blenda PEBD/EVA/2%NPsZnO são observados três picos, caracterizando a presença de carbono (C), oxigênio (O) e zinco (Zn) na amostra.

Figura 13 – Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio X – EDS para a blenda PEBD/EVA/2%NPsZnO

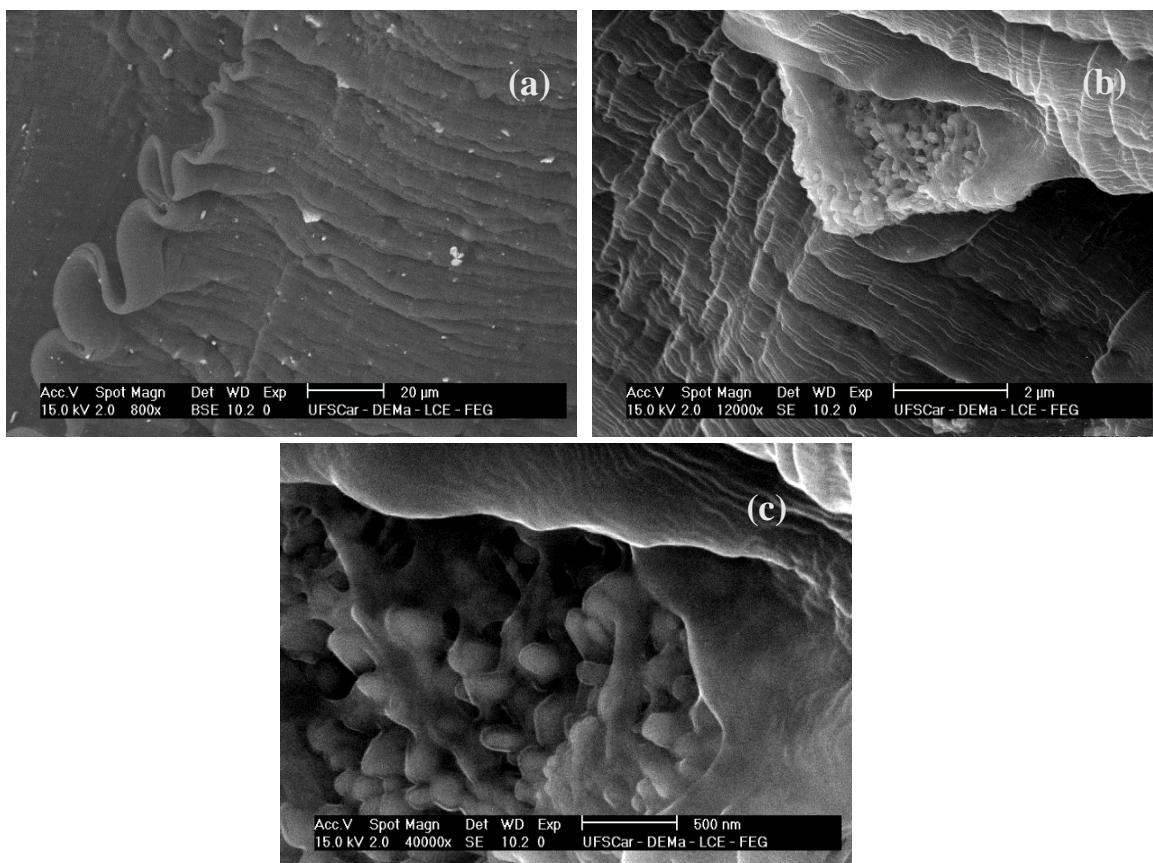


Fonte: Autoria própria, 2019.

Dos componentes detectados na blenda o carbono e o oxigênio são provenientes dos polímeros (PEBD e EVA) e o zinco das nanopartículas de óxido de zinco.

As microscopias para a composição de PEBD/EVA/4%NPsZnO, apresentadas na Figura 14, assim como registrado nas microscopias obtidas para a blenda contendo 2% de NPsZnO, também apresentam a ocorrência de aglomerados de NPsZnO na blenda.

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a blenda PEBD/15%EVA/4%NPsZnO (a) com ampliação de 800 vezes (b) com ampliação de 12000 vezes e (c) com ampliação de 40000 vezes



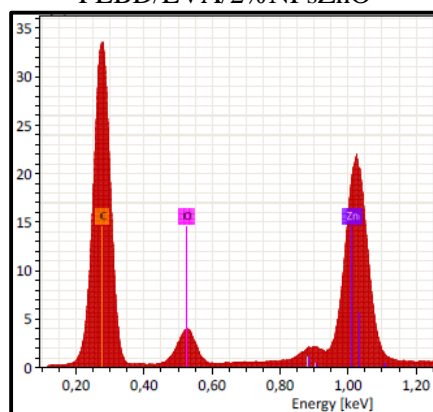
Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Figura 14 (a) com ampliação de 800 vezes, destaca-se deformação na direção do esforço de tração aplicado, conforme o destaque apresentado na Figura 14 (b).

A Figura 14 (c), com ampliação de 40000 vezes, contribui para outra observação importante a respeito da interação entre as NPsZnO e a blenda polimérica. É possível observar que as nanopartículas possivelmente estão recobertas pela blenda polimérica.

A análise por EDS também foi realizada para a blenda PEBD/EVA/4%NPsZnO, Figura 15.

Figura 15 - Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio X – EDS para a blenda PEBD/EVA/2% NPsZnO

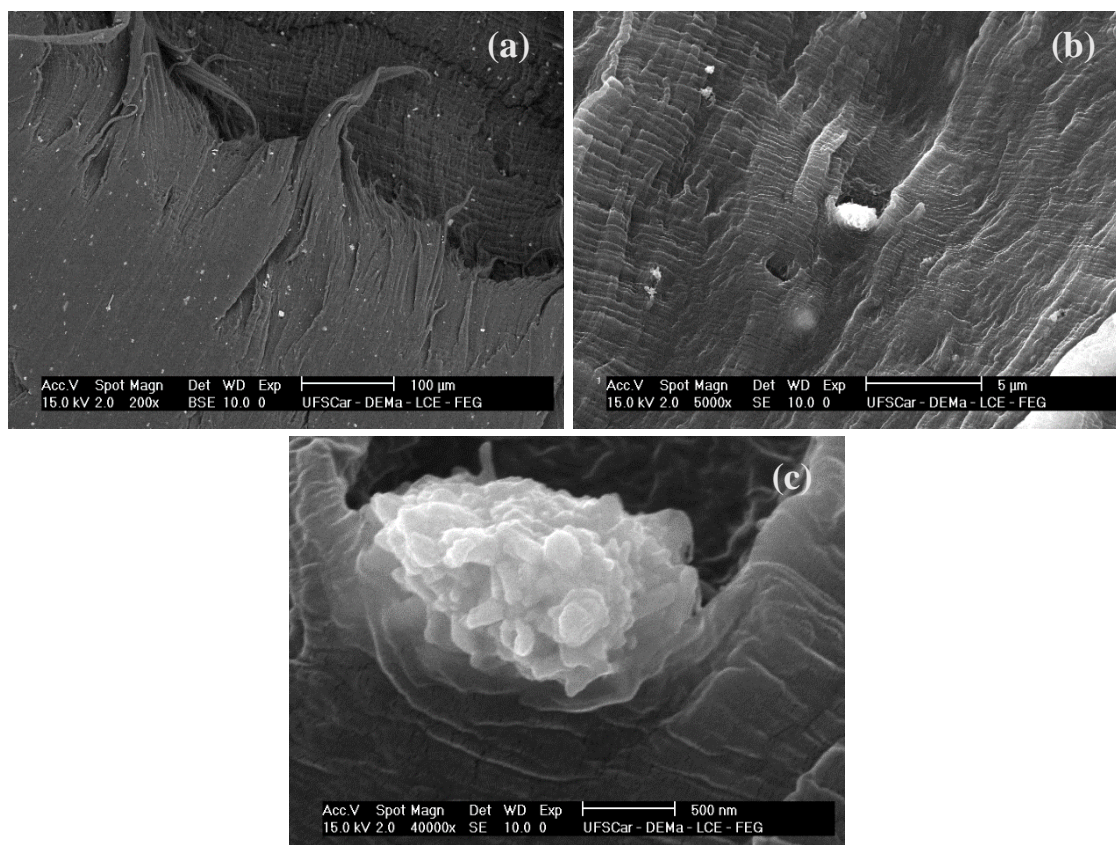


Fonte: Autoria própria, 2019.

Nesta análise, por meio dos picos característicos registrados, é confirmada a presença do carbono e oxigênio provenientes dos polímeros e zinco das nanopartículas.

Comprovada a presença das NPsZnO também para a amostra com 4% do aditivo através da EDS, na sequência, Figura 16, são apresentadas micrografias, da mesma composição (4% de NPsZnO), destacando-se aglomerados na blenda.

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a blenda PEBD/EVA/4% NPsZnO (a) com ampliação de 200 vezes (b) com ampliação de 5000 vezes e (c) com ampliação de 40000 vezes



Fonte: Autoria própria, 2019.

Apesar de ser observada a distribuição do aditivo na blenda, a sua interação não foi propiciada, conforme já foi mencionado, devido à sua diferença de polaridade o mesmo é imiscível na matriz (KIRSCHNER et al. 2017).

A ocorrência dos aglomerados de NPsZnO podem ser influenciadoras no desempenho da blenda, tanto em relação as propriedades mecânicas, quanto microbiológicas. Em relação à interação entre polímeros PEBD/EVA/NPsZnO, as propriedades térmicas da blenda podem indicar outras importantes características da blenda.

5.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

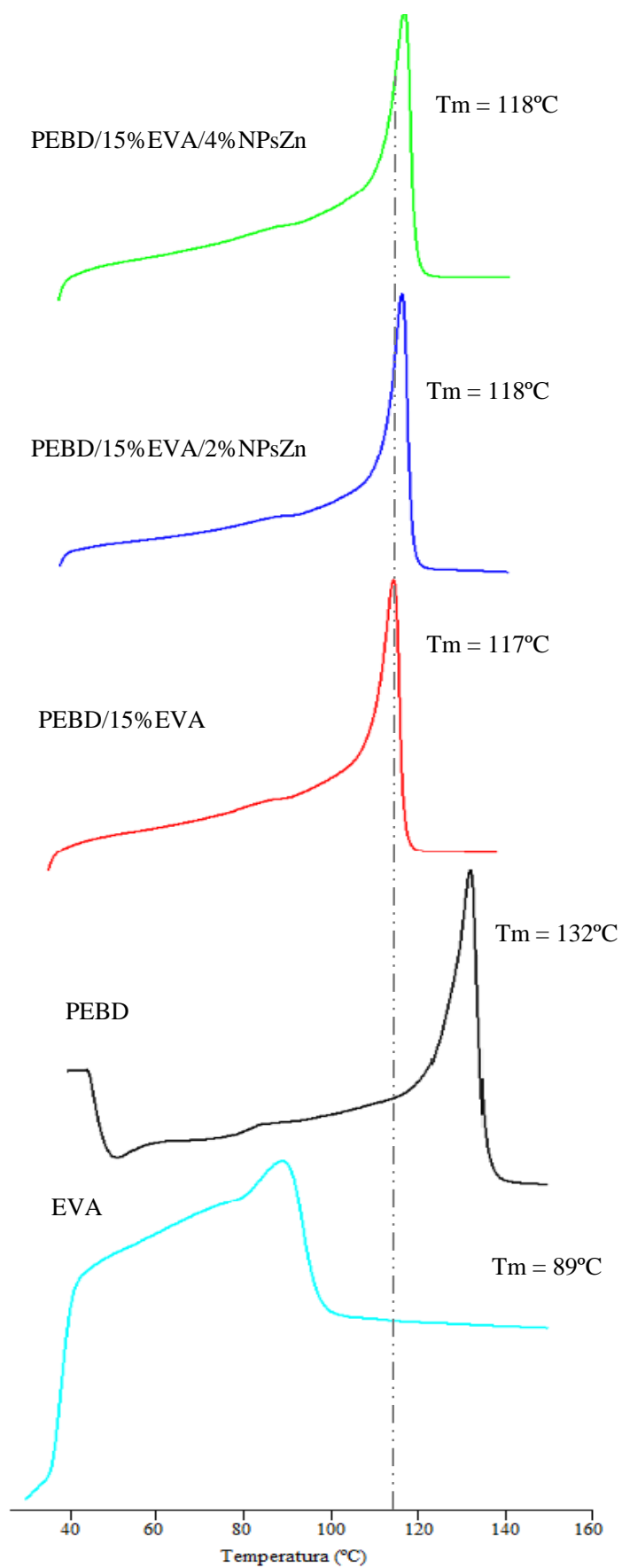
As blendas também foram submetidas a caracterização térmica pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), possibilitando a análise do perfil térmico das mesmas.

Na Figura 17 são apresentados termogramas obtidos por DSC de forma para as composições contendo 15% de EVA e diferentes percentuais de NPsZnO. É apresentado o segundo resfriamento, sendo que o primeiro aquecimento foi realizado para remover o histórico térmico da amostra.

Os picos apresentados nos diagramas representam as mudanças de fase correspondentes aos materiais presentes na blenda, sendo que o pico apresentado no aquecimento da blenda, representa a fusão e o pico registrado no resfriamento representa a cristalização.

Buscando realizar um comparativo entre o comportamento e características de cada composição, foi tracejada uma linha que indica a temperatura média de fusão para a blenda sem o aditivo, com isso estabeleceu-se um parâmetro comparativo desta para as demais, para facilitar a interpretação de resultados.

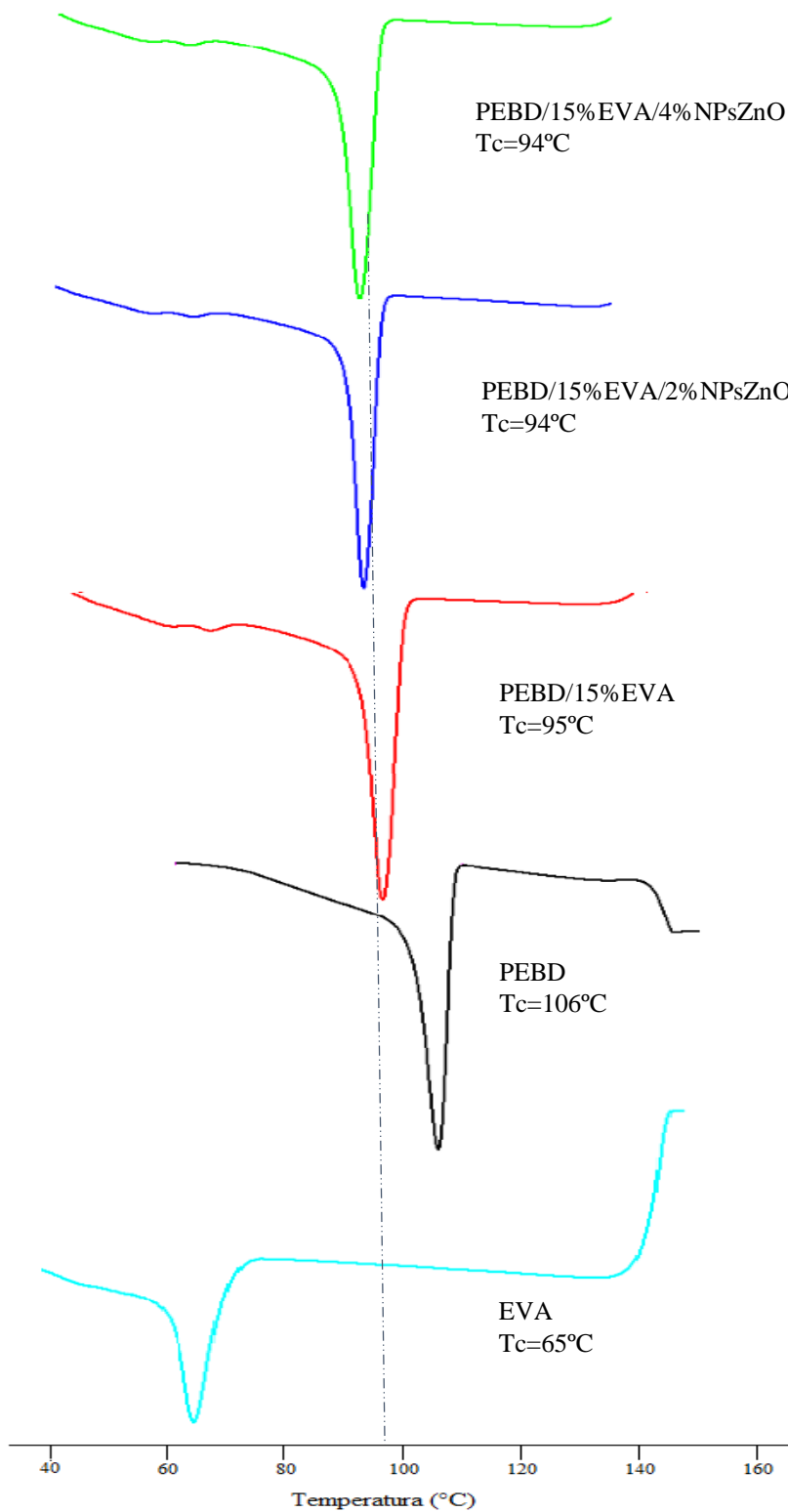
Figura 17 – Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) - Segundo aquecimento



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Figura 18, é apresentado o termograma de DSC para o resfriamento, a partir desta análise é possível identificar a temperatura de cristalização do material/blenda.

Figura 18 - Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) - Resfriamento



Fonte: Autoria própria, 2019.

Observando os termogramas apresentados, sendo que o primeiro deles apresenta a curva do segundo aquecimento e o segundo representa o resfriamento, verifica-se que a temperatura necessária para que o PEBD mude de fase e passe para o estado fundido é de aproximadamente 132°C, já a temperatura de cristalização registrada é de 106°C.

Para a blenda PEBD/EVA a temperatura de fusão e cristalização é de 117°C e 95°C respectivamente. Para as composições contendo NPsZnO, as temperaturas de fusão e cristalização registradas são muito semelhantes às da blenda.

De acordo com Almeida (2012), maiores teores de acetato de vinila na matriz de polietileno contribuem para um menor grau de cristalinidade do material, o mesmo foi registrado para a blenda analisada. Com a agregação de EVA, a blenda se tornou menos cristalina em comparação à composição constituída apenas de PEBD, permitindo que ocorresse um aumento na região amorfa, isso pode ser verificado pela menor temperatura de fusão e quantidade de energia requerida para mudança de fase.

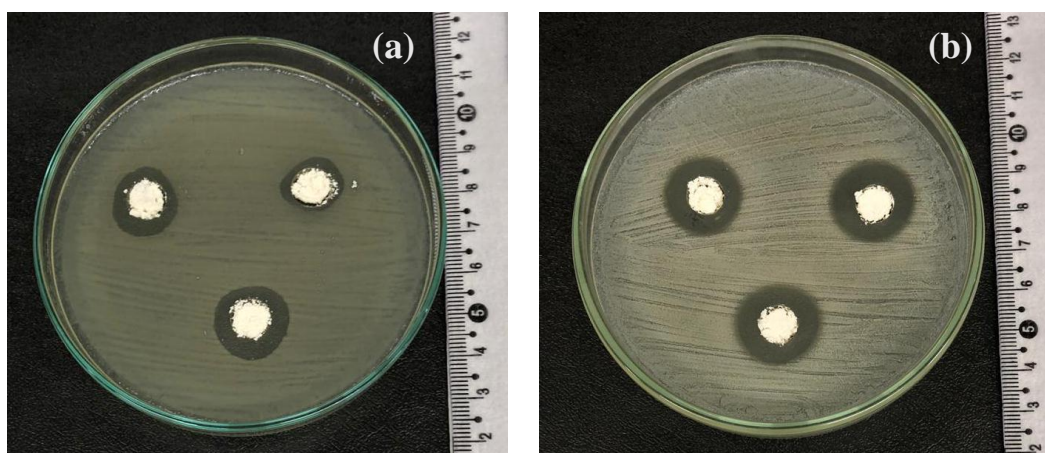
Vale ressaltar que, em relação ao módulo de elasticidade, tanto o EVA quanto as NPsZnO e seu efeito combinado independente da proporção mostraram-se significativos, para a cristalinidade da blenda, em contrapartida, o EVA demonstrou que seu efeito é mais notório, enquanto as NPsZnO praticamente não modificaram a cristalinidade da blenda em comparação à composição contendo PEBD e EVA.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA

5.3.1 Difusão em meio sólido

Na Figura 19 são apresentadas as caracterizações antibacterianas das NPsZnO, por meio de teste de difusão em meio sólido com bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Figura 19 - Difusão das NPsZnO frente às bactérias (a) *Escherichia coli* e (b) *Staphylococcus aureus*



Fonte: Autoria própria, 2019.

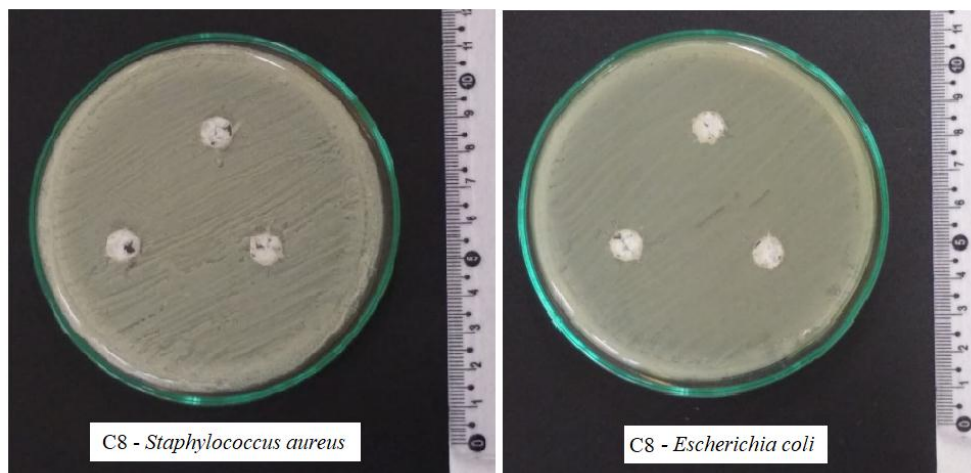
Por meio da técnica de difusão em meio sólido, as NPsZnO demonstraram efetividade no combate bacteriano frente a *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, apresentando a propriedade antimicrobiana já comprovada em outros estudos (KIRSCHNER et al., 2017; CAPELEZZO et al., 2018).

Analisando os halos de inibição formados pelas NPsZnO, constata-se que a atividade antibacteriana é mais acentuada contra a bactéria *S.aureus* do que para a *E.coli*, sendo esta ocorrência relacionada às características distintas destas bactérias (TORTORA, FUNKE e CASE, 2012).

De acordo com Tortora, Funke e Case (2012) a estrutura das bactérias gram-positivas, a exemplo da *S. aureus*, é constituída apenas de uma camada exterior, facilitando assim a penetração de moléculas externas e tornando-as mais frágeis se comparadas as gram-negativas, que é o caso da *E.coli*, que possui uma membrana adicional responsável por proteger a membrana interior, promovendo maior resistência aos agentes de combate.

Com a comprovação de que as NPsZnO são eficazes no combate a *E-coli* e *S-aureus*, através da difusão em meio sólido, foram analisadas amostras da blenda, buscando averiguar se o aditivo difunde para fora da matriz polimérica. Os resultados obtidos nestes ensaios podem ser observados na Figura 20.

Figura 20 - Análise de difusão em meio sólido para uma das composições da blenda frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*



Fonte: Autoria própria, 2019.

Os resultados obtidos com as análises de difusão mostram que as blendas contendo as NPsZnO não formam halos de inibição. Este resultado está relacionado ao fato de que o composto antimicrobiano não migra em concentrações suficientes para o meio de cultura, a ponto de proporcionar halos de migração significativos.

Resultados semelhantes foram registrados por Capelezzo et al. (2018) que analisou por teste de difusão, as propriedades de filmes poliméricos biodegradáveis de Ecoflex aditivados com microcápsulas de vidro dopadas com zinco iônico e NPsZnO frente às bactérias *E. coli* e *S. aureus*, não foram formados halos de inibição quando avaliado o filme polimérico, e esta ocorrência foi atribuída à não migração/difusão do composto para a superfície ou para o meio.

A não formação de halos de inibição não significa que a blenda não tenha a propriedades antibacteriana em sua superfície, apenas permite verificar que as NPsZnO não migram para o meio de cultura e concentrações significativas.

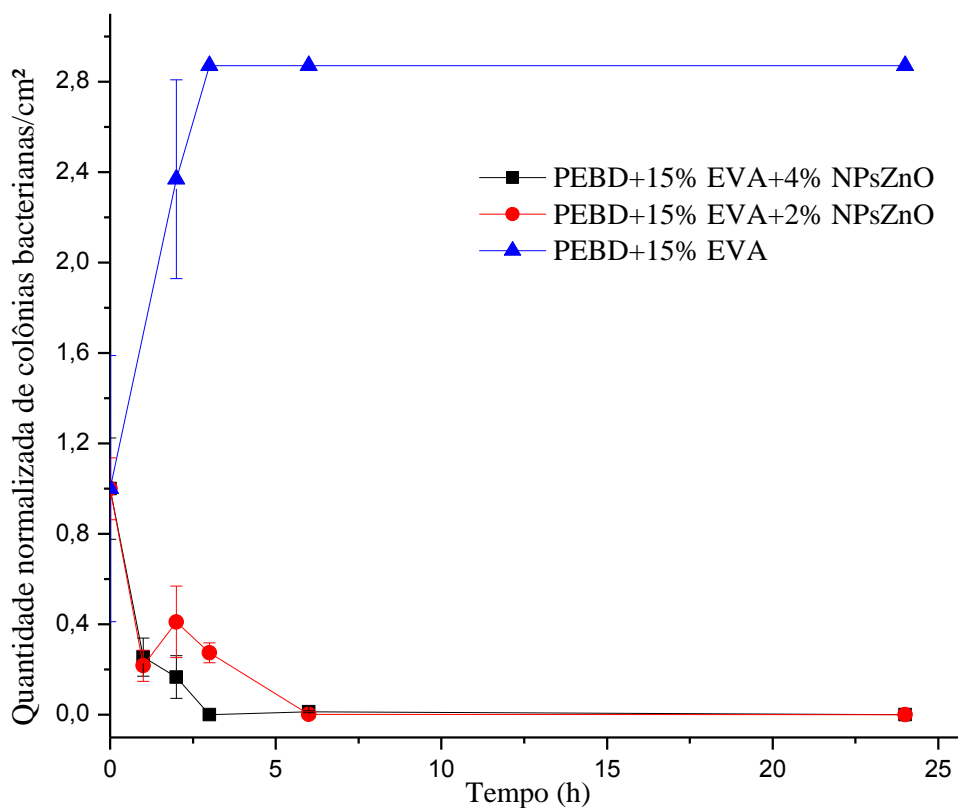
5.3.2 Curva de morte

A análise por curva de morte apresentada a contagem normalizada de colônias bacterianas viáveis por cm^2 em determinados intervalos de tempo. De acordo com a norma JIS Z 2801-10 esta contagem deve ser realizada no tempo 0 e 24h, porém para melhor visualizar o que ocorre com estas bactérias, optou-se por realizar a contagem em 0, 1, 2, 3, 6 e 24h.

Na Figura 21 podem ser observados os resultados para a análise de curva de morte bacteriana frente à bactéria *S.aureus*. Foram analisadas amostras com 2 e 4% de aditivo antimicrobiano, além de uma amostra constituída apenas de PEBD/EVA, para fins comparativos.

Os resultados apresentam valor normalizado de colônias bacterianas por cm^2 de amostra, para isso, divide-se o número de colônias bacterianas contadas pelo valor da contagem inicial.

Figura 21 - Curva de morte para a bactéria *S. aureus* para diferentes percentuais de NPsZnO



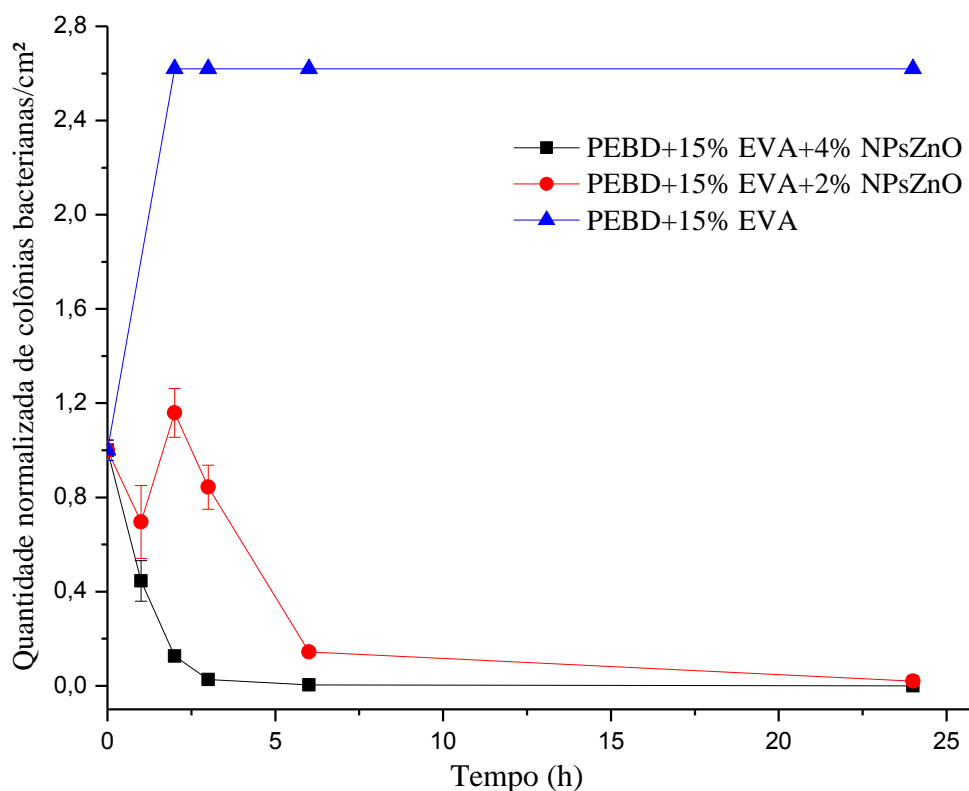
Fonte: Autoria própria, 2019.

Ambas as concentrações do aditivo demonstraram exercer efeito antibacteriano frente a bactéria *S. aureus*, sendo que, em 24h ambas as amostras contendo as NPsZnO erradicaram 100% das colônias bacterianas.

A análise da blenda PEBD/EVA é realizada especialmente por fins comparativos, mas também para comprovar que os polímeros não possuem capacidade de combate bacteriano. Em relação a análise desta composição, o crescimento de colônias foi crescente desde o início da análise, decorridas 3h de análise, a contagem de bactérias foi estabilizada, caracterizando a região estacionária da curva de morte, e assim permaneceu até o final do ensaio, de 24h.

Na Figura 22 podem ser observados os resultados para a análise de curva de morte bacteriana frente à bactéria *E. coli*. Assim como a análise anterior, foram testadas amostras com 2 e 4% de aditivo antimicrobiano, e amostra constituída apenas de PEBD/EVA.

Figura 22 - Curva de morte para a bactéria *E.coli* para diferentes percentuais de NPsZnO



Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados pela blenda frente as bactérias analisadas comprovam que as mesmas possuem potencial antimicrobiano, tanto na composição com 2 quanto com 4% de NPsZnO.

Para a composição sem o aditivo antimicrobiano, novamente a curva de morte bacteriana mostrou-se crescente nas primeiras horas de contagem, sendo que decorridas 2h as colônias alcançaram a fase estacionária de crescimento.

Avaliando-se a concentração com 4% de NPsZnO, 100% das colônias foram erradicadas, já para a concentração com 2% do aditivo este índice foi de 98%. O residual de colônias de *E.coli* para a amostra com menor concentração de aditivo pode estar relacionado à dois fatores principais: as bactérias gram negativas, como é o caso da *E. coli*, geralmente apresentam maior resistência aos antimicrobianos devido à diferença da parede celular desta em relação às gram positivas (TORTORA, 2012), ou ainda isso pode ter sido causado pela ocorrência dos aglomerados/má dispersão de aditivo na blenda.

Contudo, com base nos resultados microbiológicos, o potencial das blendas PEBD/EVA/NPsZnO é notório, apesar da formação de aglomerados de aditivo, percebidos pela análise morfológica da blenda, o mesmo demonstrou exercer efeito antibacteriano frente as bactérias analisadas, e não difundir para o meio, o que é de interesse.

6. CONCLUSÃO

Com a elaboração da blenda PEBD/EVA aditivada com NPsZnO foi possível verificar que as propriedades mecânicas da blenda foram afetadas com a adição do EVA e do aditivo antibacteriano. Ocorreu a diminuição da resistência mecânica à tração nas composições contendo EVA e NPsZnO em comparação com a formulação de PEBD, entretanto, tanto o EVA quanto o aditivo antibacteriano demonstraram que atuam diminuindo o módulo de elasticidade, o que é interessante para aplicação tanto em mangueiras como em cateteres.

As análises morfológicas permitiram identificar modificações na estrutura da blenda, em especial as regiões com aglomerados de NPsZnO, e regiões em que o aditivo encontra-se recoberto pela matriz polimérica. A diminuição na resistência mecânica da blenda possivelmente está interligada ao efeito causado pelos aglomerados do aditivo na blenda e seu comportamento quando a mesma é tracionada, com a formação de estrias e pontos de concentração de tensões.

Pela análise térmica, comprovou-se que a adição de EVA na matriz de PEBD ocasiona uma diminuição na cristalinidade da blenda.

Com a análise microbiológica de difusão em meio sólido foi comprovado que as NPsZnO não difundem da blenda, o que, para as aplicações tais como dispositivos biomédicos tais como cateteres ou em contato com alimentos, tais como mangueiras condutoras de leite, é um resultado importante.

As análises por curva de morte trouxeram resultados expressivos, quando testada frente a *S. aureus*, em ambas as concentrações de NPsZnO a blenda erradicou 100% das colônias bacterianas em 24h.

Quando testada frente à *E. coli*, após decorridas 24h foi constatada morte de 98% das colônias bacterianas, este residual foi atribuído a dois principais fatores, inicialmente à maior resistência das bactérias gram negativas, ou ainda, à formação dos aglomerados de NPsZnO constatados na blenda.

Sem dúvidas, a blenda estudada representa uma oportunidade em potencial para inúmeras aplicações, com a mistura em proporções 8% de EVA e 2% NPsZnO a mesma demonstra ter um baixo módulo de elasticidade, além de perda relativamente baixa na propriedade mecânica e comprovada ação antibacteriana frente as bactérias testadas.

7. REFERÊNCIAS

AISSAT, S.; AHMED, M.; DJEBLI, N. Propolis-Sahara honeys preparation exhibits antibacterial and anti-biofilm activity against bacterial biofilms formed on urinary catheters. **Asian Pacific Journal Of Tropical Disease**, [s.l.], v. 6, n. 11, p.873-877, nov. 2016. [http://dx.doi.org/10.1016/s2222-1808\(16\)61149-0](http://dx.doi.org/10.1016/s2222-1808(16)61149-0).

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri, SP: Manole, 2007.

ALMEIDA, A.; POSSEMIERS, S.; BOONE, M. N.; DE BEER, T.; QUINTEN, T.; VAN HOOREBEKE, L.; REMON, J. P.; VERVAET, C. Ethylene vinyl acetate as matrix for oral sustained release dosage forms produced via hot-melt extrusion. **European Journal Of Pharmaceutics And Biopharmaceutics**, [s.l.], v. 77, n. 2, p.297-305, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpb.2010.12.004>.

ALMEIDA, A.; BRABANT, L.; SIEPMANN, F.; DE BEER, T.; BOUQUET, W.; VAN HOOREBEKE, L.; SIEPMANN, J.; REMON, J.P.; VERVAET, C. Sustained release from hot-melt extruded matrices based on ethylene vinyl acetate and polyethylene oxide. **European Journal Of Pharmaceutics And Biopharmaceutics**, [s.l.], v. 82, n. 3, p.526-533, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.08.008>.

AMARAL, L. A.; HINIG, I.; DIAS, L.T.; ROSSI, O. D.; NADER FILHO, A. Avaliação da eficiência da desinfecção de teteadas e dos tetos no processo de ordenha mecânica de vacas. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, [s.l.], v. 24, n. 4, p.173-177, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-736x2004000400001>

BELAS, R. Biofilms, flagella, andw mechanosensing of surfaces by bacteria. **Trends in Microbiology**, v. 22, n. 9, p. 517-527, 2014. [10.1016/j.tim.2014.05.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.tim.2014.05.002).

BOJESSEN, E. D.; JENSEN, K. M. O.; TYRSTED, C.; LOCK, N.; CHRISTENSEN, M.; IVERSEN, B. B. In Situ Powder Diffraction Study of the Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanoparticles. **Crystal Growth & Design**, [s.l.], v. 14, n. 6, p.2803-2810, 30 abr. 2014. American Chemical Society (ACS). [10.1021/cg5000606](http://dx.doi.org/10.1021/cg5000606).

BRASKEM. Produtos e propriedades. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/portal/Principal/arquivos/docs/Propriedades.pdf>> Acesso em 10 de janeiro de 2019.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Carlos SP: Artliber, 2006.

CAPELEZZO, A. P.; MOHR, L. C.; DALCANTON, F.; BARRETA, C. R. D. M.; MARTINS, M. A. P. M.; FIORI, M. A.; MELLO, J. M. M. Antimicrobial biodegradable polymer through additivation with zinc based compounds. **Química Nova**, 2018. Sociedade Brasileira de Química. 10.21577/0100-4042.20170187.

CHENG, L.; ZHENG, L.; LI, G.; YIN, Q.; JIANG, K. Synthesis of sealed sponge ZnO nanospheres through a novel NH₃-evaporation method. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 19, n. 7, p.075605-075611, 31 jan. 2008. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/7/075605>.

CHATURVEDI, Archana et al. Evaluation of poly (vinyl alcohol) based cryogel–zinc oxide nanocomposites for possible applications as wound dressing materials. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 65, p.408-418, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.04.054>.

CLSI – Clinical and Laboratory Standards Institute. **Performance standards for antimicrobial disk susceptible tests; Approved standard – Eleventh Edition**. CLSI document M02-A11. Wayne, Pennsylvania, 2012.

COOPER, Ian Richard; POLLINI, Mauro; PALADINI, Federica. The potential of photo-deposited silver coatings on Foley catheters to prevent urinary tract infections. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 69, p.414-420, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.004>

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DASTJERDI, R.; MONTAZER, M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, n. 1, p.5-18, 2010. 10.1016/j.colsurfb.2010.03.029.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIZAJ, S. M., LOTFIPOUR, F., BARZEGAR-JALALI, M., ZARRINTAN, M. H., ADIBKIA, K. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. **Materials Science and Engineering C**, vol. 44, p. 278–284, 2014. 10.1016/j.msec.2014.08.031

ESMANHOTO, C. G.; TAMINATO, M.; FRAM, D. S.; BELASCO, A. G. S; BARBOSA, D. A. Microorganisms isolated from patients on hemodialysis by central venous catheter and related clinical evolution. **Acta Paulista de Enfermagem**, v. 26, n. 5, p. 413-420, 2013. 10.1590/S0103-21002013000500003.

GAD, Y.H.; MAGIDA, M.M.; EL-NAHAS, H.H. Effect of ionizing irradiation on the thermal blend of waste low density polyethylene/ethylene vinyl acetate/bitumen for some industrial applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 6, p.1019-1024, 2010. [10.1016/j.jiec.2010.09.006](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.09.006).

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, [s.l.], v. 33, n. 3, p.667-679, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000300035>.

HOPMANN, C.; MICHAELI, W. **Extrusion Dies for Plastics and Rubber: Design and Engineering Computations**. 4. ed. Munich: 2016.

JIS Z 2801:2010. **Antibacterial products** - Test for antibacterial activity and efficacy.

KIRSCHNER, M. R. C.; RIPPEL, T.; TERNUS, R.; DUARTE, G. W.; RIELLA, H. G.; DAL MAGRO, J.; MELLO, J. M. M.; SILVA, L. L.; FIORI, M. A. Antibacterial polyamide obtained by the incorporation of glass microparticles doped with ionic zinc and by zinc oxide nanoparticle: Evaluation with *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus*. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 134, n. 26, p.4005-4006, 1 mar. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.45005>.

LIANG, J. Melt die-swell behavior of polyoxymethylene blended with ethylene-vinyl acetate copolymer and high-density polyethylene. **Polymer Testing**, v. 68, p.213-218, 2018. Elsevier BV. 10.1016/j.polymertesting.2018.04.011.

LIU, Y.; HE, L.; MUSTAPHA, A.; LI, H.; HU, Z. Q.; LIN, M. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157: H7. **Journal Of Applied Microbiology**, [s.l.], v. 107, n. 4, p.1193-1201, 17 abr. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2672.2009.04303.x>.

LITHERLAND, A. T.; A SCHIOTZ, H. Patient-perceived discomfort with two coated urinary catheters. **British Journal Of Nursing**, [s.l.], v. 16, n. 5, p.284-287, mar. 2007. Mark Allen Group. <http://dx.doi.org/10.12968/bjon.2007.16.5.23000>.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, p.1-22, 2012. 10.1016/j.cej.2012.01.076.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e aplicações**. 1. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.

PÉREZ-ZÁRATE, P.; ARAGÓN, P. A.; SORIA, G. R. E.; GONZÁLEZ, A. A. M.; PÉREZ, U. J.; PÉREZ, G. L. F.; MARTINEZ, G. F. Risk factors and biofilm detection

on central venous catheters of patients attended at tertiary hospital. **Micron**, v. 78, p.33-39, 2015. 10.1016/j.micron.2015.07.001.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. BIOMATERIALS: TYPES, APPLICATIONS, AND MARKET. **Química Nova**, [s.l.], p.957-971, 2015. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150094>.

PISTOR, V.; CHIESA, A.; ZATTERA, A. J. Estudo do reprocessamento de polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado do processamento de extrusão de filmes tubulares. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p.269-274, 2010.10.1590/s0104-14282010005000045

RHIM, J. W., PARK, H. M., HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629–1652, 2013. 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008

RODOLFO JUNIOR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2. ed. São Paulo: Proeditores, 2006.

SABIR, N.; IKRAM, A.; ZAMAN, G.; SATTI, L.; GARDEZI, A.; AHMED, A.; AHMED, P. Bacterial biofilm-based catheter-associated urinary tract infections: Causative pathogens and antibiotic resistance. **American Journal of Infection Control**, v. 45, n. 10, p.1101-1105, 2017.10.1016/j.ajic.2017.05.009.

SANTOS, A. L.; SANTOS, D. O.; FREITAS, C. C.; FERREIRA, B. L. A.; AFONSO, I. F.; RODRIGUES, C. R.; CASTRO, H. C. Staphylococcus aureus: visitando uma cepa de importância hospitalar. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 43, n. 6, p.413-423, 2007. 10.1590/s1676-24442007000600005.

SANTOS, M.F.; MACHADO, C.; TACHINSKI, C.G.; JÚNIOR, J.F.; PILETTI, R.; PETERSONA, M.; FIORI, M.A. Application of glass particles doped by Zn²⁺ as an antimicrobial and atoxic compound in LLDPE and HDPE. **Materials Science and Engineering C**, v. 39, n. 1, p. 403-410, 2014.

SHENDEROVICH, J.; FELDMAN, M.; KIRMAYER, D.; AL-QUNTAR, A.; STEINBERG, D.; LAVY, E.; FRIEDMAN, M. Local sustained-release delivery systems of the antibiofilm agent thiazolidinedione-8 for prevention of catheter-associated urinary tract infections. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 485, n. 1-2, p.164-170, 2015. 10.1016/j.ijpharm.2015.02.067

SILVA, H. F. O. **Nanopartículas de prata conjugadas com hclato de doxiciclina: síntese, caracterização e avaliação da atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli***. Dissertação (Mestrado em química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, RN, 2015.

THOMÉ, I.P.S.; DAGOSTIN, V.S.; PILETTI, R.; PICH, C.T.; RIELLA, H.G.; ANGIOLETTO, E.; FIORI, M.A. Bactericidal Low Density Polyethylene (LDPE) urinary catheters: Microbiological characterization and effectiveness. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 1, p. 263-268, 2012. 10.1016/j.msec.2011.10.027

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. 10. ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.

TRAUTNER, B. W.; HULL, R. A.; DAROUICHE, R. O. Prevention of catheter-associated urinary tract infection. **Current Opinion in Infectious Diseases**, v. 18, n. 1, p. 37-41, 2005.10.1590/1518-8345.0963.2678

VEDOY, D. R. L. **Compostos de EVA modificados com Resinas Hidrocarbônicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

WATTANANAWINRAT, K.; THREEPOPNAKUL, P.; KULSETTHANCHALEE, C. Morphological and Thermal Properties of LDPE/EVA Blended Films and Development of Antimicrobial Activity in Food Packaging Film. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 56, p.1-9, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.125>.

YALCINKAYA, F.; LUBASOVA, D. Quantitative evaluation of antibacterial activities of nanoparticles (ZnO, TiO₂, ZnO/TiO₂, SnO₂, CuO, ZrO₂, and AgNO₃) incorporated

into polyvinyl butyral nanofibers. **Polymers For Advanced Technologies**, [s.l.], v. 28, n. 1, p.137-140, 8 ago. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pat.3883>.

YU, K.; LO, J. C. Y.; YAN, M.; YANG, X.; BROOKS, D. E.; HANCOCK, E. W. H.; LANGE, D.; KIZHAKKEDATHU, J. N. Anti-adhesive antimicrobial peptide coating prevents catheter associated infection in a mouse urinary infection model. **Biomaterials**, [s.l.], v. 116, p.69-81, fev. 2017. Elsevier BV. [10.1016/j.biomaterials.2016.11.047](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.11.047).

ZHENG, Y; MIAO, I.; ZHANG, F.; CAI, C.; KOH, A.; SIMMONS, T. J.; MOUSA, S. A.; LINHARDT, R. J. Surface modification of a polyethylene film for anticoagulant and antimicrobial catheter. **Reactive And Functional Polymers**, [s.l.], v. 100, p.142-150, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.01.013>.