

NANOGÉIS DE POLIPROPILENO INTERAÇÃO BIOCIDA DA NANOPRATA

Washington L. Oliani^{1*}, Duclerc F. Parra¹, Luis F. C. P. Lima¹, Humberto G. Riella², Ademar B. Lugão¹

1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP - Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária – CEP 05508-000 São Paulo - SP – Brasil

washoliani@usp.br

2 - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 476 – Campus Universitário - Florianópolis – SC – Brasil

Resumo – Na preparação do polipropileno modificado por irradiação, utilizou-se o iPP (polipropileno isotático) na forma de grãos, que foi acondicionado em recipiente plástico contendo acetileno sob pressão de 110 kPa, irradiado com fonte γ (gama) na dose de 12,5 kGy. A fração gel das amostras foram determinadas pela extração de componentes solúveis em xileno sob ebulição por 12 horas a 138 °C. A parte solúvel das amostras foi decantada com a total volatilização do xileno à temperatura ambiente (25 °C) e deposição em lâminas de vidro com a adição de NPsAg (nanopartículas de prata). Os filmes de géis de PP com NPsAg foram caracterizados por: Microscopia de Força Atômica (MFA), Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Redução da Unidade Formadora de Colônias (UFC) (%). Observou-se a formação de nanogéis e microgéis de polipropileno modificado PP 12,5 kGy e a interação das NPsAg nesta base polimérica, com o estudo da ação bactericida.

Palavras-chave: Polipropileno, Nanogéis, Microgéis, Nanopartículas de Prata, MFA

Introdução

O grupo de polímeros do IPEN desenvolveu o polipropileno modificado por irradiação pelo processo denominado “Processo IPEN”, baseado na enxertia de cadeias ramificadas longas no polipropileno (PP) usando acetileno como promotor de reticulação via processo de irradiação [1].

Três aspectos que devem ser considerados quando se discutem os efeitos da radiação de alta energia em polímeros: a dose de radiação por unidade de tempo e de área, a temperatura e a presença ou não de oxigênio. A dose vai determinar o teor de radicais livres formados em função do tempo e isso vai influenciar na ocorrência de cisão de cadeias ou reticulação. A maior ou menor mobilidade dos macroradicais formados favorecerá ou evitará a recombinação. Neste caso, a associação da radiação com o aquecimento aumentará a mobilidade dos radicais livres e reduzirá as recombinações. A presença de oxigênio levará a processos oxidativos. Dependendo da dose e do material, a degradação por radiação de alta energia provocará predominantemente quebra da cadeia principal ou reticulação. Indiretamente isso dependerá do teor e do tipo de radicais livres formados e de sua mobilidade [2].

Matsuda et al.[3] estudaram a transição sol-gel de polipropileno isotático (iPP) em solventes orgânicos e verificaram a estrutura dos géis composta por esferulitos em contato uns com os outros, sendo estas estruturas cristalinas interligadas. Isto indica que estes esferulitos e as interligações (tie molecules) com estruturas cristalinas formam uma rede tridimensional na forma de microgel.

Polímeros absorvem a energia da radiação ionizante de forma heterogênea. Na região amorfa, ocorre uma variedade de tamanhos de spurs, região com alta concentração de energia [4], que sugere a formação de pontos de nucleação onde são criados os nanogéis.

Com o intuito de se estudar a interação bactericida em uma base polimérica optou-se por usar nanopartículas de prata que é um importante agente no combate às bactérias patogênicas, pois muitas desenvolvem resistência contra diversos antibióticos. As nanopartículas de prata surgiram como uma interessante alternativa para aplicação médica que vai desde curativos à base de prata, dispositivos de revestimento medicinais, catéteres [5], assim como, em filtros para purificação de água, revestimento interno de máquinas de lavar roupa, geladeiras, têxtil, etc [6].

A prata metálica nanoparticulada propicia um extraordinário efeito como agente antimicrobiano, motivo pelo qual escolhemos a nanoprata para este trabalho, que foi inserida aos géis de polipropileno. O objetivo deste trabalho é estudar a formação de nanogéis e microgéis de polipropileno, com a inserção de NPsAg visando a ação biocida.

Parte Experimental

Matérias e Métodos

Material

As amostras foram preparadas a partir do polipropileno isotático (iPP) da Braskem na forma de grãos, inserindo-se em um recipiente plástico com acetileno sobre pressão de 110 kPa [7] para a irradiação com fonte γ (gama) de ^{60}Co , na dose 12,5 kGy. Em seguida, foi tratada termicamente a 90°C para recombinação e eliminação dos radicais restantes obtendo-se assim o polipropileno modificado por irradiação gama [8,9]. A irradiação foi realizada em um irradiador de fonte de cobalto (^{60}Co), à temperatura ambiente com taxa de radiação de 5 kGy h^{-1} e monitorado com dosímetro marca Harwell Red Perspex 4034. As nanopartículas de prata (NPsAg) utilizadas foram adquiridas da Sigma Aldrich.

Métodos

Fração Gel / Fração Sol

Para elaboração da análise de fração gel, foi utilizado um sistema de balões acoplados a destiladores de refluxo. As amostras de PP foram envolvidas em uma malha de aço inoxidável de 500 mesh e imersas em xileno sob ebulição a 138°C por 12 horas [7,10]. A concentração das amostras de PP para determinação da fração gel foi de aproximadamente 0,1 g/100cm³. A fração sol, ou seja, a parte solúvel das amostras foi obtida pela decantação do material em solução utilizando-se um béquer à temperatura ambiente de 25 °C, sendo adicionada NPsAg. Com a volatilização total do xileno ocorre a deposição gradual da solução e a formação de um filme do material seco em lâminas de vidro.

Microscopia de Força Atômica

As medidas de microscopia de força atômica foram executadas em um microscópio Nanoscope III A da Veeco - Instruments, equipado com Multi-Modo. A ponta de prova usada para a aquisição das imagens foi da modalidade comercial de Si, com frequência de ressonância de aproximadamente 250 kHz. As imagens foram obtidas usando-se 512 x 512 pixel e os experimentos foram realizados na modalidade de contato intermitente utilizando-se um scanner tipo E.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

Os filmes obtidos a partir da fração sol do polipropileno (géis) foram fixados em porta-amostra e recobertos com uma fina camada de carbono. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope), JEOL FE-SEM, JSM-6701F- Japan, utilizando-se a tensão de aceleração de 5,0 kV.

Espectroscopia de Energia Dispersiva

Para os filmes de géis de polipropileno com NPsAg foram obtidos os espectros de EDS, utilizando-se o equipamento da marca Hitachi modelo TM 3000.

Redução da Unidade Formadora de Colônias

Foi utilizada a norma "JIS Z 2801 (adaptada) [11]. Cada um dos micro-organismos utilizados foram ativados das respectivas culturas estoque em meio de cultura apropriado para obtenção dos inóculos. Os micro-organismos testados foram: *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) e *Escherichia coli* (ATCC 10536). A suspensão de células obtidas para cada etapa testada foi padronizada a fim de se obter uma concentração final no inóculo de 900×10^6 UFC mL⁻¹.

Resultados e Discussão

Fração Gel

Tabela 1 – Conteúdo de gel das amostras de iPP e PP modificado 12,5 kGy

Amostras	Teor de Gel (%)
iPP	1,0
PP 12,5 kGy	2,3

Observa-se na Tab. 1, o aumento do teor percentual de gel na amostra de polipropileno modificado por irradiação, que denota reticulação e/ou ramificação do polímero.

Microscopia de Força Atômica

A topografia da superfície dos géis de polipropileno com NPsAg Fig. 1 apresenta a ampliação lateral de 221,7 nm e a escala de altura (eixo Z) é dada pela variação de tons na figura. Na imagem, a variação em altura (Z) é de 20 nm, conforme indicado pela variação de cor.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

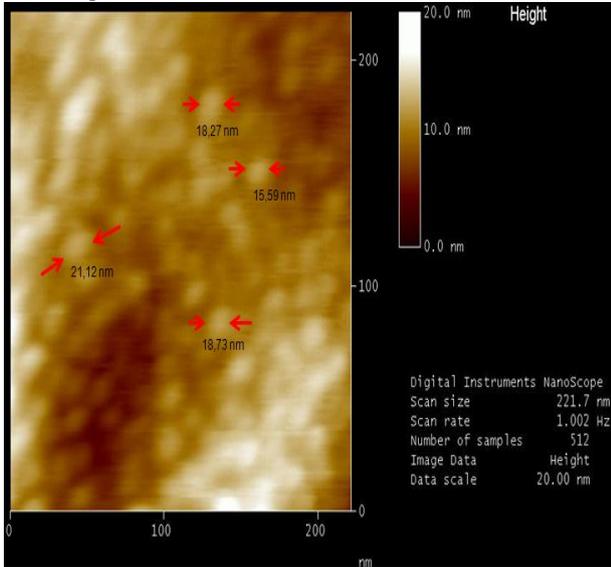


Figura 1 - Imagem de MFA obtida através do modo contato intermitente de PP Gel 12,5 kGy com NPsAg

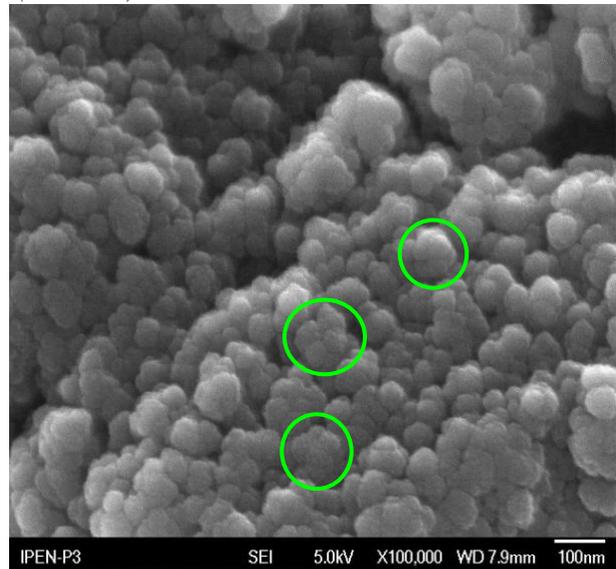


Figura 2 – Imagem de MEV-EC de nanogéis de polipropileno modificado; barra de escala = 100 nm

Na Fig. 1, pela análise de seção foi possível determinar o tamanho médio das nanopartículas de prata entre 15 e 21 nm com formato esférico. Observa-se na Fig.2, estruturas nanométricas de nanogéis de polipropileno com o diâmetro de cada unidade variando entre 42 a 50 nm, obtidas de uma amostra da fração sol do PP modificado com 12,5 kGy.

Espectroscopia de Energia Dispersiva

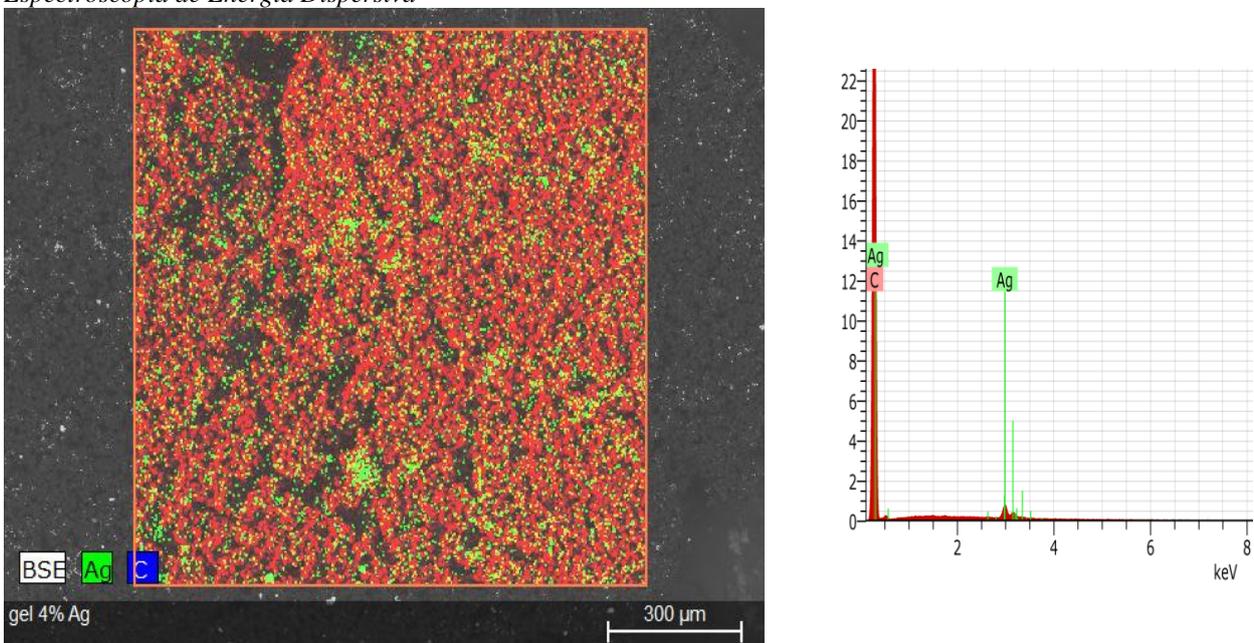


Figura 3 - Micrografia de géis de polipropileno com NPsAg e espectro de EDS de PP Gel 4% NPsAg

Observa-se na amostra de gel de polipropileno com 4% NPsAg Fig.3, distribuição homogênea de NPsAg e a presença de aglomerados de prata em diferentes regiões. A determinação quantitativa constatou-se que nesta amostra a quantidade de nanop prata equivale a 5,2% em massa na região selecionada. Na identificação dos componentes químicos por EDS, constatou-se a presença de carbono e prata.

Redução da Unidade Formadora de Colônias (%)

As amostras de géis foram contatadas com bactérias incubadas por 24 horas à temperatura de 37°C. Na Fig.4, apresentam-se resultados de micro-organismos sobreviventes da amostra controle e de quatro amostras de géis de polipropileno com proporções variáveis de NPsAg (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0)% em massa. Verificou-se para cada proporção um limite da ação biocida das NPsAg frente às bactérias.

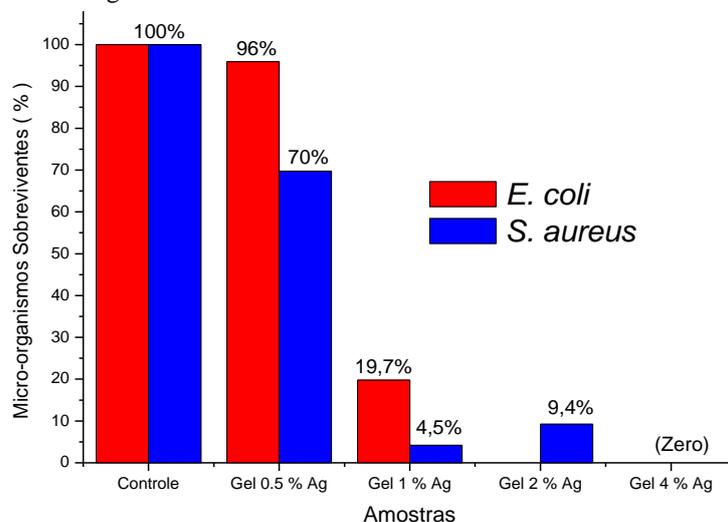


Figura 4 - Porcentagem (%) de micro-organismos sobreviventes frente a *E.coli* e *S.aureus* em diferentes amostras de géis com NPsAg.

A redução da % de unidade formadora de colônias para os géis de polipropileno com NPsAg, Fig.4, demonstrou um excelente efeito para as amostras de géis a partir da adição de 1% de NPsAg. Na amostra com 1% de NPsAg, os resultados de micro-organismos sobreviventes foram de 19,7% para a *E. coli* e 4,5% para *S. aureus*, o que denota um bom resultado. Com a proporção de 2% de NPsAg ocorreu o extermínio total das *E. coli*, entretanto, 9,4% de *S. aureus* sobreviveram. Finalmente, a proporção de 4% de NPsAg dizimou os dois tipos de bactérias, tanto a gram-negativa (*E.coli*) como a gram-positiva (*S.aureus*).

Conclusão

O polipropileno modificado absorve energia pelo processo de radiação ionizante de forma heterogênea e este fato ocorre na fase amorfa. Na modificação do polipropileno por irradiação, encontramos aglomerados de géis com formato esférico, cujo diâmetro médio é de 50 nm. Estas estruturas organizadas com dimensão nanométrica são chamadas de nanogéis de polipropileno, cuja formação se deve a concentração de energia (spurs), com a formação inúmeros pontos de nucleação. A utilização de NPsAg em substrato de géis de polipropileno modificado, demonstrou satisfatória ação biocida a partir de 1% NPsAg, seguido das proporção de 2 e 4% com melhor eficiência bactericida frente as bacterias *E. coli* e *S. aureus*.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM-IPEN, pelas análises de microscopia (MEV-EC), Laboratório de desenvolvimento de biomateriais e materiais microbianos (UNESC), LNL – LNNano pelo apoio técnico dos Srs. Vinicius e Lucas em microscopia de força atômica (MFA) e à CBE pela irradiação das amostras.

Referências

1. A. B. Lugão, Ph. D. Thesis, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP, 2004.
2. M-A. De Paoli. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Artliber, São Paulo, 2008.
3. H. Matsuda; T. Inoue; M. Okabe; T. Ukaji. *Polym. J.* 1987, 19, 323.
4. Z. P. Zagórski. *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 63, 9.
5. M. Rai; A. Yadav; A. Gade. *Biotechnol. Adv.* 2009, 27, 76.
6. S. Silver; L. T. Phung; G. Silver. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2006, 33, 627.
7. A. Yoshiga; H. Otaguro; D. F. Parra; L. F. C. P. Lima; A. B. Lugao. *Polym. Bull.* 2009, 63, 397-409.
8. W. L. Oliani; D. F. Parra; A. B. Lugao. *Radiat. Phys. Chem.* 2010, 79, 383-387.
9. W. L. Oliani; L. F. C. P. Lima; D. F. Parra; A. B. Lugao. *Radiat. Phys. Chem.* 2010, 79, 325-328.
10. H. Otaguro; L. F. C. P. Lima; D. F. Parra; A. B. Lugao; M. A. Chinelatto; S. V. Canevarolo. *Radiat. Phys. Chem.*, 2010, 79, 318-324.
11. JIS Z 2801:2010. Japanese Industrial Standard. Antimicrobial Products - Test for antimicrobial activity and efficacy.