



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MÔNICA FERREIRA DE BRITO ROCHA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS ANTIMICROBIANA DE PLA/POLIPÍRROL
POR MEIO DE EXTRUSÃO E MOLDADA POR INJEÇÃO**

Recife
2022

MÔNICA FERREIRA DE BRITO ROCHA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS ANTIMICROBIANA DE PLA/POLIPÍRROL
POR MEIO DE EXTRUSÃO E MOLDADA POR INJEÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

Coorientador: Profa. Dra. Carolina Lipparelli Morelli.

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz CRB-4 / 2222

- R672d Rocha, Mônica Ferreira de Brito.
Desenvolvimento de blenda antimicrobiana de PLA/Polipirrol por meio de extrusão e moldada por injeção / Mônica Ferreira de Brito Rocha. 2022.
75 f: figs., abrev. e siglas.
- Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.
Coorientadora: Profa. Dra. Carolina Lipparelli Morelli.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Recife, 2022.
Inclui referências.
1. Engenharia mecânica. 2. Polipirrol. 3. Políácido láctico. 4. Extrusão. 5. Injeção. 6. Polímeros antibacterianos. I. Alves, Kleber Gonçalves Bezerra (Orientador). II. Morelli, Carolina Lipparelli (Coorientadora). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG / 2022 - 387

MÔNICA FERREIRA DE BRITO ROCHA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS ANTIMICROBIANA DE PLA/POLIPÍRROL
POR MEIO DE EXTRUSÃO E MOLDADA POR INJEÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovada em: 09/08/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dra. Glória Maria Vinhas (Examinadora externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dr. Eliton Souto de Medeiros (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu grande Deus, obrigada por tudo que tens preparado e por iluminar sempre meu caminho!

Sou grata aos poucos membros da minha família que me ajudaram a chegar até aqui, em especial ao meu pai Ivanildo (*in memorian*) e a minha mãe Josefa, que apesar da ausência nos meus dias, sempre quis o meu melhor. Sou eternamente grata a minha tia Creunice que me apresentou a minha primeira escola e sempre se preocupou com minha educação. E a meus irmãos, em especial a Meireane minha eterna bebê, te amo.

Agradeço a cidade de Recife, por ter me abraçado e ter me proporcionado tantos ensinamentos. Deus sempre me abençoa com pessoas incríveis por onde eu vá! Agradeço em especial a Felipe Ravelly, que me acolheu desde o primeiro dia que cheguei e que dividiu o lar e os cachorros, entre tapas e beijos.

Minha gratidão ao meu orientador Dr. Kleber Gonçalves Bezerra, por ter me aceito como sua orientanda, sempre muito atencioso e dedicado. Obrigada por todos os ensinamentos! Estendo minha gratidão à minha coorientadora Dra. Carolina Lipparelli, que me ajudou na parte de processamento, sempre muito ágil e dedicada. Agradeço também a Dra. Glória Vinhas, por todo suporte para os testes antibacterianos. Sempre disposta a ajudar! Meu muito obrigada!

Não poderia esquecer de agradecer ao meu 'tutor' do laboratório, Maurício Aguiar. Sempre atencioso e disposto a ajudar! Foi uma pessoa fundamental na realização dos experimentos. Obrigada, de coração. Estendo a minha gratidão a todos do PNC, em especial ao coordenador Dr. Celso Pinto de Melo, por ter cedido a estrutura do laboratório para que eu pudesse realizar minhas atividades. Foram dias de muito aprendizado!

Agradeço a Larissa e a Vagner (*in memorian*), meus parceiros de turma, que desde o primeiro mês nos fortalecemos. Com todo o tumulto da COVID e atividades remotas. A minha gratidão a todo o corpo docente, técnicos, colaboradores da UFPE. Toda disponibilidade e estrutura a mim concedida. A todos os professores do CTG. E aos laboratórios que pude desenvolver meu trabalho, em especial ao CCEN, DEQ,

LITPEG e INTM. Por fim, extremamente importante, agradeço a CAPES por viabilizar financeiramente o desenvolvimento deste trabalho.

Dedico esta dissertação ao meu avô Marinho Ferreira de Brito (*in memoriam*). Estrela que brilha no meu céu e me fortalece todos os dias! Obrigada por acreditar nos meus sonhos. Serei eternamente grata!

RESUMO

O presente trabalho discute o uso das técnicas de extrusão e injeção para a preparação de blendas de poli (ácido láctico) e polipirrol (PLA/PPI), e, após sua caracterização, a investigação de suas propriedades antibacterianas contra bactérias *Escherichia Coli* e *Staphylococcus Aureus*. A polimerização do pirrol foi realizada na presença de cloreto férrico, o polipirrol obtido foi adicionado ao PLA em diferentes percentuais (12,5%; 25,0% e 50,0%) em massa de PPI, sendo a mistura então submetida ao processo de extrusão em um misturador do tipo dupla rosca cônica. Por sua vez, as blendas obtidas foram então moldadas por injeção e, a seguir, caracterizadas através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de impedância (EI), medidas de ângulo de contato, análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico mecânica (DMA). Medidas de FTIR mostraram que as cadeias de PPI presentes estão em sua forma condutora, os resultados de EI indicaram que apenas as blendas preparadas com um percentual de 50% de PPI apresentavam um caráter condutor. Nas imagens obtidas por MEV há amostras com pequenas fissuras na superfície. Na análise de DMA os dados da variação nos módulos de armazenamento (E' /MPa) das blendas com a temperatura/°C mostraram que todas experimentam uma drástica diminuição da resistência mecânica na faixa de temperatura de aproximadamente 50°C-60°C, somente a blenda com 50% de PPI apresenta uma resistência maior, conseguindo suportar até cerca de 120°C. Na análise termogravimétrica (TGA), o perfil de degradação varia conforme a quantidade de carga acrescentada (12,5% PPI; 25,0% PPI e 50,0% PPI). A blenda com 12,5% manteve cerca de 12% de massa, que seria o polipirrol residual. Assim como a blenda de 50%, manteve uma massa de polipirrol de cerca de 32% a 600°C. Já as medidas de ângulo de contato, nota-se que a adição de polipirrol não interferiu na mudança no comportamento superficial destes materiais. Finalmente, a atividade antibacteriana foi avaliada através do método do halo de inibição para as bactérias *Staphylococcus Aureus* e *Escherichia Coli*. No teste realizado com a bactéria *Escherichia Coli*, não houve formação de halo de inibição para as blendas injetadas. Somente houve inibição do crescimento bacteriano no polipirrol puro, formando um halo de diâmetro médio ($d=1,5$ cm). E para a bactéria *Staphylococcus Aureus* houve inibição bacteriana na blenda com carga de 50% de

polipirrol apresentado um diâmetro médio ($d=1,4$ cm). Assim como para o polipirrol, formando um halo de inibição com diâmetro médio ($d=2,3$ cm). Dessa forma, as blendas apresentam um potencial de aplicação na área de embalagens ou revestimentos antibacterianos.

Palavras-chave: polipirrol; poliácido láctico; extrusão; injeção; polímeros antibacterianos.

ABSTRACT

The present work discusses the use of extrusion and injection techniques for the preparation of blends based on Polylactic Acid and Polypyrrole (PLA/PPi), and, after its characterization, the investigation of its antibacterial properties. The polymerization of Pyrrole was carried out in the presence of Ferric Chloride, the Polypyrrole obtained was added to the PLA in different percentages (12.5%; 25.0% and 50.0%) by mass of PPi, and the mixture was then subjected to the process of extrusion in a conical twin screw type mixer. In turn, the blends obtained were then molded through injection processing, and then characterized through the techniques of absorption spectroscopy in the infrared region (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), impedance spectroscopy (EI), contact angle measurements, thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical analysis (DMA). FTIR measurements showed that the PPi chains present are in their conductive form, the EI results indicated that only the blends prepared with a percentage of 50% of PPi had a conductive character. The images obtained by SEM show parts with small cracks on the surface. In the DMA analysis, the data on the variation in the storage modules (E' /MPa) of the blends with temperature/ $^{\circ}\text{C}$ showed that all of them experience a drastic decrease in mechanical strength in the temperature range of approximately 50°C - 60°C , only the blend with 50% PPi filler presents greater resistance, being able to withstand around 120°C . In thermogravimetric analysis (TGA), the degradation profile varies according to the amount of filler added (12.5% PPi; 25.0% PPi and 50.0% PPi). The blend with 12.5% maintained about 12% of mass, which would be the residual Polypyrrole. Like the 50% blend, it maintained a polypyrrole mass of about 32% at 600°C . As for the contact angle measurements, it is noted that the addition of polypyrrole did not affect the change in the surface behavior of these materials. Finally, the antibacterial activity was evaluated using the inhibition halo method for *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia Coli* bacteria. In the test performed with the bacterium *Escherichia Coli*, there was no formation of an inhibition halo for the injected blends. There was only inhibition of bacterial growth in pure Polypyrrole, forming a halo of average diameter ($d=1.5\text{ cm}$). And for the bacterium *Staphylococcus Aureus* there was bacterial inhibition in the blend with a load of 50% of polypyrrole with an average diameter ($d=1.4\text{ cm}$). As for polypyrrole, forming an inhibition halo with a mean diameter ($d=2.3\text{ cm}$). Thus, the blends have a potential for application in the area of packaging or antibacterial coatings.

Keywords: polypyrrole; polylactic acid; extrusion; injection; antibacterial polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de tipos de polímeros (a) linear, (b) retificado e (C) reticulado.....	19
Figura 2 - Representação de arranjos (a) estrela (b) pente e (c) dendrímeros	20
Figura 3 - Molécula de ácido láctico, monômero do PLA.....	22
Figura 4 - Configurações isoméricas da molécula de PLA	22
Figura 5 - Estrutura química do polipirrol	24
Figura 6 - Equação da síntese química do polipirrol.....	25
Figura 7 - Diagrama esquemático da polimerização química do polipirrol.....	26
Figura 8 - Vista em corte de uma extrusora de rosca única.....	30
Figura 9 - Classificação das extrusoras dupla-rosca quanto ao sentido de rotação..	31
Figura 10 - Máquina injetora de grande porte.....	33
Figura 11 - Determinação do ângulo de contato para materiais hidrofílicos e hidrofóbicos.....	36
Figura 12 - Princípio de funcionamento do DMA	37
Figura 13 - Princípio do teste pela metodologia do disco-difusão.....	39
Figura 14 - Esquema destilação do pirrol: (a) Manta térmica; (b) balão contendo Pirrol não destilado envolvido com papel alumínio; (c) Condensador reto e (d) Pirrol destilado.....	42
Figura 15 - Síntese do polipirrol.....	43
Figura 16 - HAAKE Minilab II (a) mini-extrusora e (b) roscas.....	44
Figura 17 - Peças para ensaio DMA (a) PLA (b) PLA/ 12,5% PPI (c) PLA/25% PPI (d) PLA/ 50% PPI	46
Figura 18 - Filamentos produzidos na extrusão (a) PLA (b) PLA+PPI 12,5% (c) PLA+PPI 25% (d) PLA+PPI 50%	48
Figura 19 - Blendas produzidas na injeção (a) PLA (b) PLA/12,5% PPI (c) PLA/ 25% PPI (d) PLA/50% PPI	48
Figura 20 - MEV da amostra de PPI com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b).....	49
Figura 21 - MEV da amostra de PLA com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b).....	50
Figura 22 - MEV da amostra de PPI 12,5% com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b)	50
Figura 23 - MEV da amostra de PPI 25% com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b).....	51

Figura 24 - MEV da amostra de PPI 50% com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b).....	51
Figura 25 - Espectro de absorção no infravermelho (a), PLA (b), PPI 12,5% (c) PPI 25% e (d) PPI 50% e (e) PPI em pó	52
Figura 26 - Gráfico de Bode das blendas (12,5% PPI).....	53
Figura 27 - Gráfico de Nyquist das blendas (12,5% PPI).....	54
Figura 28 - Gráfico de Bode das blendas (25% PPI).....	54
Figura 29 - Gráfico de Nyquist das blendas (25% PPI).....	55
Figura 30 - Gráfico de Bode das blendas (50% PPI).....	55
Figura 31 - Gráfico de Nyquist das blendas (50% PPI).....	56
Figura 32 - Gráfico de DMA no modo tração	57
Figura 33 - Gráfico de análises de termogravimetria (TGA)	58
Figura 34 - Medida de ângulo de contato das blendas.....	59
Figura 35 - Ângulo de contato (a), PLA (b), PPI 12,5% (c) PPI 25% e (d) PPI 50%..	60
Figura 36 - Halo em bactérias Escherichia Coli (a) PPI (b)PLA (c) PLA+PPI 12,5% (d) PLA+PPI 25% (e) PLA+PPI 50%.....	62
Figura 37 - Halo em bactérias Staphylococcus Aureus (a) PPI (b)PLA (c) PLA+PPI 12,5% (d) PLA+PPI 25% (e) PLA+PPI 50%.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PPI	Polipirrol
PLA	Poli(ácido láctico)
TGA	Análise Termogravimétrica
DMA	Análise dinâmico-mecânica
TG	Transição Vítrea
IE	Espectroscopia de Impedância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos.....	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	RESISTÊNCIA BACTERIANA.....	18
2.2	POLÍMEROS.....	19
2.2.1	Poli (ácido láctico) (PLA).....	21
2.2.2	Polipirrol (PPI).....	23
2.2.2.1	Características do polipirrol.....	23
2.2.2.2	Síntese do polipirrol.....	25
2.3	ATIVIDADE ANTIBACTERIANA EM POLÍMEROS.....	26
2.3.1	Atividade antibacteriana no PLA.....	26
2.3.2	Polipirrol como agente antimicrobiano.....	27
2.3.3	Tipos de microrganismos	28
2.4	BLENDAS POLIMÉRICAS	29
2.5	PROCESSAMENTO TÉRMICO.....	30
2.5.1	Extrusão.....	30
2.5.2	Injeção.....	32
2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
2.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
2.6.2	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	34
2.6.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	35
2.6.4	Ângulo de Contato.....	35
2.6.5	Análise Dinâmico Mecânico.....	36
2.6.6	Espectroscopia de Impedância.....	38
2.7	MÉTODO DO DISCO-DIFUSÃO.....	39
2.8	IMPACTO TECNOLÓGICO.....	40
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1	MATERIAIS	41
3.2	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	41
3.3	DESTILAÇÃO PIRROL.....	41
3.4	SÍNTESE PIRROL.....	42

3.5	PREPARAÇÃO PLA.....	43
3.6	PREPARAÇÃO DAS BLENDA.....	43
3.6.1	Extrusão.....	43
3.6.2	Injeção.....	44
3.7	ENSAIO ANTIBACTERIANO.....	44
3.8	CARACTERIZAÇÃO	45
3.8.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.8.2	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	45
3.8.3	Análise Termogravimétrica	46
3.8.4	Ângulo de Contato.....	46
3.8.5	Análise Dinâmico Mecânico.....	46
3.8.6	Espectroscopia de Impedância.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	BLENDA PRODUZIDAS.....	49
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	50
4.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	51
4.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	53
4.5	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICO.....	57
4.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	58
4.7	ÂNGULO DE CONTATO.....	59
4.8	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA PELO MÉTODO DISCODIFUSÃO.....	61
5	CONCLUSÕES	64
6	PERSPECTIVAS.....	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são amplamente conhecidos pelas suas características físicas, estruturais, por serem leves, flexíveis e isolantes (CALLISTER, 2016). Grande parte dos polímeros não apresentam eficiência ao conduzir eletricidade. Mas nos últimos anos, uma nova classe de materiais vem sendo objeto de estudos em aplicações específicas, que agreguem propriedades tidas como tradicionais de um polímero aliada a capacidade condutiva, estes são denominados polímeros condutores (TKACH *et. al.*, 2020).

Os primeiros polímeros condutores foram relatados em 1862, quando sintetizou-se por via eletroquímica a polianilina (PANI). No entanto, foi no final da década de 1970, através da descoberta das propriedades semicondutoras do poliacetileno (PAC) por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid que o estudo da condutividade elétrica em materiais poliméricos foi aperfeiçoado (SHIRAKAWA, 1977). Estes materiais pertencem a uma nova classe dentro dos materiais poliméricos, possuem propriedades únicas que mesclam as propriedades tanto dos polímeros, como processamento, quanto dos metais, como propriedades elétricas e ópticas (MACDIARMID, 2001).

O polipirrol se destaca devido à sua excelente estabilidade ambiental, alta condutividade elétrica e a capacidade de controlar suas propriedades através da síntese (SKOTHEIM e REYNOLDS, 2007). É devido a estas propriedades que o mesmo é encontrado em diversas aplicações, como: sensores e biossensores (WANG; HUI, 2019 e JAFARI; AMINI, 2019); supercapacitores (LIANG *et. al.*, 2019); agentes antibactericidas (BIDEAU *et al.*, 2016); remediação (ZHOU *et al.*, 2018); desinfecção de água (MANDU *et. al.*, 2019), para embalagem de alimentos (SILVA *et. al.*, 2018), para inibição de *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina (MAJEED *et. al.*, 2020), entre outros.

O polipirrol (PPI) é um dos polímeros condutores mais estudados. Pode ser facilmente sintetizado por processos eletroquímicos ou químicos. Embora sejam materiais frágeis e infusíveis, suas desejáveis propriedades físicas e mecânicas podem ser captadas em compósitos feitos por mistura de polímeros condutores com materiais termoplásticos usando técnicas de processamento térmico (ONG *et. al.*, 2008). Sendo utilizado na produção de compósitos por extrusão e impressão 3D (MOHAN, 2020).

O polipirrol (PPI) apresenta excelentes propriedades antibacterianas contra *Escherichia coli* (Gram-negativa), assim como *Staphylococcus* (Gram-positiva) resistente à metilicina aureus (MRSA). Nos últimos anos, o PPI também tem sido usado como antimicrobiano nas aplicações em têxteis (RAMIREZ *et. al.*, 2019). O uso de agentes antimicrobianos é fortemente motivado em diferentes áreas como médica, alimentícia e têxtil devido à escassez de antibióticos convencionais. O desenvolvimento desses materiais alternativos é guiado pelo comportamento ecológico característico, alta biodegradabilidade e atividade intrínseca contra organismos resistentes a antibióticos (SILVA JÚNIOR, 2021).

1.1 OBJETIVOS

Nesta seção estão descritos os objetivos gerais e específicos desta dissertação.

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar blendas de polipirrol (PPI) com poli(ácido láctico) por extrusão e posteriormente moldar por injeção, para avaliar seu potencial antibacteriano contra as bactérias *Escherichia Coli* e *Staphylococcus Aureus*

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar Pirrol na presença do Cloreto Férrico para obter polipirrol;
- b) Extrudar no formato de filamento o polipirrol com poli(ácido láctico) em diferentes percentuais em massa (12,5% PPI; 25,0% PPI e 50,0% PPI);
- c) Moldar por injeção os filamentos obtidos da extrusão;
- d) Avaliar o potencial antibacteriano das blendas produzidas, contra as bactérias *Escherichia Coli* e *Staphylococcus Aureus*, utilizando o método do halo de inibição;
- e) Caracterizar as propriedades químicas, físicas, superficiais e elétricas das blendas através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de impedância (EI), medidas de ângulo de contato, análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico mecânica (DMA).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção apresenta uma breve exposição dos temas fundamentais utilizados para o desenvolvimento desta dissertação.

2.1 RESISTÊNCIA BACTERIANA

A infecção ou contaminação microbiana é um problema bastante crítico em ambientes clínicos/hospitalares, dispositivos médicos, produtos de higiene, sistemas de purificação de água, materiais têxteis, embalagens de alimentos e armazenamento de alimentos. Os antibióticos são projetados para interferir na síntese de bactérias nas paredes celulares, proteínas, DNA e outras atividades celulares (MARUTHAPANDI *et. al.*, 2022).

Porém a resistência aos antibióticos é uma das ameaças mais urgentes à saúde global. Esta resistência ocorre naturalmente, mas o uso indevido de antibióticos em humanos e animais está acelerando o processo. Muitas infecções (como pneumonia, salmonelose, gonorreia e tuberculose) estão se tornando mais difíceis de tratar como os antibióticos usados tornam-se ineficazes (KAPOOR *et.al.*, 2017).

Algumas internações hospitalares são mais longas, resultando em um aumento da mortalidade e dos custos médicos. O surgimento de bactérias resistentes estimulou pesquisa intensiva em diferentes campos, incluindo o desenvolvimento de tecidos e embalagens antimicrobianos e novos biocidas de ampla gama para têxteis e revestimentos que podem potencialmente controlar melhor e reduzir a propagação de cepas bacterianas resistentes a antibióticos (FISHER *et. al.*, 2005).

Além do combate a infecções já instaladas, em um mundo onde todos os tipos de produtos podem chegar a qualquer lugar, existe também uma preocupação com a propagação de micróbios através de bens e produtos. Desta maneira, torna-se importante diminuir o crescimento microbiano em equipamentos e produtos, principalmente em alimentos embalados. Dois dos métodos mais amplamente pesquisados neste sentido são os filmes e os revestimentos poliméricos. (OGUNSOLA *et al.*, 2020).

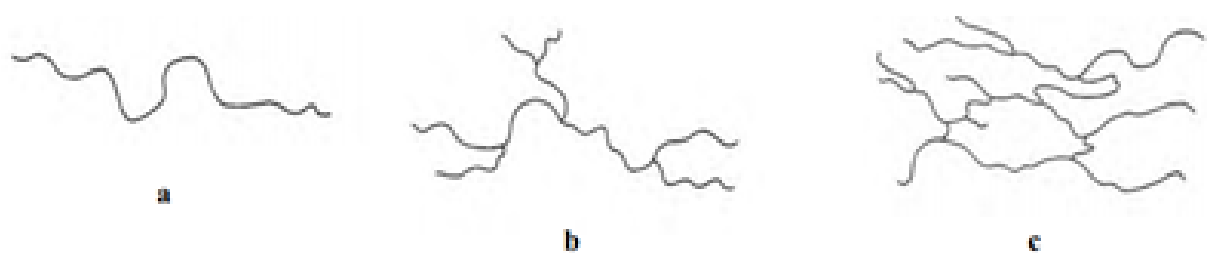
2.2 POLÍMEROS

Hoje em dia é quase impossível dissociar a vida humana do uso dos polímeros. É ilimitada a quantidade de bens de consumo que nos rodeiam que tem por base o uso de materiais poliméricos, principalmente nas indústrias de embalagens, de revestimentos, de automóveis e de vestuário (THAKUR, 2015).

Um polímero é qualquer material orgânico ou inorgânico, sintético ou natural, que tenha um alto peso molecular e seja formado por unidades de repetição conhecidas como meros (MANRICH, 2005). Uma cadeia polimérica é uma macromolécula, formada a partir de unidades de repetição conectadas por ligações covalentes. O número de monômeros é conhecido como grau de polimerização, segundo Malcolm (1999) é simbolizado por n .

De acordo com Heaton (1994), quando o polímero possui apenas um tipo de mero, utiliza-se a expressão homopolímero. Quando há mais de um tipo de mero é designado copolímero, e os monômeros que lhe dão origem podem ser chamados de comonômeros. Para Malcolm (1999) a depender do arranjo das cadeias poliméricas, os polímeros podem ser classificados como lineares, ramificados ou reticulados (formação de ligações cruzadas), como apresentados na Figura 1, abaixo:

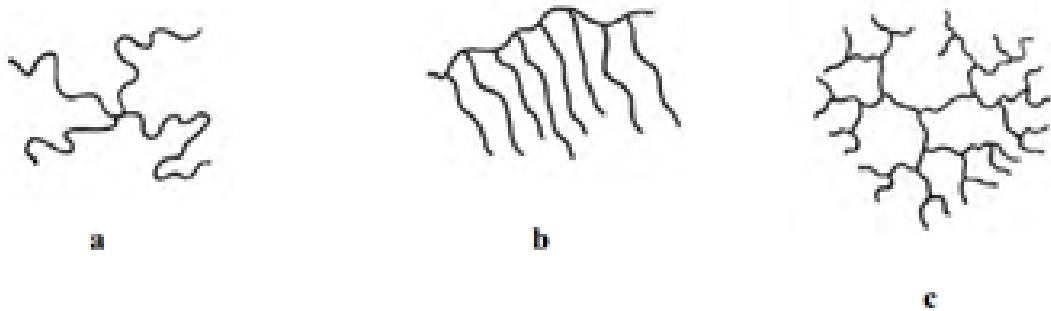
Figura 1- Representação de tipos de polímeros (a) linear, (b) retificado e (C) reticulado



Fonte: Adaptada de S. Malcolm (1999).

Outros arranjos, menos comuns, podem ocorrer, tais como as formas “estrela”, “pente” e dendrímeros, apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Representação de arranjos (a) estrela (b) pente e (c) dendrímeros



Fonte: Adaptada de S. Malcolm (1999).

Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos, termofixos ou elastômeros. Os termoplásticos têm capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura. Ao ser resfriado, o polímero solidifica. Se submetido novamente a um tratamento térmico, o mesmo amolece novamente e é capaz de fluir, ou seja, esta alteração é uma transformação física, reversível. Esses polímeros são, geralmente, solúveis, tais como poliestireno, polietileno e poliamidas (SPERLING, 1986 e SHACKELFORD, 2000). Os termoplásticos podem ser transformados por alguns tipos de processos: compressão, extrusão, injeção, moldagem por sopro, termoformagem e rotomoldagem (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

Já os termofixos, segundo Shackelford (2000), são polímeros que, com o aquecimento, sofrem reticulação, processo químico de formação de ligações cruzadas, que são ligações primárias intermoleculares. Esse processo é irreversível, tornando-os rígidos. Com isto, se o polímero for novamente aquecido o seu estado físico não é mais alterado. Termofixos são insolúveis e infusíveis. Exemplos de polímeros termofixos são epóxi e baquelite (resina de fenolformaldeído).

Os elastômeros, de acordo com Malcolm (1999), são polímeros constituídos de macromoléculas de alto peso molecular, cuja temperatura de transição vítrea encontra-se abaixo da temperatura ambiente e com elevada elasticidade. Os elastômeros possuem cadeias flexíveis “amarradas” umas às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzada o que define suas propriedades, podendo ser deformados elasticamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original (deformação reversível).

Os polímeros podem também ser de origem natural ou sintética. Os polímeros naturais ou biopolímeros são de origem natural, animal ou vegetal, e apresentam estruturas mais complexas que os polímeros sintéticos (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2011). Geralmente são biodegradáveis permitindo que as células hospedeiras, ao longo do tempo, produzam sua própria matriz extracelular e substituam o suporte degradado, além disso, oferecem excelente biocompatibilidade (FONSECA-SANTOS e CHORILLI, 2016).

Os polímeros sintéticos são aqueles obtidos industrialmente, em geral, a partir de moléculas de baixo peso molecular, por isso, apresentam uma grande variedade de composições e propriedades que são facilmente modificáveis e controladas (FONSECA-SANTOS e CHORILLI, 2016). Eles também podem ser processados em grandes quantidades e por diferentes técnicas. Há um maior domínio das características físicas e mecânicas, da estrutura molecular e da massa molar durante a fabricação desses polímeros (KHANG; KIM; LEE, 2007).

2.2.1 Poli(ácido láctico) - (PLA)

O poli (ácido láctico) ou, simplesmente, PLA é um polímero biodegradável obtido de fontes renováveis como o milho e é produzido e comercializado mundialmente em larga escala. Possui as mais diversas aplicações como embalagens, utensílios domésticos e peças biomédicas impressas em 3D. Além disso, por conseguir passar pelo processo de fiação, também pode ser usado em suturas e em substituição a tecidos animais (DOMENEK *et. al.*, 2011 e CORCIONE *et. al.*, 2019).

O monômero do PLA é o ácido láctico (Figura 3) que é produzido a partir de diversas fontes naturais (etileno, etanol, acetaldeído ou acetileno), sendo a principal fonte a fermentação de carboidratos. O ácido láctico é uma molécula orgânica que apresenta dois grupos funcionais: álcool e ácido carboxílico. Os arranjos óticos desses grupos funcionais possibilitam ao PLA duas configurações isoméricas diferentes, a dextrógira (D ou +) denominada como poli (D-lactídeo) ou PDLA e a levógira (L ou -) denominada como poli (L-lactídeo) ou PLLA (Figura 4) (AURAS *et. al.*, 2004 e DOMENEK *et. al.*, 2011).

Figura 3 – Molécula de ácido láctico, monômero do PLA

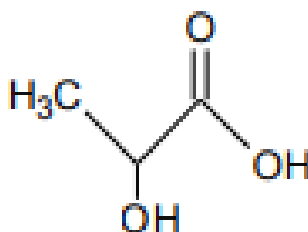
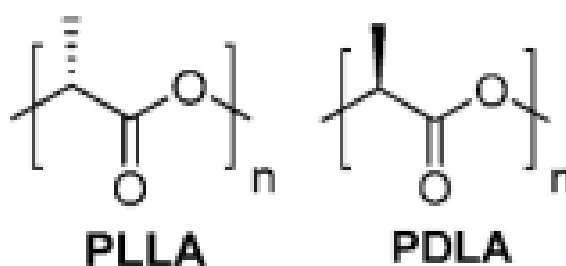


Figura 4 – Configurações isoméricas da molécula de PLA



A temperatura de fusão do PLA varia entre 130 °C e 180 °C, sua transparência e sua compostabilidade fazem com que seja um dos polímeros biodegradáveis mais cotados para aplicação em embalagens e produtos descartáveis (LIMA e RUBINO, 2008). Devido a sua biocompatibilidade (CHIELHI *et. al.*, 1996 e GOSWAMI *et. al.*, 2013), é também muito utilizado em aplicações médicas de suturas, implantes e fixações ósseas (como placas e parafusos ortopédicos).

O PLA assim como outros polímeros biodegradáveis podem formar filmes por diversas técnicas como casting, extrusão e calandragem. A técnica mais citada e trabalhada em laboratório é casting (KROCHTA, 2002 e LECETA *et. al.*, 2013), contudo por apresentar a etapa de evaporação do solvente torna-se inviável graças ao gasto energético e difícil aplicação industrial. Por isso, a técnica de extrusão que é mais rápida e apresenta baixo impacto ambiental (não usa solvente e não gera resíduo) é a técnica mais utilizada em grande parte dos filmes comerciais. Muito usado na impressão 3D, devido à possibilidade de produção de peças personalizadas e individualizadas, além de produção por prototipagem com alto nível de detalhamento (JEON *et. al.*, 2013 e SRINIVASA *et. al.*, 2007).

O PLA tem uma meia-vida relativamente longa, quando comparada a outros polímeros biodegradáveis, devido a efeitos estéricos onde o grupo alquil impede o ataque pela água, ou seja, a hidrólise. Por outro lado, a degradação após a eliminação no meio ambiente é complexa porque o PLA é amplamente resistente a ataques por microrganismos em condições de solo ou esgoto. O polímero deve primeiro ser hidrolisado a temperaturas elevadas (maiores que 60 °C) a fim de reduzir o peso molecular antes que a biodegradação possa começar. Quando o peso molecular atinge aproximadamente 10 kDa, os microrganismos presentes no solo começam a digerir o PLA produzindo dióxido de carbono e água (FARAH, 2016).

O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem (LIU *et al.*, 2011). Por se tratar de um material biodegradável, biocompatível, processável termoplasticamente e ecológico/renovável, este possui vantagens sobre os biomateriais não degradáveis, tais como a degradação metabólica, excluindo a necessidade de remover os implantes, e proporcionar biocompatibilidade a longo prazo (FARAH *et al.*, 2016). Dentre os polímeros bioabsorvíveis, o PLA demonstra ser o mais promissor devido às suas propriedades mecânicas relativamente elevadas.

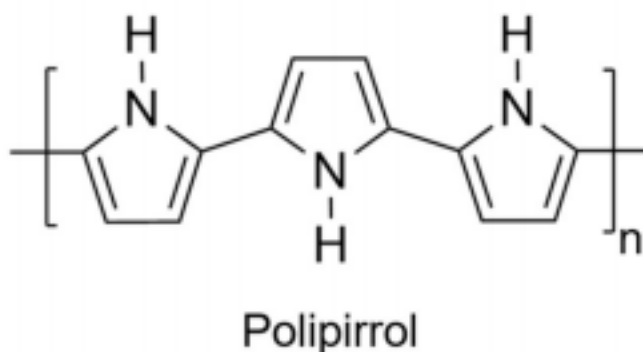
2.2.2 Polipirrol (PPI)

Os sub tópicos seguintes apresentam as características do polipirrol e os tipos de sínteses.

2.2.2.1 Características do polipirrol

A descoberta do polipirrol (PPI) ocorreu em 1916, após o pirrol ser polimerizado através da oxidação química através do uso de peróxido de hidrogênio, obtendo-se um composto denominado pyrrole black (WEI; TIAN; YANG, 1991 e ZARRAS *et al.*, 2003). Contudo, somente a partir de 1968 que o PPI começou a ter destaque. Este fato se deve após a descoberta de que o mesmo poderia ser obtido em forma de filmes a partir de meios eletroquímicos (DALL'OLIO *et al.*, 1968). A Figura 5 mostra a estrutura química do polipirrol.

Figura 5 – Estrutura química do polipirrol



Fonte: Resende (2009).

O PPI possui cadeias compostas por unidades aromáticas ligadas por átomos de carbono. Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas. Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon, neste caso polimérico. A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons), convertendo o polímero de isolante em condutor ou semicondutor (FRANÇA, 2007).

A capacidade de condução elétrica desta classe de material deve-se não apenas a estrutura do polímero, constituído por uma alternância de ligações simples e duplas (conjugação), mas também ao processo de adição de cargas. Assim, os elétrons presentes nas duplas ligações (C=C) precisam ser retirados ou adicionados através do processo de dopagem e a condução vai ocorrer por causa da movimentação dos elétrons e/ou vacâncias (AURAS *et. al.*, 2004 e MEDEIROS, 2012). A partir do processo de oxidação ou redução das cadeias poliméricas, a condutividade elétrica destes polímeros aumenta significativamente, podendo atingir valores próximos aos dos materiais semicondutores e condutores (PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

O PPI é o mais utilizado, entre os polímeros condutores, e frequentemente estudado por possuir fácil controle de processamento, tornando-se um dos materiais promissores para diferentes aplicações, devido a algumas características como uma boa biocompatibilidade, estabilidade química e elevada condutividade (OMASTOVÁ *et. al.*, 2014).

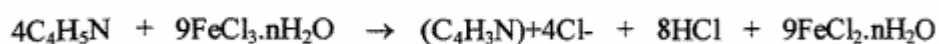
2.2.2.2 Síntese do polipirrol

O polipirrol é de fácil preparação, pode ser polimerizado por síntese eletroquímica, fotoquímica e química. Na síntese eletroquímica, segundo Dall'olio (1968), utilizando ácido sulfúrico como eletrólito produziu um filme depositado em um ânodo de platina com condutividade de 8 S/cm. A polimerização eletroquímica, geralmente ocorre através da dissolução do Pirrol num solvente adequado e na presença de um eletrólito. Alguns eletrólitos usados nesta técnica se apresentam como contra íons: ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , Br^- , SO_4^- entre outros.

No caso da polimerização fotoquímica, Rabek *et al.*, (1992) estudou a polimerização do Pirrol na presença de vários fotoiniciadores catiônicos, tais como sais de ferro-areno tendo como contraíon o hexafluoreto de fosfato (PF_6^-), sob irradiação UV e visível. O PPI sintetizado apresentou baixa condutividade elétrica, da ordem de 10^{-5} S/cm e propriedades eletroquímicas baixas, mas essa nova síntese apresentou um polipirrol, estruturalmente e eletroquimicamente diferentes, daqueles obtidos por métodos químicos e eletroquímicos.

Na polimerização química obtém-se um material na forma de pó preto finamente dividido, insolúvel, onde a condutividade encontra-se na faixa de 10^{-5} a 10^{-1} S/cm. Obteve um pó escuro utilizando como agente oxidante cloreto férrico (FeCl_3), com taxa molar de $\text{Fe}^{+3}/\text{Py} = 2,25$ que é comumente usado por ser facilmente manejável e por produzir materiais com melhor condutividade e altas taxas de síntese (PRON,1985). A síntese química do polipirrol ocorre segundo a equação proposta, apresentada na Figura 6.

Figura 6- Equação da síntese química do polipirrol

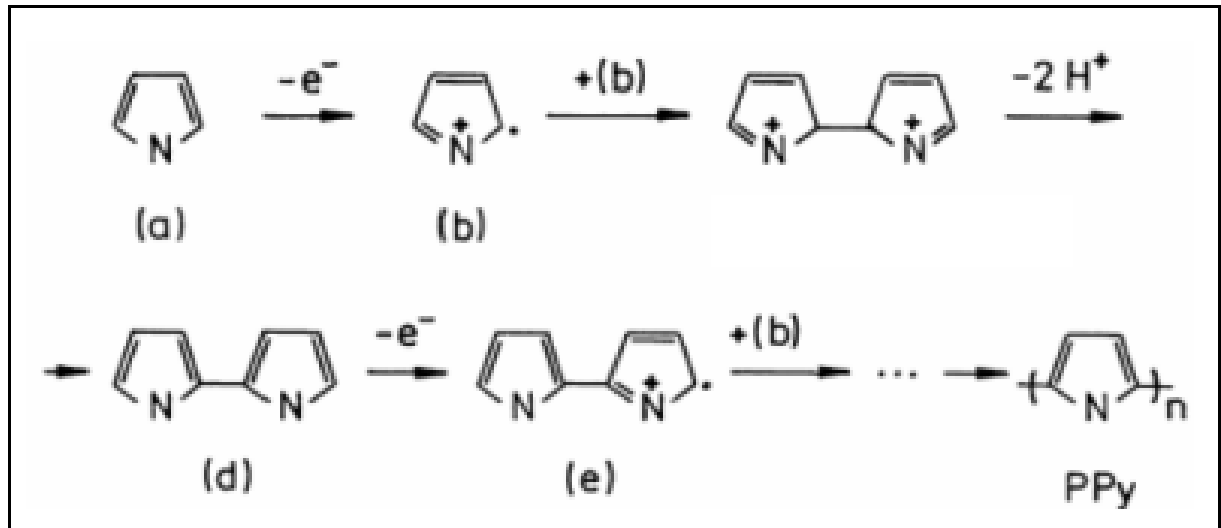


Fonte: Equação proposta por Pron (1985).

Com duração aproximada de 8 horas, a síntese é caracterizada pela formação de um precipitado coloidal negro, que numa etapa posterior é recuperado por filtração, lavado com água destilada para retirar excesso de monômero e catalizador e finalmente seco

a vácuo a 60 °C. Um mecanismo para síntese química do Pirrol, baseado em ácidos fortes como iniciadores, proposto por Jones e Been (1977) é mostrado na Figura 7.

Figura 7- Diagrama esquemático da polimerização química do polipirrol



Fonte: Malinauskas (2001).

2.3 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA EM POLÍMEROS

Nesta seção são abordados conceitos e potencialidades antibacterianas dos polímeros poli(ácido láctico) e polipirrol, mostrados a seguir.

2.3.1 Atividade antibacteriana no PLA

A utilização de polímeros como agente antibacteriano pode ser vista na literatura desde os anos 70 (DONARUMA e ACKART, 1975) e tem sido alvo em recentes pesquisas devido à necessidade de novos agentes capazes de inibir e matar bactérias resistentes aos antibióticos comuns (SILVA JÚNIOR, 2021 e TAYLOR, 2016).

Os polímeros com características antibacterianas usados no setor médico devem exercer sua ação sob mecanismos gerais de acordo com suas naturezas química e estrutural, bem como com o grau de afinidade para determinados sítios alvo dentro das células microbianas infectantes. Assim, eles podem agir: (1) inibindo a síntese da parede celular; (2) suprimindo a função da membrana celular; (3) interrompendo a síntese de proteínas; (4) ao parar o curso da replicação e transcrição de ácido

nucleico; ou (5) impedindo qualquer outro processo metabólico essencial para a sobrevivência da bactéria (ZHANG *et al.*, 2014; KYZIOL *et al.*, 2020).

O PLA vem sendo largamente estudado, tanto no meio acadêmico quanto no meio industrial, como estabilizador e carregador de vários tipos de moléculas. Também tem ganhado evidência a aplicação de filmes de PLA com atividade antimicrobiana para embalagens de alimentos (SCAFFARO *et al.*, 2018). Já tendo sido demonstrada a eficácia de filmes de PLA contendo Proallium® contra Enterobacteriaceae, bactérias aeróbias, leveduras e mofos em alfaces (LLANA-RUIZ-CABELLO *et al.*, 2016).

2.3.2 Polipirrol como agente antimicrobiano

Em meio às aplicações do PPI na área biológica está a sua ação antimicrobiana em potencial, que tem sido estudada na forma de revestimentos tanto para tecidos, chegando a uma eficácia de 100 % na eliminação de bactérias (SANCHEZ RAMIREZ *et al.*, 2019).

Segundo Wong *et al.*, (1994), cargas positivas são formadas ao longo da cadeia de PPI ocasionando uma forte interação eletrostática entre espécies de cargas opostas, inibindo o crescimento bacteriano. Esse composto interage com a célula bacteriana promovendo a fuga de componentes intracelulares.

Sendo assim, essa potencialidade da substância provoca a inibição do crescimento bacteriano. O uso de polipirrol como agente bactericida é eficaz tanto para as bactérias Gram-positivas, como *Staphylococcus aureus*, quanto para as Gram-negativas (*Escherichia coli* e *Klebsiella pneumoniae*) (SILVA JUNIOR *et al.*, 2016). Da mesma forma, um estudo realizado por Varesano *et al.* (2015) constatou propriedades antibacterianas do PPy em *Escherichia coli*.

Foi apenas a partir de 2005 que polímeros condutores foram usados em sistemas desse tipo, quando Seshadri e Bhat usaram o polipirrol (SESHADRI *et al.*, 2005) em fibras têxteis como agente microbiano. No polipirrol, uma carga positiva é formada em cada três a cinco unidades de repetição e são contrabalanceadas por contra-íons, os também chamados dopantes.

Essas cargas positivas são as responsáveis pela atividade antibacteriana desses tipos de polímeros (VARESANO, 2013). O polipirrol tem uma das maiores

condutividades registradas na literatura (GUIMARD, 2007) o que torna um candidato em potencial em aplicações que envolvem transferência de cargas ou interações eletrostáticas.

As células microbianas geralmente possuem uma carga líquida negativa em sua superfície devido as proteínas de suas membranas, ácido teicóico no caso das bactérias Gram-positivas e fosfolipídeos na membrana externa no caso das bactérias Gram-negativas (SIEDENBIEDEL e TILLER, 2012). Dessa maneira, os polímeros policationicos são atraídos, e se tiverem um caráter anfifílico, são capazes de perturbar o exterior e a membrana citoplasmática da bactéria, causando a quebra da célula e resultando em morte celular (SOLEIMANI et. al., 2016).

Vale ressaltar que as bactérias Gram-negativas possuem uma membrana adicional constituída de uma camada dupla de fosfolipídios que atua como uma barreira contra os polímeros biocidas enquanto que as Gram-positivas possuem uma parede ligeiramente compactada de peptidoglicano que facilita a penetração dos aditivos antimicrobianos e sua interação com a membrana (XUE et. al., 2015).

2.3.3 Tipos de microorganismos

A *Staphylococcus aureus* é um dos agentes patogênicos mais comuns, sendo responsável por surtos de intoxicação de origem alimentar. Estes microrganismos liberam enterotoxinas que, quando ingeridas, provocam intoxicação alimentar sendo responsável por 45% das toxinfecções no mundo. Essa bactéria tem a capacidade de se alojar em quase todos os tecidos do corpo humano, causando diferentes doenças, como as infecções em feridas, septicemia ou endocardite (PEREIRA, 2016).

A *S. aureus* é uma fonte de infecções perigosas porque são organismos robustos que têm a capacidade de viver em uma ampla variedade de ambientes, sua colonização não está limitada apenas a seres humanos, como também a gatos, cachorros, porcos e vacas (DE OLIVEIRA, 2020). Esse agente patológico oportunista coloniza um terço da população humana saudável e representa na sociedade a principal causa de infecções bacterianas (FREITAS, 2021).

Por outro lado, a *Escherichia coli* é um dos micróbios mais comuns na microbiota intestinal de humanos e animais, é considerada como um indicador de

contaminação fecal em alimentos e no monitoramento da qualidade da água (SOUTO, 2015). Algumas cepas desse microrganismo são responsáveis por diversas doenças como gastroenterites, cistites, pneumonias e septicemias em pacientes não hospitalizados (DUTTA, 2017).

As bactérias possuem parede celular que permitem sua classificação de uma maneira geral como Gram-negativas ou Gram-positivas. A diferença básica está na organização de uma componente chave, o peptidoglicano, em que nas bactérias Gram-negativas se tem uma fina camada de peptidoglicano (2 a 3 nm) entre o citoplasma e a membrana externa enquanto que na Gram-positiva, embora não haja membrana externa, há uma camada de cerca de 30 nm de peptidoglicano (MORONES, 2005).

2.4 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros sem a formação de novas ligações químicas para criar um material com propriedades vantajosas sobre todos os componentes poliméricos puros (BAHRAMI et al., 2017).

O termo blenda é utilizado para definir a mistura física de pelo menos dois polímeros, que não formam ligações covalentes entre si, visando a obtenção de um material com propriedades específicas. Misturas poliméricas ou blendas são largamente utilizadas na indústria moderna, representando uma área de grande crescimento na pesquisa em ciência de materiais poliméricos (SHAH, 2013).

A característica mais importante de uma blenda polimérica é o seu comportamento de fase. Blendas poliméricas podem exibir miscibilidade ou separação de fases e vários níveis de mistura entre os extremos (miscibilidade parcial) e a termodinâmica é a chave para o entendimento do seu comportamento e de suas propriedades. A miscibilidade pode ser definida como o grau de mistura necessário para produzir propriedades esperadas de um material de uma só fase (LLOYD, 2007).

As blendas poliméricas condutoras são preparadas combinando um polímero isolante ou copolímero com um polímero intrinsecamente condutor. Os polímeros condutores mais comumente usados são: polipirrol, politiofeno, polianilina e seus derivados.

Uma vantagem adicional de misturas de polímeros e compósitos é que os materiais podem ser adaptados combinando polímeros e alterando a composição de mistura. Atualmente, há uma tendência para uma maior utilização de polímeros naturais que são obtidos a partir de recursos renováveis, especialmente aqueles que são provenientes de resíduos da indústria alimentar, indústrias agrícolas, de papel e celulose (LEWANDOWSKA et al., 2016).

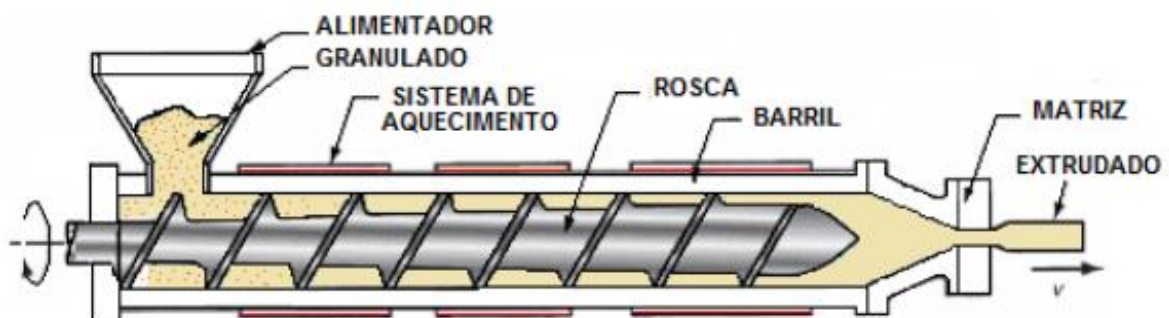
2.5 PROCESSAMENTO TÉRMICO

2.5.1 Extrusão

A extrusão é um processo contínuo e envolve o transporte, a plastificação e a mistura de um ou mais polímeros. O processamento por extrusão permite que se faça a incorporação de aditivos, cargas e pigmentos bem como a reciclagem dos polímeros e é a principal técnica usada na produção de filmes para embalagens. (HUNTRAKUL, K. et al, 2020)

Na indústria, o processo de extrusão é o mais utilizado para a transformação de polímeros (BRETAS e D'ÁVILA, 2005). De acordo com Manrich (2005), esse equipamento é composto por: funil, canhão e rosca, restrição, parafuso (rosca), resfriamento na zona de alimentação e controle rígido do perfil de temperatura ao longo do canhão, matriz e controle rígido da rotação da rosca. Em conjunto, essas partes têm como função transportar, plastificar, misturar e entregar à matriz um fluxo constante de material, a qual formará uma massa homogênea e será moldada de acordo com a aplicação desejada. A Figura 8 mostra o esquema com as partes principais de uma extrusora.

Figura 8 - Vista em corte de uma extrusora de rosca única



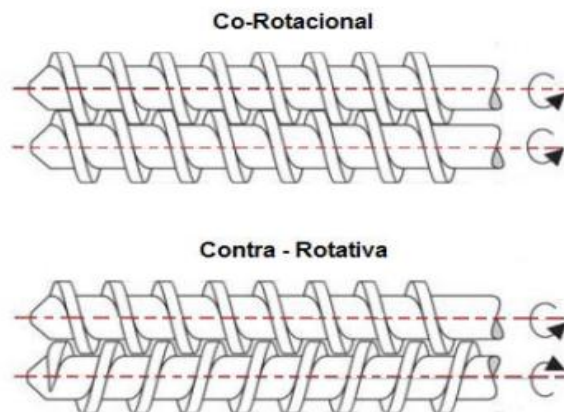
Fonte: Adaptado de Manrich (2005).

Depois de sair da matriz, o material ganha uma forma definida (peça), o mesmo deve ser resfriado abaixo da temperatura de transição vítrea ou de cristalização, de modo a assegurar a estabilidade dimensional. Este resfriamento é geralmente realizado através de jato de ar ou por um sistema de arrefecimento a água (MANRICH, 2005).

No caso da extrusora dupla rosca, o equipamento apresenta como característica principal o funcionamento simultâneo de duas roscas arquimedianas no transporte do material. As primeiras máquinas extrusora de dupla rosca surgiram por volta da década de 30, na Itália (RAUWENDAAL, 2013). A extrusora dupla rosca é um equipamento de mistura muito versátil e que gradativamente ocupou um importante espaço no processamento de polímeros, principalmente no que se referem a processos especiais, tais como processamento reativo, processamento de materiais sensíveis, degradação controlada, entre outros (LAWAL e KALYON, 1995).

Dentre as principais partes de uma extrusora, a rosca pode ser considerada o componente mais importante, pois é através da sua extensão que o material passa pelos fenômenos térmicos e mecânicos envolvidos no processo. Quanto ao sentido de rotação, são classificadas em extrusoras com dupla rosca corrotativas (EDR-COR), quando ambas as roscas giram no mesmo sentido, e extrusora dupla rosca contra-rotativas (EDR-CON) quando giram em sentido oposto, conforme a Figura 9 (RAUWENDAAL, 2013).

Figura 9 - Classificação das extrusoras dupla-rosca quanto ao sentido de rotação



Fonte: (Rauwendaal, 2013).

De acordo com Manrich (2005), é devido ao seu movimento, e consequente cisalhamento sobre o material, que a rosca gera cerca de 80% da energia térmica e

mecânica necessária para transformar os polímeros. Como os polímeros possuem baixa condutividade térmica e alta viscosidade no estado plástico - estado este, ideal para ser conformado pela matriz na parte frontal da extrusora - é necessário que a plastificação do polímero se dê por trabalho mecânico, pois, para fundir ou amolecer via mantas elétricas.

2.5.2 Injeção

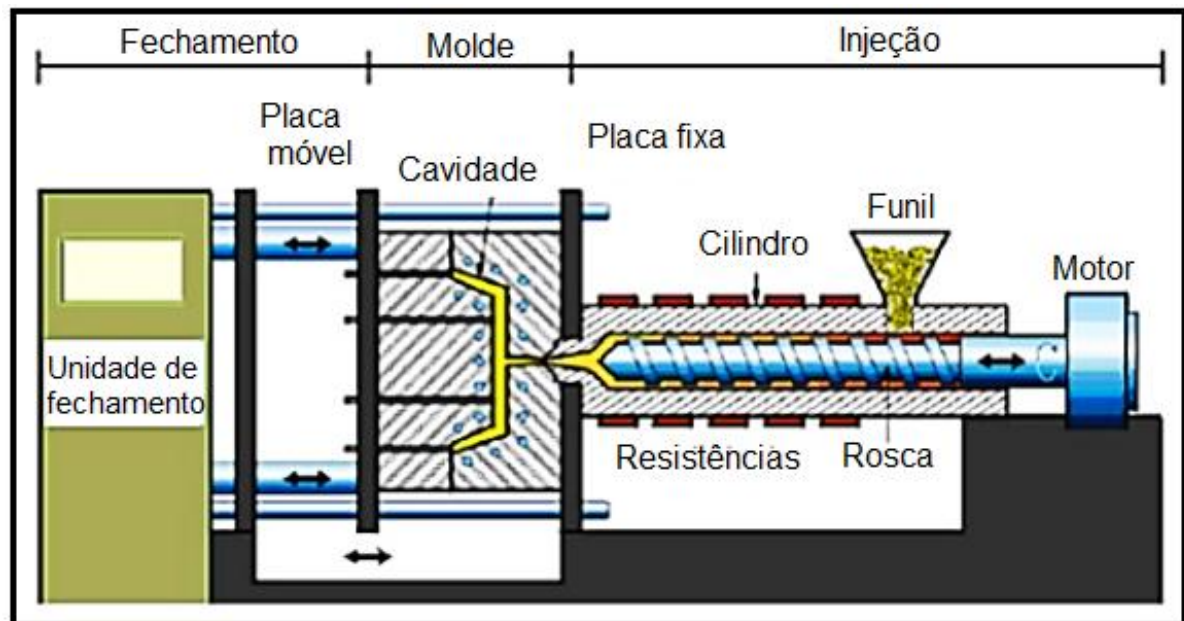
O processo de injeção de termoplásticos é um dos principais processos de processamento de polímeros, sendo a técnica mais usada para a transformação de materiais termoplásticos, devido principalmente à sua rapidez de produção, bom acabamento superficial, ótima precisão dimensional e confecção desde peças simples, até peças mais complexas, de pequeno, médio e grande porte (LOKENS GARD, 2013).

É um processo cíclico que permite total automatização. Pode ser separado em três etapas: Preenchimento, Recalque e Solidificação. O preenchimento é feito através de uma rosca que transporta uma certa quantidade de matéria prima aquecida, até o bico da máquina injetora. O material é inserido no molde sob alta pressão. Após a cavidade do molde ser totalmente preenchida, ocorre o 2º estágio de injeção, a pressão de recalque, ou empacotamento, como também é conhecido. A pressão de recalque atua sobre o moldado visando a compactar o material e para compensar o encolhimento por contração (SACCHELLI, 2017).

Já o resfriamento da peça dura o tempo necessário para que a massa fundida se solidifique, de modo que o produto moldado adquira rigidez suficiente para suportar a força dos extratores mecânicos que retiram a peça do molde, sem comprometer sua forma. O molde então é aberto e a peça é extraída, geralmente sem necessidade de operações de acabamento, então o ciclo é repetido (HARADA e UEKI, 2012).

De acordo com Harada (2004), para que o polímero chegue até a cavidade do molde ele precisa ser transportado até lá, geralmente no formato de grãos e nas condições adequadas, esse processo é realizado por uma máquina que possui três unidades principais, como mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Máquina injetora de grande porte



Fonte: Adaptado de Harada (2004).

As três unidades principais da máquina injetora, são:

- Unidade de fechamento: Abrange todo o seu sistema de acionamento responsável por fechar o molde.
- Unidade de injeção: Engloba todo o conjunto injetor, zona de alimentação, canhão, o sistema de acionamento do conjunto.
- Molde: É a parte principal do processo de injeção, onde contém as placas porta cavidade, canais de refrigeração, entre outros componentes.

Conforme Michaeli *et al.* (1995) as principais características da injeção, são: Transferência direta de material fundido para peça pronta; A peça requer pouco ou quase nenhum ajuste; Automação; Alta produtividade e qualidade de peça final.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção são abordados os conceitos fundamentais das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a construção de imagens de alta definição da superfície de amostras a partir da interação da amostra com feixes de

elétrons acelerados, os quais são refletidos ou retroespalhados, e coletados pelo detector, sendo exibidos, na taxa de varredura, em um tubo de raios catódicos responsável pela geração da imagem. Além disso, ao incidir o feixe de elétrons primário na amostra são gerados também raios X característicos dos elementos no qual incidem. A identificação da energia dos raios X gerados após a incidência de um feixe de elétrons na amostra permite identificar qualitativamente a composição química do material na região de análise, quando é acoplado ao microscópio um detector EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy) (MALISKA, 2018).

2.6.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectroscopia na faixa do infravermelho permite identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos (SUN, 2009).

A radiação infravermelha é uma onda eletromagnética cujo número de onda varia entre 12800 e 10 cm^{-1} . Este espectro é dividido em três regiões: infravermelho próximo, cujo número de onda varia entre 12800 e 4000 cm^{-1} ; o infravermelho médio, cujo espectro varia entre 4000 e 200 cm^{-1} ; e o infravermelho distante entre 200 e 10 cm^{-1} . Cada uma dessas regiões possui técnicas e aplicações específicas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

O princípio por trás da captação dos dados da espectroscopia de absorção no infravermelho depende do equipamento utilizado. Ela pode ser dada através de métodos dispersivos, de transmissão, de reflexão e utilizando a transformada de Fourier. Esta última consiste na combinação da análise da radiação detectada com o método matemático da transformada de Fourier. Predominam-se os equipamentos que utilizam este princípio devido às vantagens desta técnica, como por exemplo, aumento na sensibilidade e na velocidade da obtenção dos espectros (STUART, 2004).

2.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada para investigar processos relacionados à estabilidade térmica e decomposição, desidratação e oxidação, medindo as variações da massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo durante o aquecimento, sendo uma forma de avaliar a resistência térmica de partículas encapsuladas (TENGGU - ROZAINA, BIRCH, 2019).

A análise é feita num equipamento chamado SDT, que é constituído basicamente de uma balança e um forno. Esta balança possui sensores de temperatura que permitem a pesagem contínua da amostra em função da temperatura. Já a termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada do TGA, realizada para que os degraus no gráfico de TGA se transformem em picos de fácil interpretação (CANEVAROLO JR., 2006).

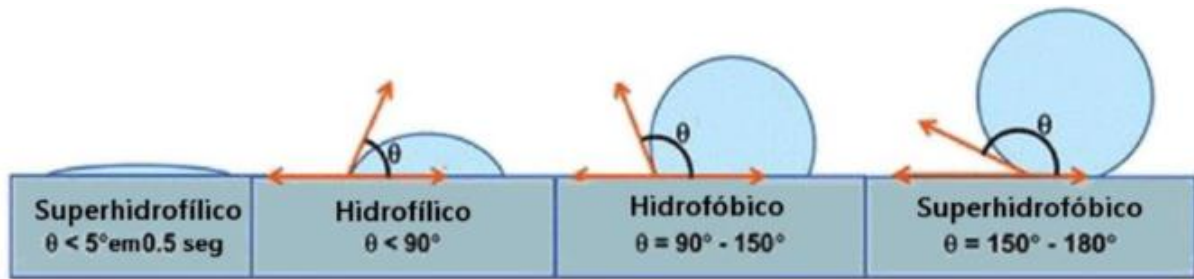
Segundo Novelli (2015) a termogravimetria (TGA) é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma medida constante.

O TGA permite observar a degradação de uma amostra que se relaciona em função da sua perda de massa pela variação em função da varredura e temperatura. Por conta dessa técnica é possível determinar o intervalo de temperatura na qual um determinado material se degrada e observar possíveis reações relacionada a adição de outro material ou componentes (LUCAS, 2001; SANTOS, 2016).

2.6.4 Ângulo de Contato

O ângulo de contato conhecido também como ângulo de molhabilidade. O ângulo de contato representa o valor em graus que uma determinada substância líquida forma com a superfície, a exemplo, o ângulo formado de uma gota de água sobre a superfície de um filme. Uma das formas de caracterizar a molhabilidade de uma superfície sólida, ou interação entre um líquido e um sólido, se faz através do ângulo de contato entre as duas fases. Quanto menor for o ângulo formado maior é a interação entre as fases, ou maior é a molhabilidade (THAKKER *et al.*, 2013; PRAKASH *et al.*, 2017), assim, ângulos próximos a 0° indicam que o líquido molha a superfície espontaneamente enquanto que ângulos próximos de 180° indicam não molhabilidade (BARTHLOTT e NEINHUIS, 1997).

Figura 11 - Determinação do ângulo de contato para materiais hidrofílicos e hidrofóbicos



Fonte: Bačovská *et al.*, (2016).

Superfícies altamente hidrofóbicas costumam exibir ângulo de contato na faixa de 160°, racionalizando o “efeito lótus”, na qual as gotas de chuva ou de orvalho escorrem rapidamente pela folha mantendo sua superfície sempre seca (LIU e CAO, 2018).

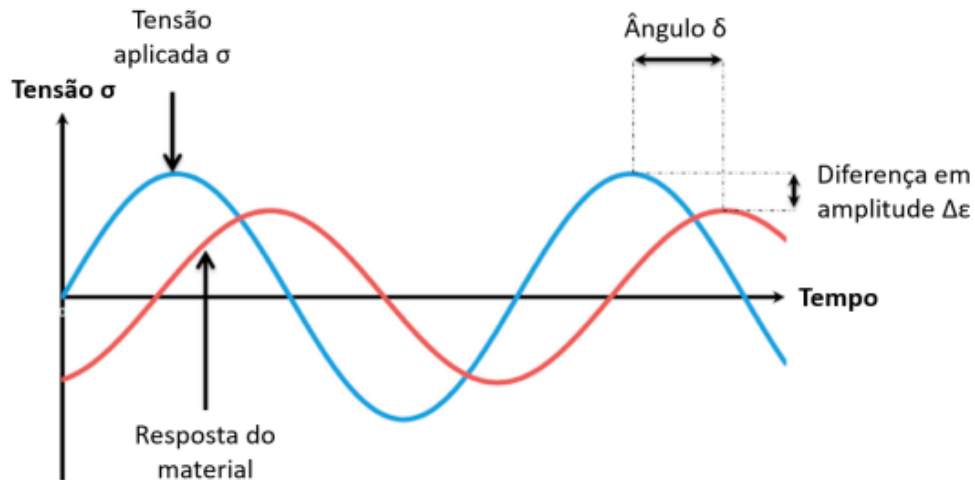
2.6.5 Análise Dinâmico Mecânico

A análise dinâmico-mecânica é um método para determinar as propriedades mecânicas e viscoelástica dos materiais. A maioria dos materiais demonstram uma distribuição local de suas propriedades baseadas em suas estruturas heterogêneas e condições de processos não uniformes. Portanto a resposta do material pode ser diferente em diferentes partes de aplicação de uma carga ao longo de sua superfície (DORP *et al.*, 2018).

A análise dinâmico-mecânica (DMA) tem sido utilizada como uma das principais técnicas para caracterização de polímeros e compósitos poliméricos. A técnica consiste em aplicar tensões oscilatórias a um corpo de prova, o qual responde com uma deformação senoidal (MENARD; MENARD, 2015; SHRIVASTAVA, 2018).

No DMA parâmetros como a frequência e a temperatura podem variar de acordo com o tipo da amostra e o que se busca analisar. A técnica consiste basicamente em analisar a resposta da amostra a uma tensão ou deformação. Em virtude do comportamento majoritariamente viscoelástico dos polímeros, há uma defasagem da resposta em relação à tensão que foi aplicada, então a deformação sofrida pela amostra é medida, demonstrada na Figura 12 como o ângulo δ . A resposta pode ser expressa em três termos, o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o amortecimento ou fator de amortecimento (*damping*) (CANEVAROLO JR., 2017; SHRIVASTAVA, 2018).

Figura 12 - Princípio de funcionamento do DMA



Fonte: Kawak, Cabon e Aglietti (2017).

O módulo de armazenamento representa a capacidade que o material possui de armazenar energia, sendo ela elástica ou potencial, é o comportamento elástico do material e pode ser também relacionado ao módulo elástico. Enquanto o módulo de perda é relacionado com a capacidade de dissipação de energia do material, é a componente viscosa do material e é diretamente proporcional ao calor dissipado por ciclo. A relação (E''/E') destes dois módulos resulta o fator de amortecimento ($\tan \delta$), como função da temperatura e da frequência. O $\tan \delta$ representa a relação entre a fase elástica e viscosa do polímero. O DMA é sensível as transições internas e relaxações moleculares dos materiais e isso permite a determinação propriedades importantes de polímeros como a transição vítrea (T_g) (MENARD; MENARD, 2015).

A T_g é de grande importância no entendimento do comportamento de polímeros e também para a definição de sua aplicação. É uma transição termodinâmica de segunda ordem, onde ocorre uma transição de comportamento a nível molecular do polímero. Em temperaturas abaixo da T_g , o polímero se comporta como um material vítreo, ele é rígido e quebradiço, as suas cadeias praticamente não possuem mobilidade, devido à baixa energia do sistema. Conforme a temperatura aumenta e passa da T_g , as cadeias da fase amorfa do polímero começam a ganhar mobilidade e consequentemente podem se rearranjar. A T_g pode ser obtida de diversas formas com o DMA. Contudo, algumas das formas mais difundidas são o valor de temperatura associado ao pico da curva E'' e também a temperatura associada ao pico 33 de $\tan$

δ (GUPTA; SINGH, 2018; HUDA et al., 2006; MANRAL; AHMAD; CHAUDHARY, 2020).

Para Canevarolo (2004) o DMA fornece informações a respeito do módulo elástico, do módulo de dissipação viscosa, do amortecimento mecânico ou atrito interno de um material, quando sujeito a solitação dinâmica, a partir dessas variáveis é possível correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento.

2.6.6 Espectroscopia de Impedância

A técnica de Espectroscopia de Impedância (EI) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas. Consiste em uma voltagem oscilante no tempo e assim obter como resposta a corrente elétrica que passa pelo material, a qual também é função do tempo. Que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorrem em diferentes velocidades (ALVES et. al., 1998). Calcula-se matematicamente a impedância a partir da Equação 1:

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \theta)}} \quad (\text{Eq:1})$$

Atualmente, a EI é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas. Os resultados obtidos pela EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) podem ser representados em duas diferentes formas. A primeira é através dos gráficos de Bode. Nele, estuda-se o comportamento de alguma propriedade, como por exemplo a impedância real (Z_{Re} ou Z') ou a impedância imaginária (Z_{Im} ou Z''), em função da frequência. Já o segundo consiste em representar as propriedades Z_{re} e Z_{im} em um plano polar, representação esta denominada diagrama de Nyquist ou Cole-Cole (OLIVEIRA, 2022).

O circuito elétrico equivalente mais comum utilizado para ajustar os dados de impedância obtidos em sistemas eletroquímicos é o circuito conhecido pelo nome de

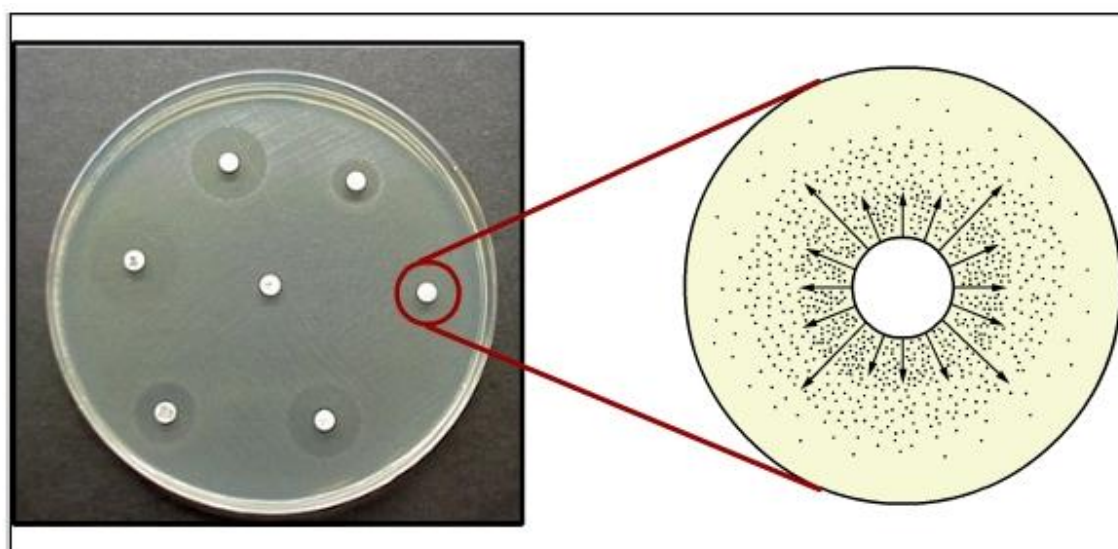
circuito de Randles, em homenagem a J. E. B. Randles, que em 1947 usou esse tipo de circuito para analisar reações de eletrodos com cinética rápida (RIBEIRO, 2020).

2.7 MÉTODO DO DISCO-DIFUSÃO

O método de disco-difusão foi idealizado por Bauer em 1966, e desde então é um dos métodos mais utilizados nos laboratórios de microbiologia no Brasil. O teste de disco-difusão é um método prático, de fácil execução e idealizado para bactérias de crescimento rápido. Os reagentes são relativamente econômicos, não há necessidade de equipamentos especiais, além de apresentar grande flexibilidade na escolha do número e tipo de antimicrobianos a serem testados (JORGENSEN e FERRERO, 1998).

Também conhecida como diluição em ágar, o método disco-difusão, envolve a cultura de microrganismos apropriadamente para cada cultura. Usando substrato, ele é espalhado em toda placa de Petri, contendo vários discos de papel, cada um contendo um antimicrobiano. Depois de um tempo, a reação produzida com um antibiótico contra as bactérias aparece em várias áreas circulares de textura diferente que crescem ao redor do disco antimicrobiano (BOTH et al., 2017). A Figura 13 mostra o princípio do teste.

Figura 13 - Princípio do teste pela metodologia do disco-difusão



Fonte: Anvisa (2008).

Esse método é qualitativo, ou seja, permite classificar a amostra bacteriana em suscetível (S), intermediária (I) ou resistente (R) ao antimicrobiano (BAUER *et al*, 1966).

2.8 IMPACTO TECNOLÓGICO

O mercado de polímeros antimicrobianos vêm sendo cada vez mais explorado, sendo produzido por diversas empresas, na maioria das vezes em formato de filmes transparentes ou revestimentos para serem utilizados em equipamentos médicos (SILVA JÚNIOR, 2021). Mas quando se trata de polímeros condutores associados a polímeros biodegradáveis, como o PLA, ainda são pouco explorados em conjunto.

Assim, o Polipirrol (PPI) e o Políácido Lático foram escolhidos para a realização deste estudo justamente para ampliar as possibilidades para o combate a infecções e propagação micro-organismos, no caso sendo testados nas bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. E a utilização de processos térmicos (extrusão e injeção) para produzir blendas de PLA com PPI, também é um diferencial do estudo desenvolvido.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção é descrita toda a metodologia e materiais utilizados para a realização dos experimentos desta dissertação.

3.1 MATERIAIS

O Poli (ácido láctico) (PLA) foi adquirido da 3D Fila, Brasil. O monômero de pirrol foram adquiridos da Sigma-Aldrich, EUA. O agente oxidante, cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) também foi adquirido da Sigma-Aldrich (EUA). Em todas as sínteses foi utilizada água deionizada, obtida através de um sistema de purificação (Millipore, EUA). O ágar nutritivo (European Bacteriological Agar) e a peptona bacteriológica foram adquiridos da Kasvi (PR-Brasil). Os microrganismos utilizados nos testes de atividade antimicrobiana foram a *Escherichia Coli* e a *Staphylococcus Aureus* fornecidas pela Coleção de Culturas de Microrganismos do Centro de Biociências da Universidade Federal de Pernambuco.

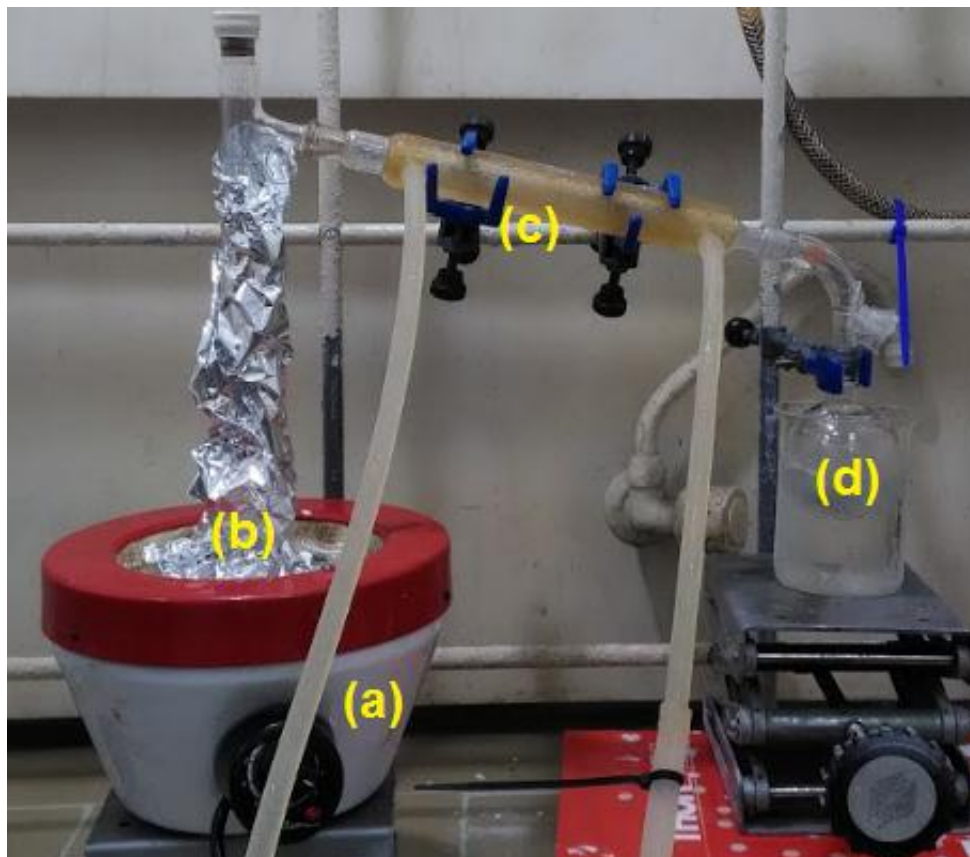
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Foi utilizado o modelo de extrusora Thermo Scientific HAAKE minilab II, para fazer a mistura. E a injetora Thermo Scientific HAAKE Minijet II, para moldar. Ambas as máquinas do Laboratório de Polímeros e Nanomateriais (LabPnano) INTM/UFPE. O ágar nutritivo (European Bacteriological Agar) e a peptona bacteriológica foram adquiridos da Kasvi (PR-Brasil).

3.3 DESTILAÇÃO DO PIRROL

O monômero pirrol (Pi) foi previamente destilado e armazenado na geladeira. O esquema montado para a destilação é mostrada na Figura 14.

Figura 14 - Esquema destilação do pirrol: (a) Manta térmica; (b) balão contendo Pirrol não destilado envolvido com papel alumínio; (c) Condensador reto e (d) Pirrol destilado



Fonte: Autora (2022).

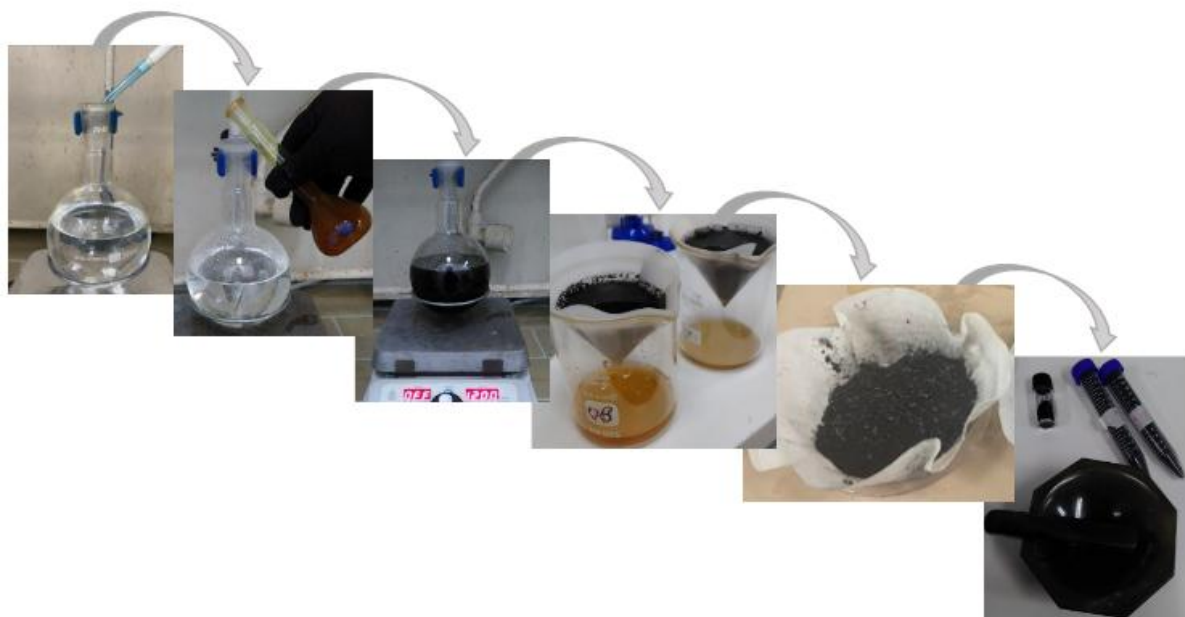
Para realizar a destilação do monômero, conforme Bertan *et.al.*, (2019), foi utilizada uma manta térmica em 3,5 °C em contato com o balão contendo o pirrol, o qual também foi envolvido com papel alumínio para otimizar o aquecimento. E no condensador foram conectadas duas mangueiras para resfriamento, conectadas a um resfriamento por gelo em 5 °C. O pirrol obtido da primeira destilação já apresentou coloração transparente. A destilação foi realizada no laboratório de Polímeros Não Convencionais - PNC/UFPE.

3.4 SÍNTESE DO PIRROL

Com o pirrol destilado e tomando como referência Bertan *et.al.*, (2019), foi feita uma proporção de 25 vezes a síntese comum, visando uma maior obtenção de pó. Assim, a síntese foi realizada em um balão 500 ml, no qual foi adicionado 450 ml de água deionizada e 1,735 ml de pirrol (25 mmol) e deixando agitar por 30 minutos em agitador magnético à temperatura ambiente. Em seguida, foi preparada uma solução de 13,5g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ em 50 ml de água deionizada e adicionadas ao balão, onde

permaneceu por 24 horas em agitação. No dia seguinte, com o auxílio de um papel filtro, a solução foi filtrada e o polipirrol foi separado e levado para a estufa por 24 horas em temperatura igual a 70 °C, para retirar toda umidade. Depois foi macerado e armazenado no dessecador. A Figura 15 mostra as etapas da síntese do polipirrol.

Figura 15 – Síntese do polipirrol



Fonte: Autora (2022).

3.5 PREPARAÇÃO DO PLA

O PLA adquirido em rolos para impressão 3D, foi cortado com o auxílio de uma tesoura, em pequenos pellets com cerca de 3 cm de comprimento.

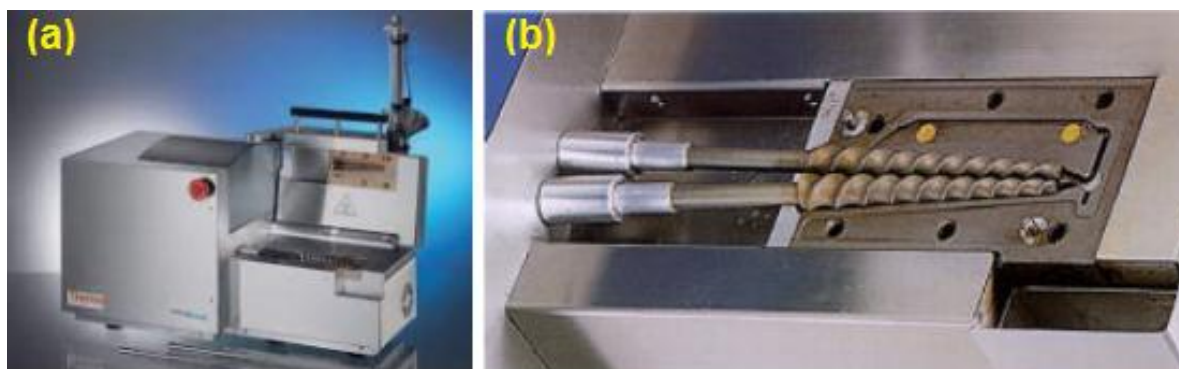
3.6 PREPARAÇÃO DAS BLENDA

Para o processamento dos polímeros e preparação das blendas, foram utilizados dois processos sucessivos: extrusão e injeção, como apresentado a seguir.

3.6.1 Extrusão

Para realizar a mistura do PLA com polipirrol, foi utilizada uma mini-extrusora (Figura 16) de rosca dupla cônica HAAKE Minilab II.

Figura 16 - HAAKE Minilab II (a) mini-extrusora e (b) roscas



Fonte: Autora (2022).

Foram utilizadas inicialmente 4g do PLA no formato de pellets. Sob uma temperatura de 180°C, uma rotação de 80 rpm e no tempo de 10 minutos (tomando com base o ponto de fusão do PLA). A fim de adequar as condições e conseguir processar. No primeiro teste, para fazer as misturas de acordo com os percentuais desejados (12,5% PPI; 25,0% PPI e 50,0% PPI), usou-se 1,5g de PLA e 1,5g de polipirrol, para obter a blenda com 50% de carga. Para obter 25% foi utilizado 2,25g de PLA e 0,75g de polipirrol. E para obter 12,5% foi usado 2,63g de PLA e 0,375g de polipirrol. As quantidades utilizadas foram baseadas no percentual máximo (50%) que a extrusora consegue processar de material no estado sólido, levando em consideração que o PPI não se funde na temperatura utilizada. Então, foram processados e os filamentos foram retirados da extrusora pela matriz cilíndrica de raio 1 mm. Posteriormente cortados em pellets de aproximadamente 2 cm e armazenados no dessecador.

3.6.2 Injeção

Os filamentos obtidos da extrusora, já cortados e sem umidade, foram levados para a injetora. Sob as seguintes condições: temperatura do cilindro igual a 230°C; temperatura do molde de 124°C; pressão de 730 bar e no tempo de 10 segundos (tomando com base as condições testadas na extrusão, foram feitos vários testes até conseguir as condições ideais na injeção). Utilizando-se um molde cilíndrico de aproximadamente 32 mm de diâmetro. Assim, obteve-se os corpos de prova de aproximadamente 6 mm de espessura.

3.7 ENSAIO ANTIBACTERIANO

Para avaliar a atividade antimicrobiana das blendas, frente às bactérias Gram-negativa *Escherichia coli* e Gram-positiva *Staphylococcus Aureus*, utilizou-se amostras circulares com diâmetro de aproximadamente 1 cm para as blendas de carga (12,5% PPI; 25,0% PPI e 50,0% PPI) e para a amostra de PLA. Já para o PPI foram utilizadas pequenas quantidades de pó em cada bactéria (sem medição). Cada amostra foi esterilizada com irradiação ultravioleta, por 15 min em cada lado.

Para o ensaio de difusão em meio sólido, conforme Silva *et.al.*, (2021) utilizou-se placas de Petri com o meio ágar nutritivo inoculado com suspensão bacteriana (10^5 na escala MacFarland). Com a ajuda de uma pipeta esterilizada, foram confeccionados pequenos poços no meio nutritivo e preenchidos com PPI puro e as blendas de carga (12,5% PPI; 25,0% PPI e 50,0% PPI) e PLA, foram colocadas em cima da ágar. Posteriormente, a placa foi incubada em estufa durante 48 horas na temperatura de 35°C, para posterior medição do halo de inibição utilizando um paquímetro e inspeção visual.

3.8 CARACTERIZAÇÃO

Os equipamentos utilizados para a caracterização das blendas e as condições operacionais adotadas, estão descritos a seguir.

3.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas das blendas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (TESCAN, República Tcheca). As amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono dupla face fixada no porta-amostra. Em todas as amostras foi depositada uma camada de 20nm de ouro-paládio utilizando a metalizadora SC7620 (Quorum Technologies, Inglaterra). As análises foram realizadas no INTM/UFPE.

3.8.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro IRTracer-100 (Shimadzu, Japão), com varredura na região de

4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} , através da técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr), no modo transmitância. O ensaio foi realizado no Laboratório de Petroquímica (LPQ) do LITPEG/UFPE.

3.8.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises TGA das blendas, do PPI puro e do PLA foram feitas em um equipamento Mettler Toledo, Star System com varredura de temperatura de 30°C a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas no Laboratório de Petroquímica (LPQ) do LITPEG/UFPE.

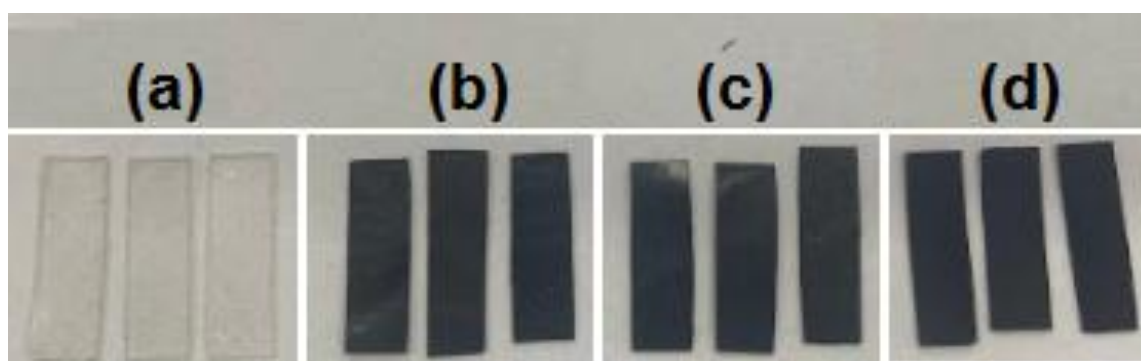
3.8.4 Ângulo de Contato

Os estudos superficiais de molhabilidade foram realizados através da medição do ângulo de contato, formado devido à interação de gotas de água deionizada e a superfície das blendas. A análise foi realizada por meio de um medidor de ângulo de contato CAM 100 (KSV, Finlândia). Os ensaios foram realizados no laboratório de Polímeros Não Convencionais - PNC/UFPE.

3.8.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises de DMA foram feitas em uma máquina DMA 242 E Artemis da Netzsch. As amostras de 22,5mm X 6,5mm X 0,65mm, foram cortadas com um bisturi e tesoura. Para cada blenda foram analisadas três amostras, no modo tração, com um pré-ajuste de 25°C, frequência de 1Hz, taxa de aquecimento de 5 °C/min⁻¹, amplitude de 5 μm , carga máxima variável e temperatura dinâmica de 25°C a 165°C. As análises foram realizadas no INTM/UFPE. A Figura 17 mostra as peças usadas no ensaio.

Figura 17 – Corpos de prova para DMA (a) PLA (b) PLA/ 12,5% PPI (c) PLA/25% PPI (d) PLA/ 50% PPI



Fonte: Autora (2022).

3.8.6 Espectroscopia de Impedância

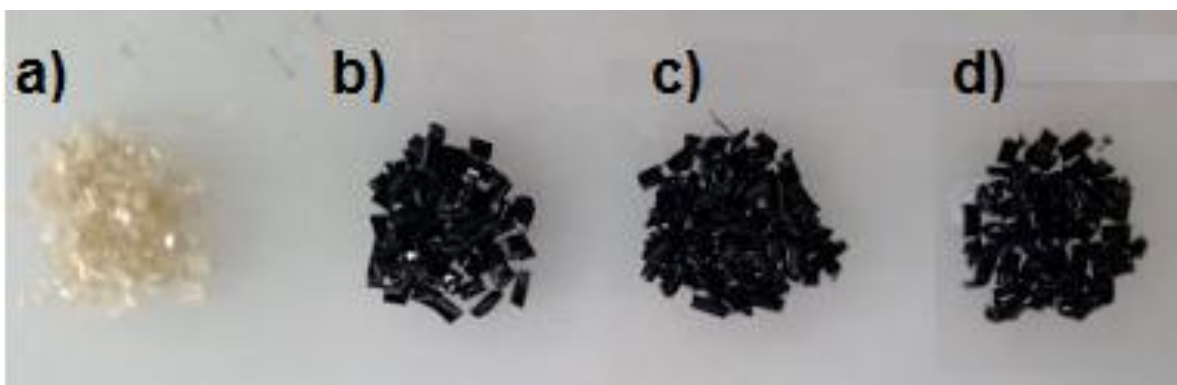
Para avaliar as propriedades dielétricas das blendas, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância. Para isso, os corpos de prova obtidos da injetora foram colocadas em um porta-amostra 12962A (Solartron, Reino Unido) com disposição de eletrodos na forma de placas paralelas e distância de 0,110 mm. O mesmo foi conectado a uma interface dielétrica 1296 ligada a um analisador de impedância 1260 (Solartron, Reino Unido). Sob uma tensão AC com amplitude de 100 mV e frequência de 1 Hz até 1 MHz. Estes ensaios foram realizados no PNC/UFPE

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 BLENDA PRODUZIDAS

Os filamentos obtidos da extrusora (Figura 18) pela matriz cilíndrica de raio 1 mm foram cortados em pellets de aproximadamente 2 cm, armazenados no dessecador e levados para a injetora.

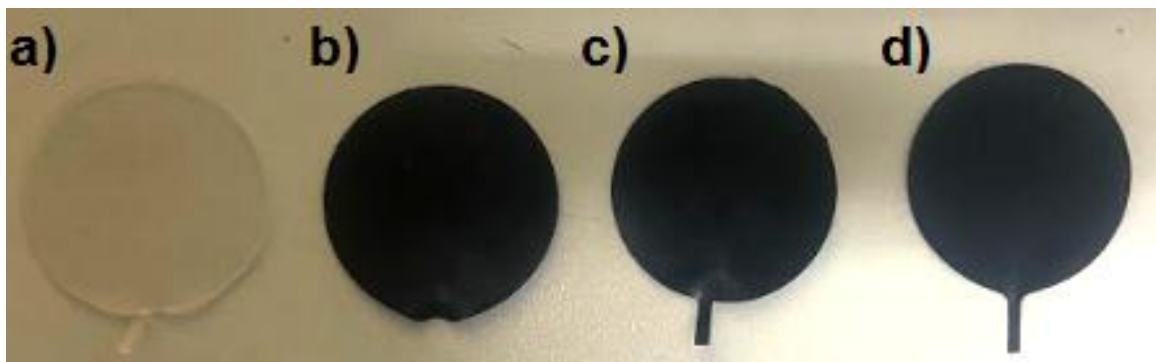
Figura 18 – Filamentos produzidos na extrusão (a) PLA (b) PLA+PPi 12,5% (c) PLA+PPi 25% (d) PLA+PPi 50%.



Fonte: Autora (2022).

Na injetora, os pellets foram processados e os corpos de prova obtidos após o processo térmico podem ser visualizados na Figura 19, sendo (a) PLA; (b) PLA/12,5% PPi (c) PLA/25% PPi e (d) PLA/ 50% PPi. Visualmente os corpos de prova apresentam superfície isenta de defeitos e independente do percentual de carga de polipirrol, a blenda já apresenta coloração preta.

Figura 19 – Blendas produzidas na injeção (a) PLA (b) PLA/12,5% PPi (c) PLA/25% PPi (d) PLA/50% PPi .



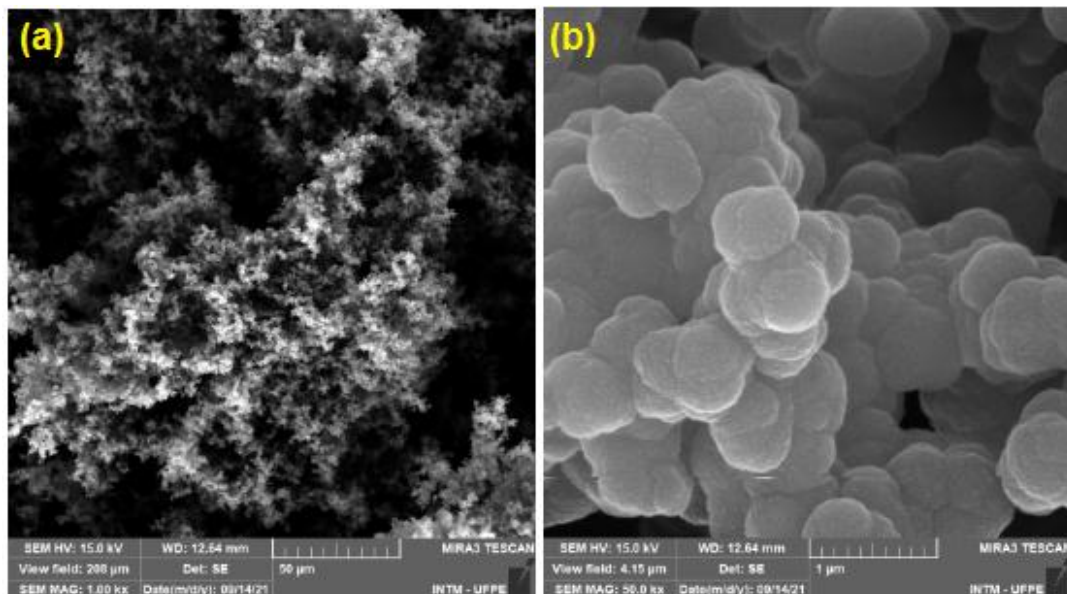
Fonte: Autora (2022).

Para a realização do estudo foram fabricadas 5 peças de cada, utilizadas para serem cortadas para realizar a caracterização e os testes antibacterianos.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens do PPI (pó) por MEV podem ser observadas na Figura 20. Sendo (a) PPI com aumento de 1.000x e (b) 50.000x. As imagens mostram os aglomerados de partículas de PPI.

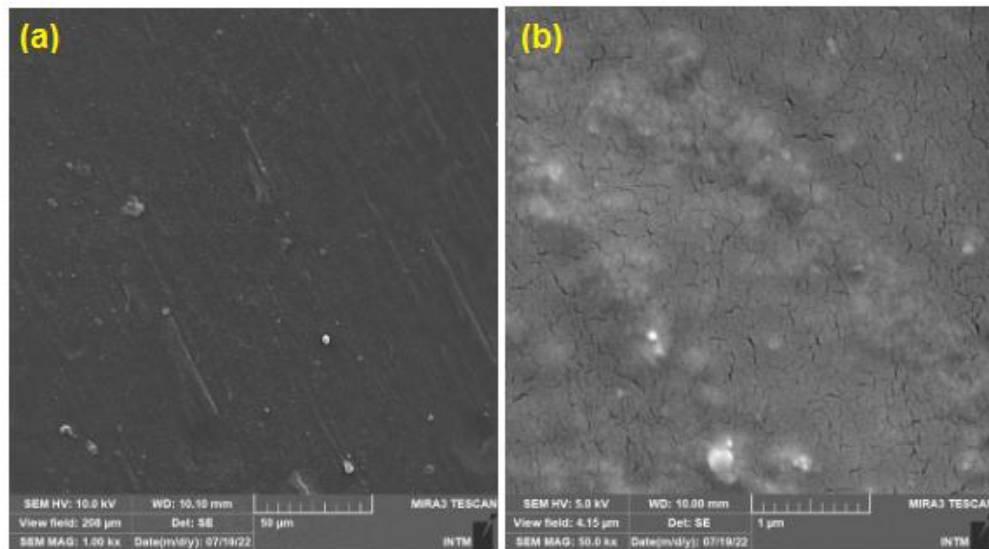
Figura 20 – MEV da amostra de PPI com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b)



Fonte: Autora (2022).

A Figura 21 mostra o MEV do filme de PLA puro, observa-se que há irregularidades superficiais, pode ser decorrente do processo de injeção e retirada do molde.

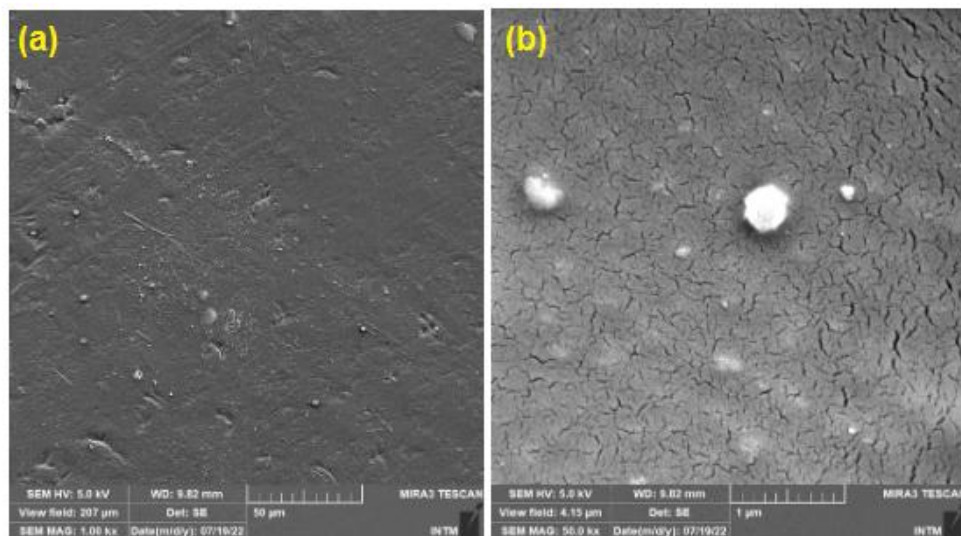
Figura 21 – MEV da amostra de PLA com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b)



Fonte: Autora (2022).

A Figura 22 mostra a blenda de 12,5% de polipirrol, observa-se que a carga se apresenta em partículas separadas ao longo da blenda. poucos aglomerados de PPI.

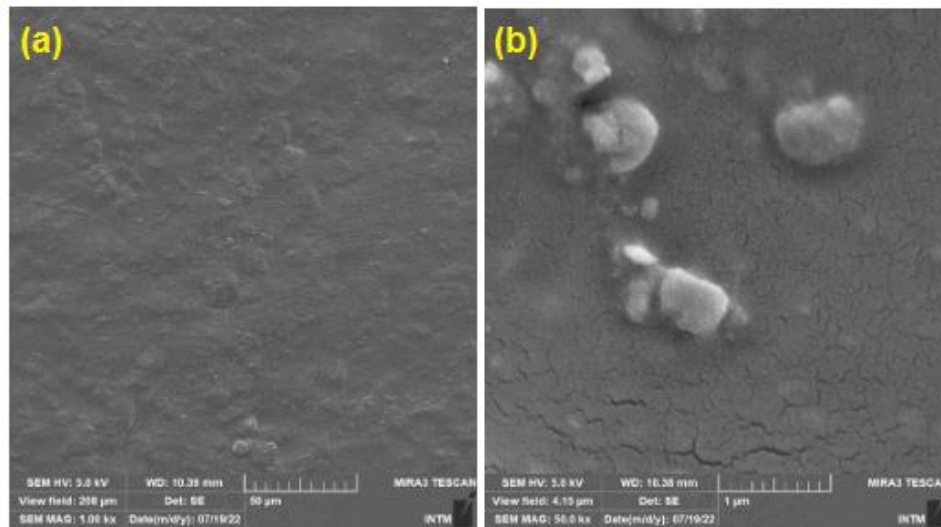
Figura 22 – MEV da amostra de PPI 12,5% com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b)



Fonte: Autora (2022).

Conforme foi aumentando o percentual de PPI acrescentado à blenda, observa-se que o PPI começa a apresentar aglomerados maiores. Na Figura 23, observa-se a blenda de 25% de PPI.

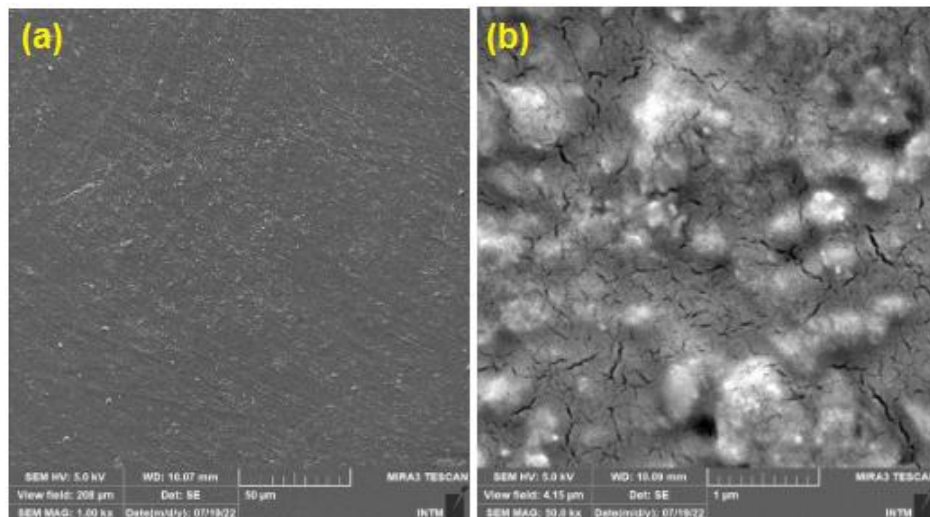
Figura 23 – MEV da amostra de PPI 25% com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b)



Fonte: Autora (2022).

O que pode ser confirmado na Figura 24, que apresenta a blenda de 50 % de PPI, observa-se que há uma quantidade maior de aglomerados de polipirrol na região superficial.

Figura 24 – MEV da amostra de PPI 50% com aumento de 1.000x (a) e 50.000x (b)

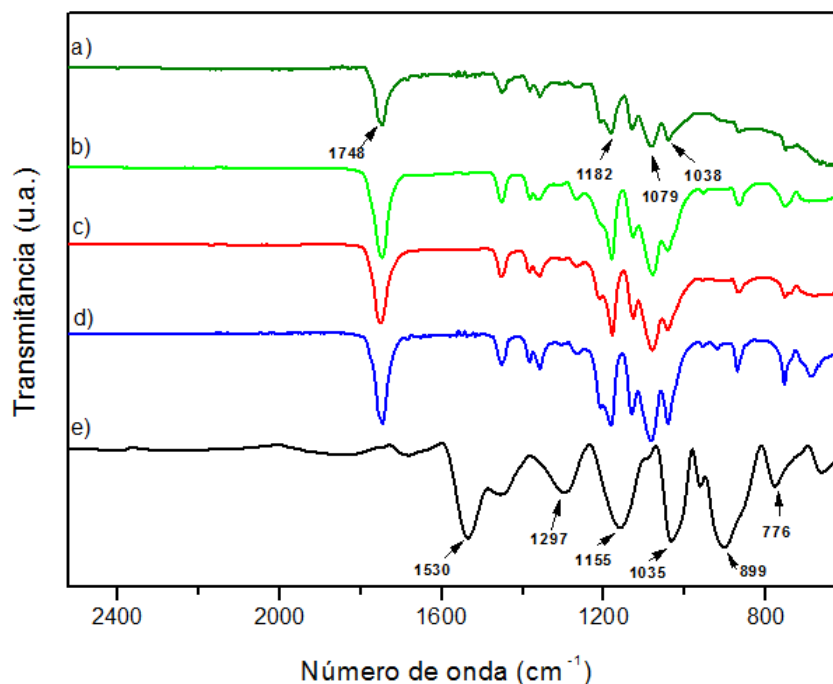


Fonte: Autora (2022).

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Na Figura 25 pode-se visualizar o espectro de absorção no infravermelho do (a) PLA (b); PPI 12,5%; (c) PPI 25%; (d) PPI 50% e (e) PPI.

Figura 25 – Espectro de absorção no infravermelho (a), PLA (b), PPI 12,5% (c) PPI 25% e (d) PPI 50% e (e) PPI em pó



Fonte: Autora (2022).

De acordo com os gráficos de FTIR obtidos, todas as amostras demonstraram semelhança em seus espectros com a presença dos picos característicos do PLA nas mesmas regiões do PLA puro e nas blendas (12,5% PPI; 25,0% PPI e 50,0% PPI), apresentando bandas características. Este mesmo comportamento foi reportado na literatura (Motta e Duek, 2006; Auras *et al.*, 2010). Dentre essas bandas, observam-se semelhanças nas bandas vibração simétrica do CH₃, vibração do CH, vibração de valência do C=O, vibração do CH₃, deformação do CH e bandas assimétricas, deformação simétrica do CH₃, vibração assimétrica do C-O-C e bandas associadas às fases amorfas e cristalinas do PLA (Auras *et al.*, 2010). Conforme Singh e Sharma (2007) no pico representado pela banda de 1748 cm⁻¹ corresponde ao alargamento da banda em referente à carbonila (C=O). E na região que o PLA apresenta as bandas referente ao grupamento O-C-O há três picos em 1182, 1079 e 1038 cm⁻¹ referente a C-C-O.

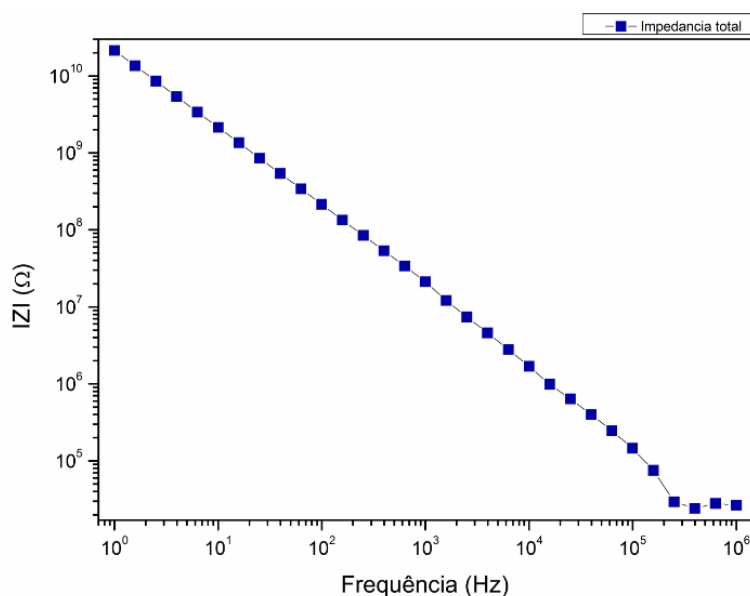
Quando se analisa o espectro do polipirrol, é possível observar a presença de diversas bandas características. De acordo com Tabaciarová *et al.*, (2015) em 1530 cm⁻¹ é possível observar o estiramento das ligações C=C e C-C dos anéis do polipirrol. Já em 1297 cm⁻¹, há uma banda de vibração dos anéis do PPI (MINISY *et al.*, 2019). Conforme Cíková *et al.* (2018) as vibrações de deformação angular no plano das ligações C-H e N-H são observadas em 1155 cm⁻¹ e em 1035 cm⁻¹ há uma deformação

=C-H. Já em relação a bandas de deformação angular fora do plano, as quais são relativas às ligações C-H, podem ser observadas em 899 cm^{-1} e em 776 cm^{-1} (SUNILKUMAR *et al.*, 2019b).

4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Para analisar a obtenção do polipirrol condutor nas blendas de PLA/PPI, foi realizado o ensaio de espectroscopia de impedância nas blendas (PLA/12,5% PPI; PLA/25% PPI e PLA/50% PPI). A Figura 26, mostra os gráficos de Bode (frequência vs impedância total) na blenda (PLA/12,5%).

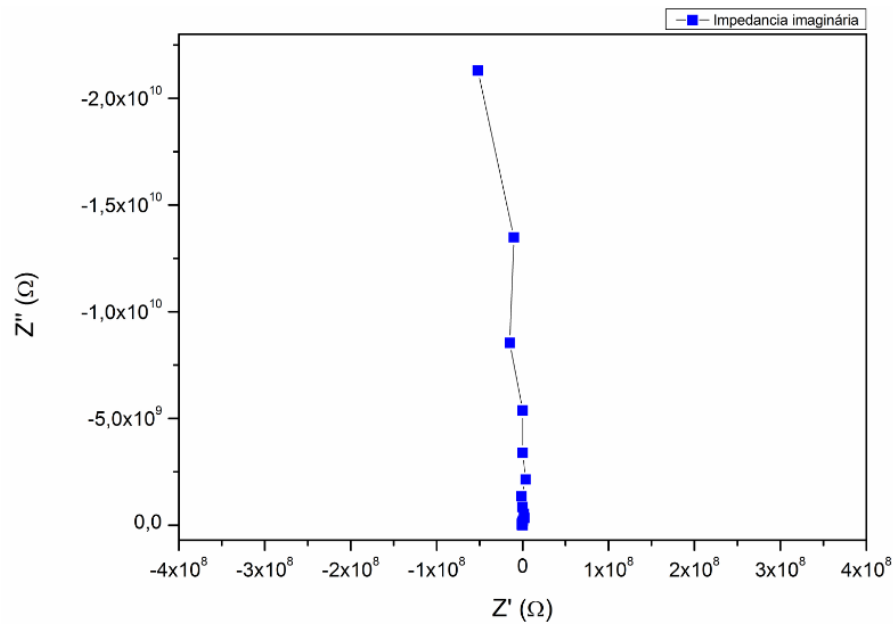
Figura 26 – Gráfico de Bode das blendas (12,5% PPI)



Fonte: Autora (2022).

Percebe-se ao analisar os gráficos de Bode da blenda (12,5% PPI), que apresenta um circuito característico de materiais isolantes, visto que os dados obtidos se dispõem em uma forma linear (BOUBOUR; LENNOX, 2000). Assim, ambos não expressam a capacidade do material de transportar cargas. A Figura 27, seguinte mostra o gráfico de Nyquist da blenda (12,5% PPI).

Figura 27 – Gráfico de Nyquist das blendas (12,5% PPi)

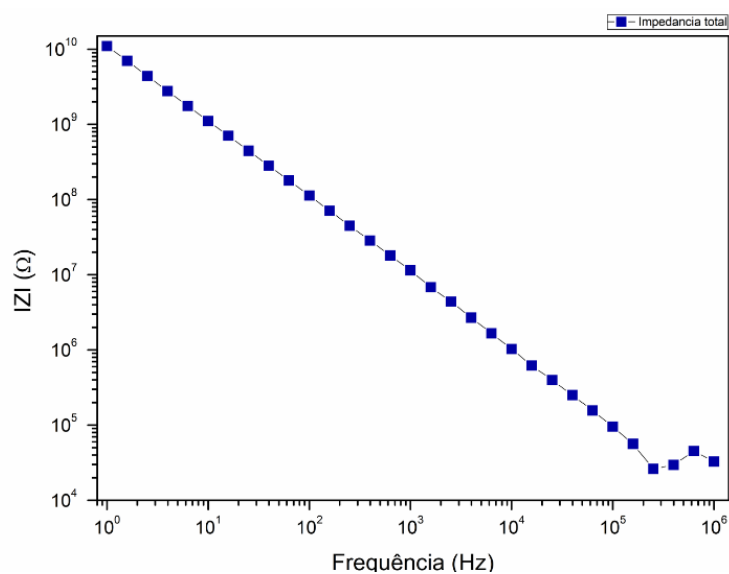


Fonte: Autora (2022).

Este resultado também fica evidente quando se analisa os gráficos de Nyquist da blenda (12,5% PPi). Não há variação de comportamento e os dados obtidos se dispõem em uma forma linear, quase igualando a zero. O que confirma que as blendas (12,5% PPi) não apresentam propriedades condutoras.

Com relação a blenda (PLA/25% PPi). A Figura 28, mostra os gráficos de Bode (frequência *versus* impedância total) na blenda (PLA/25% PPi).

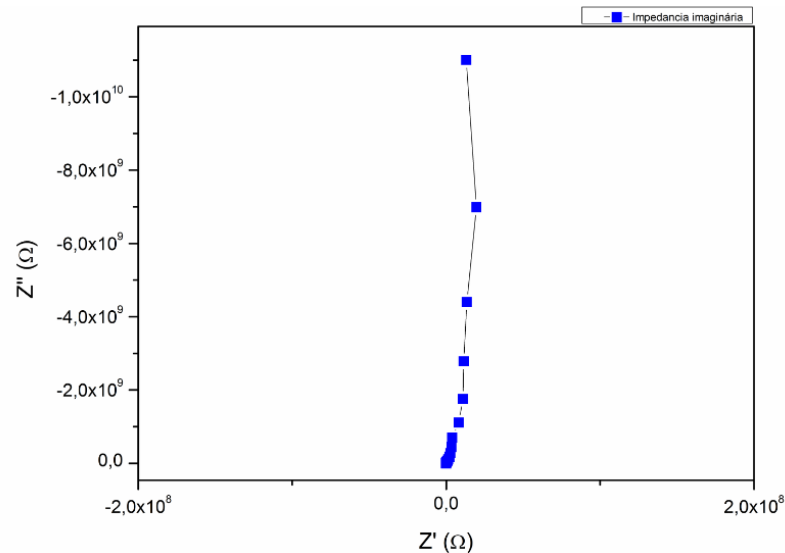
Figura 28 – Gráfico de Bode da blenda (PLA/ 25% PPi)



Fonte: Autora (2022).

Percebe-se que assim como o resultado da blenda (PLA/12,5% PPI) este também apresenta um circuito característico de materiais isolantes. Assim, não expressam a capacidade do material de transportar cargas. A Figura 29 seguinte, mostra o gráfico de Nyquist da blenda (25% PPI).

Figura 29 – Gráfico de Nyquist das blendas (PLA/25% PPI)

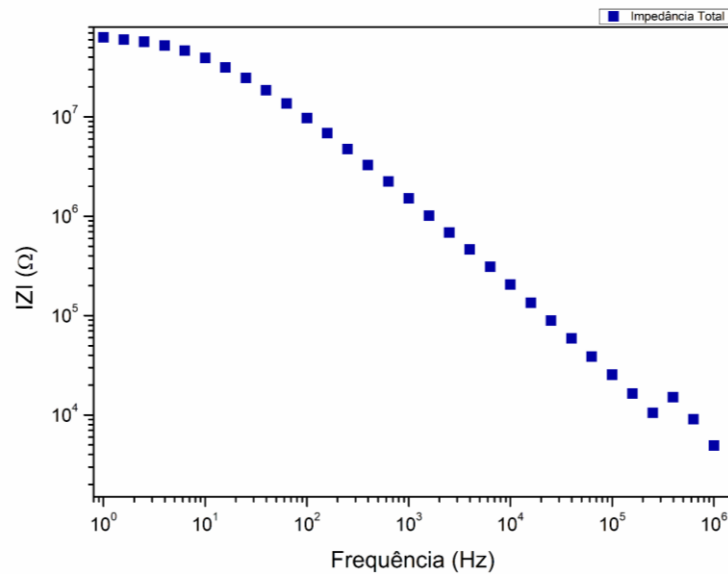


Fonte: Autora (2022).

Este resultado também se confirma quando se analisa os gráficos de Nyquist da blenda (25% PPI). Os dados obtidos se dispõem em uma forma linear, quase igualando a zero. Não apresentam propriedades condutoras.

Porém ao analisar a blenda (PLA/ 50% PPI) observa-se uma mudança de comportamento. Como pode ser observado na Figura 30 que está apresentando o gráfico de Bode (frequência vs impedância total) da blenda.

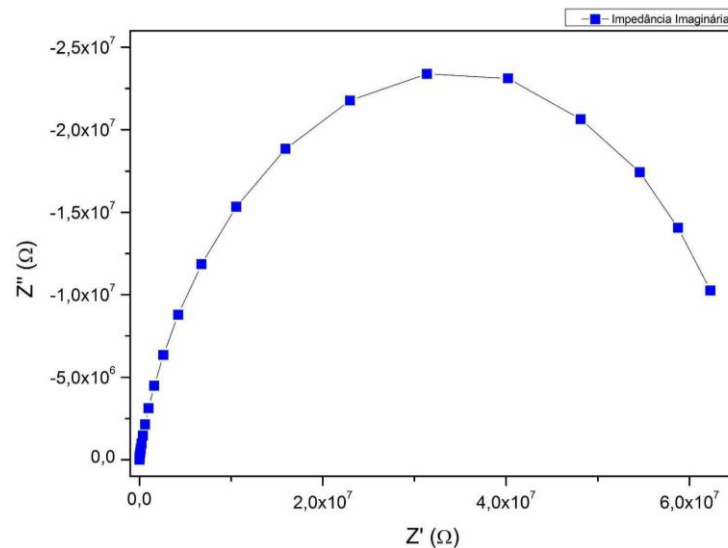
Figura 30 – Gráfico de Bode da blenda (PLA/50% PPI)



Fonte: Autora (2022).

Com relação à blenda de PLA/PPI 50%, de acordo com o gráfico de Bode, pode-se observar que o resultado do ensaio de EIE, diferente do caso das blendas (12,5% PPI e 25,0% PPI) mostradas nos gráficos anteriores, há uma mudança na linearidade, que caracteriza a capacidade do material de transportar cargas, onde fica evidente a formação de um semicírculo (OUCHEN *et al.*, 2012). Como mostra a Figura 31.

Figura 31 – Gráfico de Nyquist da blenda (PLA/50% PPI)



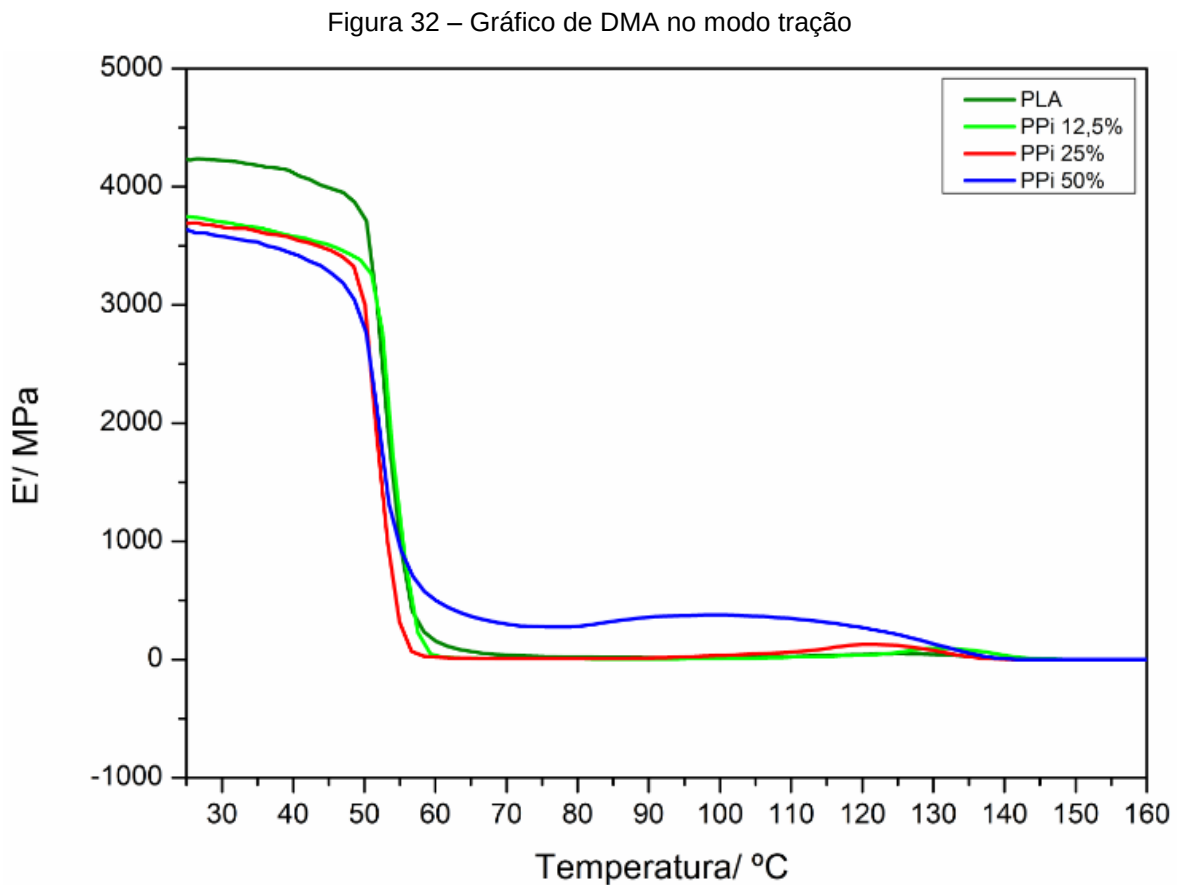
Fonte: Autora (2022).

Esta forma é caracterizada pelo circuito elétrico de Randles, um circuito R-R|. Um importante circuito elétrico muito usado para caracterizar o comportamento de

soluções iônicas, coloidais, sólidos e de processos do tipo oxidação e difusão (OLIVEIRA, 2022). Isso caracteriza a blenda de PLA/PPI 50% como condutora. Sendo a propriedade de condução eficaz na inibição bacteriana.

4.5 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Com a finalidade de analisar a resistência mecânica nas blends de PLA/PPI, foi realizado o DMA para os corpos de prova em PLA puros e para as blends (PLA/12,5% PPI; PLA/25% PPI e PLA/50% PPI). O resultado obtido está apresentado na Figura 32.



Fonte: Autora (2022).

Como pode ser analisado no gráfico apresentado na Figura 25, pode-se observar que todas experimentam uma drástica diminuição da resistência mecânica na faixa de temperatura de aproximadamente 50-60°C, uma vez que está dentro dessa faixa de temperatura que a transição vítrea (T_g) do PLA está, de acordo com os resultados de Pereira e Morales (2014). Além disso os módulos de armazenamento (E' /MPa)

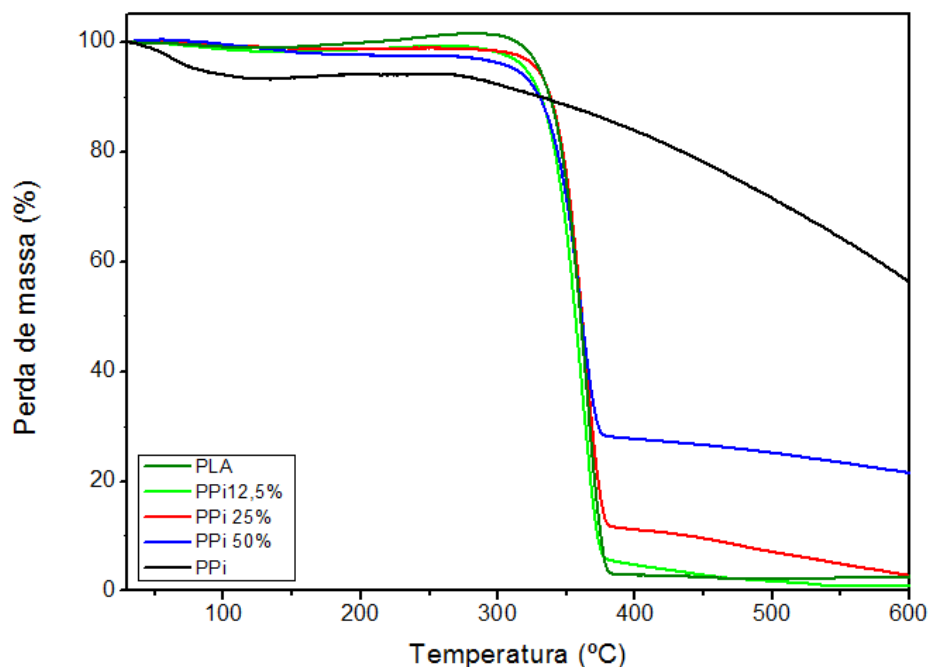
diminuem conforme a carga de polipirrol é acrescentada. Mas a blenda com carga 50% de PPI apresenta uma resistência maior, conseguindo suportar cerca de 120°C.

Conforme a temperatura aumenta e ultrapassa a T_g , as cadeias da fase amorfa do polímero começam a ganhar mobilidade e conseqüentemente podem se rearranjar (CANEVAROLO JR., 2006). Assim, a blenda tem maior capacidade de responder a tensões recebidas e potencialmente absorver essa energia sem se romper. Quando a temperatura é maior do que a T_g então o polímero apresenta maior domínio quanto a fase viscoelástica.

4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As blendas foram submetidas a análises de termogravimetria a fim de determinar seu perfil de degradação térmica, bem como ter algum indício de sua composição. Na Figura 33 é possível visualizar o perfil de degradação térmica para os polímeros sintetizados.

Figura 33 – Gráfico de análises de termogravimetria (TGA)



Fonte: Autora (2022).

De acordo com as curvas de TGA apresentadas, com relação a curva do polipirrol (PPI) a perda de massa inicial (em torno de 150 °C) ocorre devido a umidade. Ela apresenta uma estabilidade térmica, considerando a temperatura de fusão do PPI

superior a 200°C, a partir da qual ocorre perda gradual da massa apresentando percentual significativo (cerca de 60%) de resíduo a 600 °C.

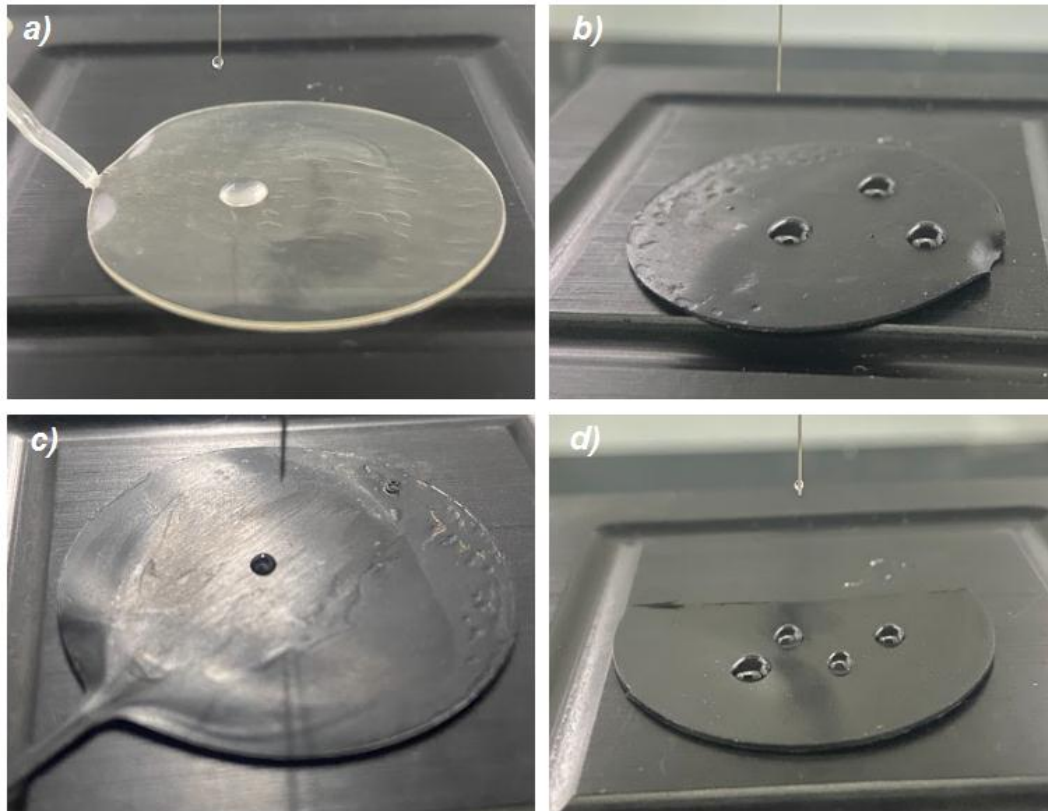
Mas quando se analisa o filme de PLA puro e as blendas, a partir destas curvas determinou-se uma perda de massa em uma única etapa ($\Delta m = 100\%$) para o filme de PLA puro e temperatura de taxa máxima de degradação de aproximadamente 378 °C, com degradação total do PLA. Segundo Lima (2021) a degradação térmica do PLA ocorre pela cisão aleatória das cadeias principais do polímero, como reações de oxidação, de polimerização e trans esterificação.

Já para as blendas a degradação variou conforme a quantidade de carga foi acrescentada (12,5% PPI; 25% PPI e 50% PPI). A blenda com 12,5% de PPI se mostrou bastante similar a curva do PLA puro. Já a curva da blenda 25% apresenta uma diferença mais significativa, mantendo cerca de 12% de massa, que seria o polipirrol. Da mesma forma ocorre com a blenda de 50%, apresentando um resultado representativo, mantendo uma massa de polipirrol de cerca de 32% a 600°C.

4.7 ÂNGULO DE CONTATO

As medidas de ângulo de contato foram realizadas a partir de 5 medidas diferentes com o intuito de monitorar o grau de molhabilidade da superfície das blendas. A Figura 34 apresenta a análise visual das amostras, PLA puro e das blendas (12,5% PPI; 25% PPI e 50% PPI).

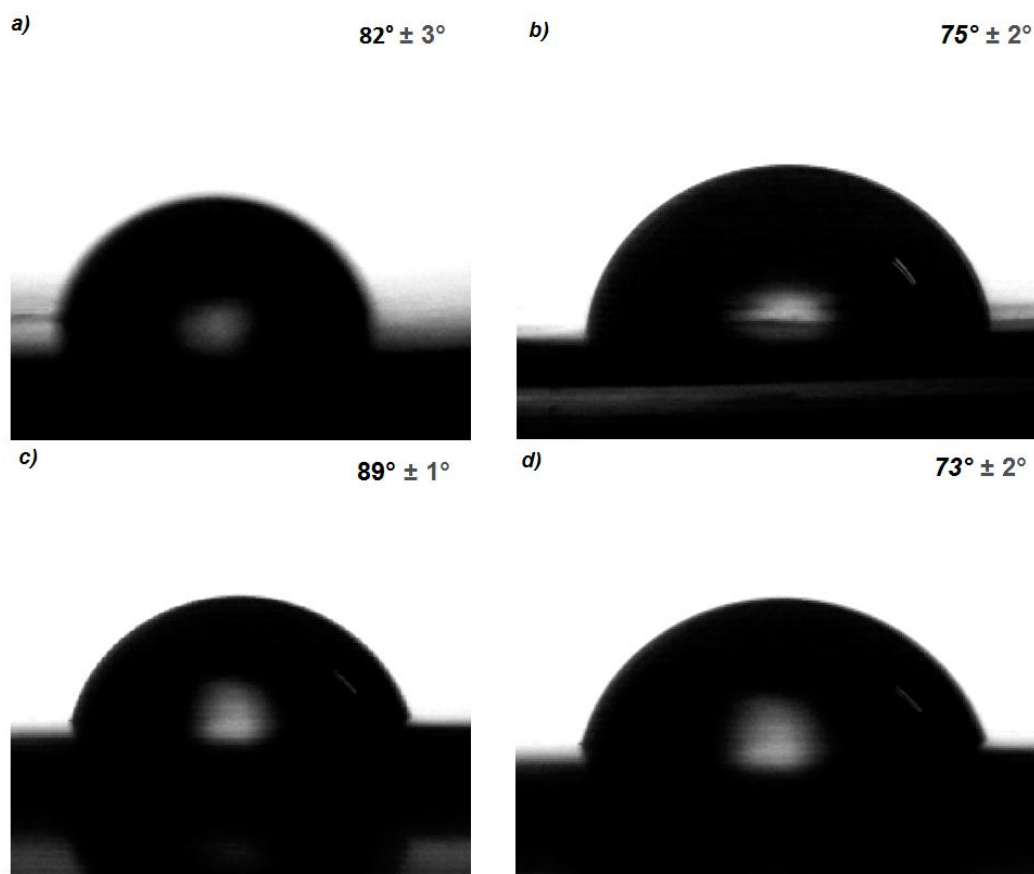
Figura 34 – Medida de ângulo de contato das blendas



Fonte: Autora (2022).

Fazendo uma análise visual, percebe-se que não há mudanças entre a peça de PLA puro com as blendas (12,5% PPi; 25% PPi e 50% PPi). nas faces superficiais sólidas em interação com o líquido. Quando se analisa os resultados obtidos no software, se confirma a formação do ângulo inferior a 90° , como pode ser visto na Figura 35.

Figura 35 – Ângulo de contato (a), PLA (b), PPi 12,5% (c) PPi 25% e (d) PPi 50%



Fonte: Autora (2022).

De acordo com a análise, nota-se que a adição de polipirrol não interferiu na mudança no comportamento superficial destes materiais, de hidrofílico para hidrofóbico. Isso se deve provavelmente ao fato de haver PLA na superfície dos filmes, onde a medida do ângulo de contato é feita, estando o PPI localizado internamente. O ângulo de contato medido para todas as amostras foi inferior a 90° , indicando certa hidrofilicidade, devido à presença de grupos polares (ésteres) no PLA.

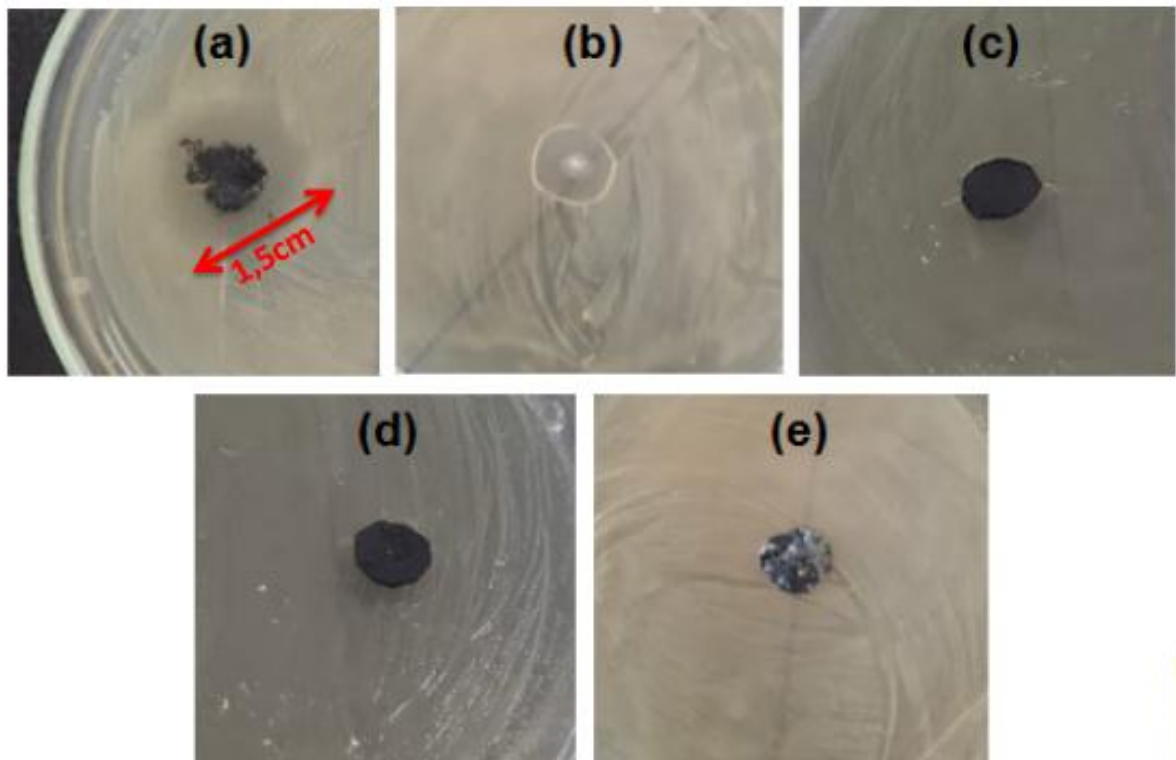
4.8 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA PELO MÉTODO DISCO-DIFUSÃO

De acordo com Silva Junior et al. (2016), o uso de polipirrol como agente bactericida é eficaz tanto para as bactérias Gram-positivas, como *Staphylococcus aureus*, quanto para as Gram-negativas *Escherichia Coli*. Da mesma forma, um estudo realizado por Varesano et al. (2013) constatou propriedades antibacterianas do PPI em *E. coli*.

Portanto, mesmo as bactérias mais patogênicas são sensíveis a essa alternativa antimicrobiana.

Na Figura 36 são mostrados os resultados obtidos no teste antibacteriano para a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli*.

Figura 36 – Halo em bactérias *Escherichia Coli* (a) PPi (b)PLA (c) PLA+PPi 12,5% (d) PLA+PPi 25% (e) PLA+PPi 50%

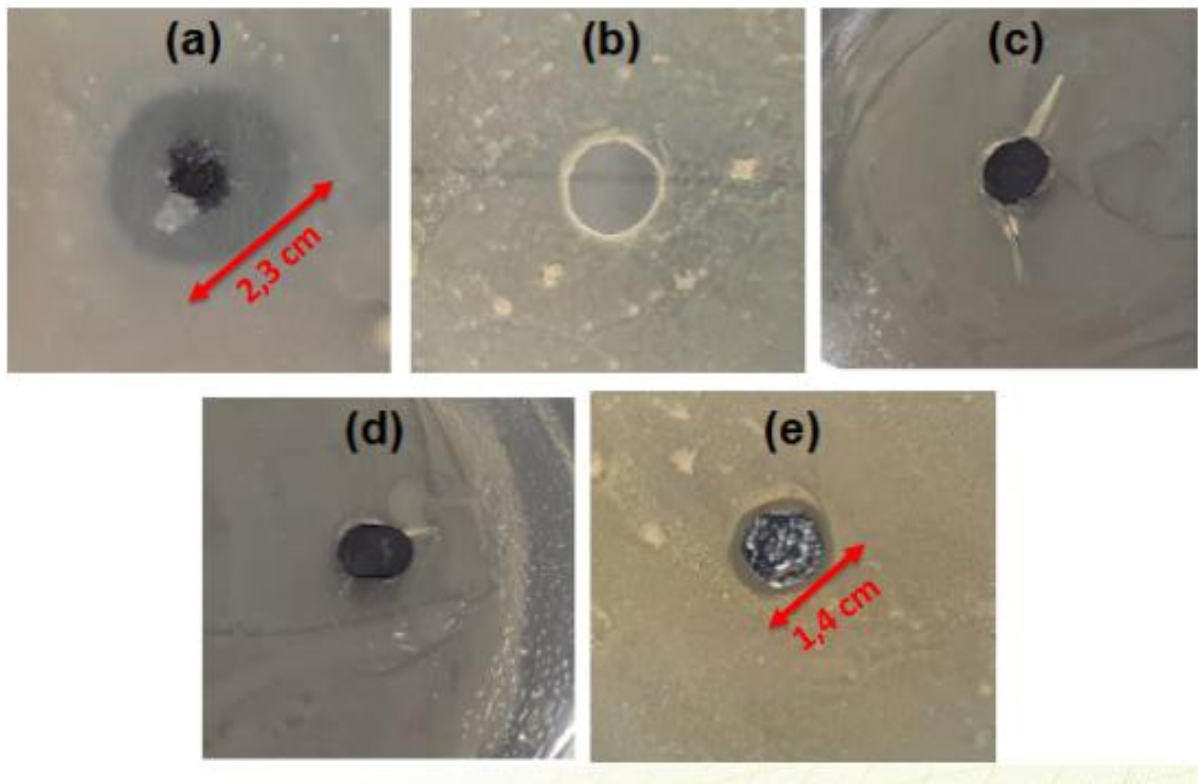


Fonte: Autora (2022).

Quando testado nas peças produzidas, no teste realizado com a bactéria *Escherichia Coli*, não houve formação de halo de inibição para as blendas injetadas. Somente há inibição no polipirrol puro (a), formando um halo de diâmetro médio de 1,5 cm.

Na Figura 37 são mostrados os resultados obtidos no teste antibacteriano para a bactéria gram positiva *Staphylococcus aureus*.

Figura 37 – Halo em bactérias *Staphylococcus Aureus* (a) PPI (b) PLA (c) PLA+PPI 12,5% (d) PLA+PPI 25% (e) PLA+PPI 50%



Fonte: Autora (2022).

Já para a bactéria *Staphylococcus Aureus* houve inibição bacteriana na blenda com carga de 50% de polipirrol (e) apresentando um halo de inibição de 1,4 cm. Assim como para o polipirrol, formando um halo de inibição com diâmetro médio de 2,3 cm. Como foi possível perceber, o PPI puro foi mais efetivo contra a bactéria Gram-positiva, apresentando um halo de inibição maior (2,3 cm) do que o apresentado contra a bactéria Gram-negativa (halo de 1,5 cm). O que justifica o fato da blenda com 50% de PPI ter sido efetiva unicamente contra a bactéria gram-negativa.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou o processo de preparação e caracterização de blendas de poli (ácido láctico) com o polímero condutor polipirrol. As blendas foram processadas por meio de extrusão e moldadas por injeção, com a finalidade de avaliação do potencial antibacteriano nas bactérias Gram-positiva *Staphylococcus aureus* e Gram-negativa *Escherichia coli*.

Os objetivos propostos foram atendidos, as análises de EIE mostraram que tanto os gráficos de Bode e de Nyquist das blendas (PLA/12,5% PPI e PLA/25% PPI). Não apresentaram propriedades condutoras. Diferente da blenda (PLA/50% PPI) que apresenta uma capacidade de transportar cargas.

O que corrobora com os resultados da atividade antibacteriana das blendas, no qual foi evidente a inibição do crescimento em torno da peça. No teste realizado com a bactéria *Escherichia Coli*, somente o polipirrol apresentou halo. E para a bactéria *Staphylococcus Aureus* houve inibição bacteriana na blenda com carga de 50% de polipirrol. Dessa forma, as blendas apresentam um potencial de aplicação na área de embalagens ou revestimentos antibacterianos.

6 PERSPECTIVAS

O trabalho está em andamento e planeja-se testar três tipos de esterilização, sendo:

- Avaliação dos efeitos da esterilização por radiação radiolítica. As blendas serão irradiadas na dose de 25 KGy. A esterilização será realizada no equipamento “Gammacell”, modelo GC 220, por meio de raios gama, provenientes de uma fonte ^{60}Co .
- Avaliação dos efeitos da esterilização por radiação UV: As blendas serão expostas à radiação UV, proveniente da capela de fluxo laminar, por 15 minutos, esse processo será feito para cada lado do filme em estudo.
- Avaliação dos efeitos da esterilização térmica: As blendas serão esterilizadas em autoclave vertical por um período de 15 a 20 minutos a 121°C e 1 atm.

Com a finalidade de identificar a eficiência da esterilização sem comprometer as propriedades iniciais do material polimérico formulado.

REFERÊNCIAS

A. HEATON. **The Chemical Industry**. 2^a ed. Londres, 1994.

Acosta, A. C. Santos, A. S., Silva, F. A. G., Medeiros, E. S., de Oliveira, H. P., Costa, M. M., ... & Mota, R. A. (2020). Atividade antibacteriana de nanopartículas de polipirrol diante de *Staphylococcus aureus* isolados de amostras de leite de vacas e cabras com mastite. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, 72, 1047-1050.

Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C.; J. **Appl. Electrochem**. 1998, 28, 899.

Auras, R., Harte, B., Selke, S., **An Overview of Polylactides as Packaging Materials, Macromolecular Bioscience**, 4 (9), 835-864, 2004.

AURAS, R. Poly(lactic acid). In: (Ed.). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*: John Wiley & Sons, Inc., 2002. ISBN 9780471440260.

BABU, K. F., DHANDAPANI, P., MARUTHAMUTHU, S., & KULANDAINATHAN, M. A. One pot synthesis of polypyrrole silver nanocomposite on cotton fabrics for multifunctional property. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 4, p. 1557-1563, 2012.

BAČOVSKÁ, Radka et al. Phenyl-methyl phosphazene derivatives for preparation and modification of hydrophobic properties of polymeric nonwoven textiles. **Reactive and Functional Polymers**, v. 100, p. 53-63, 2016.

BAHRAMI, R.; LÖBLING, T. I.; SCHMALZ, H.; MÜLLER, A. H. E.; ALTSTÄDT, V. Synergistic effects of Janus particles and triblock terpolymers on toughness of immiscible polymer blends. **Polymer**, v. 109, p. 229–237, 2017.

BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, n. 1, p. 1–8, 1997.

BAUER, A. W. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disc method. **Am J clin pathol**, v. 45, p. 149-158, 1966.

BERNIER, P.; LEFRANT, S.; BIDAN, G. **Advances in Synthetic Metals: Twenty Years of Progress in Science and Technology**. [S.I.]: Elsevier, 1999.

BERTAN, A., ROMIO, A., BRUSAMARELLO, C., & DOMENICO, M. **Cinética da polimerização química do pirrol em água utilizando cloreto férrico como oxidante**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 21-24 Julho, 2019.

BIDEAU, B. et al. Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole multilayer composite. **Materials Science and Engineering: C**, v. 69, p. 977-984, 2016.

BOTH, Anna; BÜTTNER, Henning; HUANG, Jiabin; PERBANDT, Markus; CAMPOS, Cristina Belmar; CHRISTNER, Martin; MAURER, Florian P.; KLUGE, Stefan; KÖNIG, Christina; AEPFELBACHER, Martin; WICHMANN, Dominic; ROHDE, Holger. Emergence of ceftazidime/avibactam non-susceptibility in an MDR *Klebsiella pneumoniae* isolate. **Journal Of Antimicrobial Chemotherapy**, [S.L.], v. 72, n. 9, p. 2483-2488, 2017.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Paulo:EdUFSCar - Editora da Universidade Federal de São Carlos, 2005.

Callister, W. D., Rethwisch, D. G. **Materials science and engineering: An introduction**. 9 ed. New York: John Wiley & Sons; 2016.

Canevarolo Junior, S. V., **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora; 2010.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 280 p.

CHIELHI, E.; SOLARO, R. **Biodegradable Polymeric Materials**. **Advanced Materials**, v. 8, n. 4, 1996.

CÍKOVÁ, E. et al. Conducting electrospun polycaprolactone/polypyrrole fibers. **Synthetic Metals**, v. 235, p. 80-88, 2018.

Corcione, C. E. et al. Highly loaded hydroxyapatite microsphere/PLA porous scaffolds obtained by fused deposition modelling. **Ceramics International**, 45 (2), 2803-2810, 2019.

Costa, L. C., Mandu, M. A. L. G. M. R., Santa Maria, L. C., & Marques, M. R. C. (2015). Resinas poliméricas reticuladas com ação biocida: atual estado da arte. **Polímeros**, 25(4), 414- 423. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-14281739>.

DALL'OLIO, A. et al. Electronic paramagnetic resonance and conductivity of a blackelectrolytic oxypyrrole. **Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances de L Academie Des Sciences Series C**, v. 267, n. 6, p. 433, 1968.

DE OLIVEIRA, Rone Felipe Santos et al. Contaminação por *Staphylococcus aureus* em celulares de profissionais da saúde em unidade de terapia intensiva. **Revista Renome**, v. 9, n. 2, p. 98-105, 2020.

Domenek, S., Courgneau, C., Ducruet, V., **Characteristics and Applications of Poly(lactide)**, *Biopolymers*, 183-223, 2011.

DUTTA, A. et.al. Multi-drug resistance pattern of *Escherichia coli* isolated from hospital effluent and determination of tetracycline resistance gene. **J.Inf. Mol.Biol**, v.4,n.3,p.49-53,2017.

E. B. MANO, L. C. Mendes. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo, 1999.

E. Lokensgard, **Plásticos industriais: teoria e aplicações**. CENGAGE Learning, 2013.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — **A comprehensive review. Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 367-392, 2016/12/15/ 2016. ISSN 0169-409X.

França, E., & Dall, L. H. New composites of polyaniline and polysaccharides with applications as biomaterials: one review. **Semina: Exact and Technological Sciences**, v. 28, n. 1, p. 37-46. 2007.

FISHER, Jed F.; MEROUEH, Samy O.; MOBASHERY, Shahriar. Bacterial resistance to β -lactam antibiotics: compelling opportunism, compelling opportunity. **Chemical reviews**, v. 105, n. 2, p. 395-424, 2005.

G. G. SILVA, P. M. F. ROCHA, P. S. OLIVEIRA, B. R. A. NEVES. **Applied Surface Science**. 238, 64, 2004.

GOSWAMI, J.; BHATNAGAR, N.; MOHANTY, S.; GHOSH, A.K. Processing and characterization of poly(lactic acid) based bioactive composites for biomedical scaffold application. **EXPRESS Polymer Letters**, v. 7, n.7, p. 767–777, 2013.

GUIMARD, N.K; GOMEZ, N. SCHMIDT. C.E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Process in polymer Science**, v.32. n.8,p. 876-921.

HARADA, Júlio; Ueki, Marcelo M. **Injeção de termoplásticos: produtividade com qualidade**. São Paulo: Artliber Editora, 2012.

HARADA, Júlio. **Moldes para injeção de termoplásticos: Projetos e Princípios Básicos**. São Paulo: Artliber, 2004. 310 p.

Huntrakul, K. et al. Effects of pea protein on properties of cassava starch edible films produced by blown-film extrusion for oil packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, 24, 100480, 2020.

Imani, A.; Ghadim, M.; Farzi, G.; Synthesis of PPy–silver nanocomposites via in situ oxidative polymerization. **Journal of Nanostructure in Chemistry** 2014, 4, 101. [Crossref]

J. F. SHACKELFORD. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 5ª ed. New Jersey, 2000.

JAFARI, A.; AMINI, A. Lactic acid gas sensor based on polypyrrole thin film. **Materials Letters**, v. 236, p. 175-178, 2019.

Jeon, B., Kim, H. K., Cha, S. W., Lee, S. J., Han, M., Lee, K. S., Microcellular foam processing of biodegradable polymers — review, **International Journal Of Precision Engineering And Manufacturing**, 14 (4), 679-690, 2013.

JONES, A R.; BEEN, G. P. **The Chemistry of Pyrrole**. London: **Organic Chemistry**, Academi Oress, 1977.

JORGENSEN, J.H. & FERRERO, M.J. Antimicrobial susceptibility testing: general principles and contemporary practices. **Clin. Infect. Dis.**, 26: 973-80, 1998.

KAMARUZZAMAN, N. F.; FIRDESSA, R. GOOD, L. Bactericidal effects os polyhexamethylene biguanide against intracellular Staphylococcus aureus EMRSA-15 and USA 300. **Journal of Atimicrobial Chemotherapy**, p. dkv474, 2016.

KAPOOR, Garima; SAIGAL, Saurabh; ELONGAVAN, Ashok. Action and resistance mechanisms of antibiotics: A guide for clinicians. **Journal of anaesthesiology, clinical pharmacology**, v. 33, n. 3, p. 300, 2017.

Krochta, J. M., Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status and opportunities. In: GENNADIOS, A. **Protein-Based Films and Coatings**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2002.

Kyziol A, Khanb W, Sebastian V, Kyziol K. **Tackling microbial infections and increasing resistance involving formulations based on antimicrobial polymers**. Chem. Eng. J.2020; 385. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123888.

Leceta, I., Guerrero, P., La Caba, K. de, **Functional properties of chitosan-based films, Carbohydrate Polymers**, 93 (1), 339-346, 2013.

LEWANDOWSKA, K.; SIONKOWSKA, A.; GRABSKA, S. Chitosan blends containing hyaluronic acid and collagen . **Compatibility behaviour. Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 879–884, 2015.

LIMA, L.T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). Progress in **Polymer Science**, v. 33, p. 820–852, 2008.

LIANG, W.; POON, R.; ZHITOMIRSKY, I. Zn-doped FeOOH-polypyrrole electrodes for supercapacitors. **Materials Letters**, v. 255, p. 126542, 2019.

LIU, Z.; CAO, J. Fabrication of superhydrophobic wood surface with a silica/silicone oil complex emulsion. **Wood Research**, v. 63, n. 2, p. 353–364, 2018.

LIU, H.; SONG, W.; CHEN, F.; GUO, L.; ZHANG, J. **Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends. Macromolecules**, v .44, n.6, 2011.

L. H. SPERLING. **Introduction to Physical Polymer Science**. Jonh Wiley Sons, 1986.

LLANA-RUIZ-CABELLO, M. et al. Development of PLA films containing oregano essential oil (*Origanum vulgare* L. *virens*) intended for use in food packaging. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 33, n. 8, p. 1374–1386, 2016.

Lloyd M. Robeson **Polymer Blends – A Comprehensive Review**; Carl Hanser Verlag: Munique, 2007.

MACDIARMID, A. G. “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers. **Current Applied Physics**, v. 1, n. 4-5, p. 269-279, 2001.

Majeed, Z., Mushtaq, M., Ajab, Z., Guan, Q., Mahnashi, M. H., Alqahtani, Y. S., & Ahmad, B. (2020). Rosin maleic anhydride adduct antibacterial activity against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. **Polímeros**, 30(2), e2020022. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.03820>.

MALINUSKAS, A., **Polymer** 42 (2001),3957.

Mandu, M. A. L. G. M. R., Costa, L. D. C., Tiosso, R. B., Grasso, R. P., & Calderari, M. R. D. C. M. (2019). Evaluation of antimicrobial action of silver composite microspheres based on styrene-divinylbenzene copolymer. **Polímeros**, 29(4), e2019052. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.00219>.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 1ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MARUTHAPANDI, Moorthy et al. Antimicrobial Activities of Conducting Polymers and Their Composites. **Macromol**, v. 2, n. 1, p. 78-99, 2022.

Medeiros, E. S., Oliveira, J. E., Consolin-Filho, N., Paterno, L. G., Mattoso, L. H. C. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 7, 62-77, 2012

MICHAELI, W. et al. **Tecnologia dos plásticos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.

MOHAN, Velram Balaji; BHATTACHARYYA, Debes. Mechanical, electrical and thermal performance of hybrid polyethylene-graphene nanoplatelets-polypyrrole composites: a comparative analysis of 3D printed and compression molded samples. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 59, n. 7, p. 780-796, 2020.

MINISY, I. M. et al. Cationic dyes as morphology-guiding agents for one-dimensional polypyrrole with improved conductivity. **Polymer**, v. 174, p. 11-17, 2019.

MORONES, J.R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v.16, n 10, p.2346, 2005. ISSN 0957-4484.

MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Síntese, Caracterização e Degradação "in vitro" de Poli(L-ácido láctico). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 16: 7 p. 2006.

National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS). **Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests**. Approved standards M7-A5. Wayne, PA, 2000.

NAUTIYAL, A. et al. High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 922–930, 2018.

OGUNSONA, E. O. et al. Engineered nanomaterials for antimicrobial applications: **A review Applied Materials Today Elsevier**.

OLIVEIRA, Adhimar Flávio et al. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto com resíduo de pneu e Metacaulim e investigação da sua microestrutura. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 7, p. e18011729826-e18011729826, 2022.

Omastová, M.; Bober, P.; Morávková, Z.; Peřinka, N.; Kaplanová, M.; Syrový, T.; Hromádková, J.; Trchová, M.; Stejskal, J.; Towards conducting inks: Polypyrrole–silver colloids. **Electrochimica Acta** 2014, 122, 296. [Crossref]

Ong, C. K., Ray, S., Cooney, R. P., Edmonds, N. R., & Easteal, A. J. Preparation and characterization of composites of polyethylene with polypyrrole- coated wollastonite. **Journal of applied polymer science**, v. 110, n. 1, p. 632-640, 2008.

OUCHEN, F. et al. Modified processing techniques of a DNA biopolymer for enhanced performance in photonics applications. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 15, Oct 8 2012.

PALACIO, J., OROZCO, V.H., LÓPEZ, B.L., Effect of the Molecular Weight on the Physicochemical Properties of Poly(lactic acid) Nanoparticles and on the Amount of Ovalbumin Adsorption. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v 22, n 12, p.2308, 2011.

Paul, D. R., Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites, **Polymer**, 49, 3187-3204, 2008.

PENG, H.; ZHANG, L.; SOELLER, C.; TRAVAS-SEJIDIC, J.; Conducting polymers for electrochemical DNA sensing. **Biomaterials**. V. 30, 2132, 2009.

PEREIRA, Renato Brisigueli; MORALES, Ana Rita. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros**, v. 24, p. 198-202, 2014.

PRAKASH, C. G. J.; RAJ, C. C.; PRASANTH, R. Fabrication of zero contact angle ultra-super hydrophilic surfaces. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 496, p. 300–310, 2017.

PRON, A. **Mössbauer spectroscopy studies of select conducting polypyrroles**. L. Chem. Phys. v 83, n 11, p 5923, 1985.

RABEK, J. F. et al. **Polymerization of pyrrole by photoinitiators**. Polymer, v 33, p 4838- 4844, 1992.

RAMIREZ, Diego Omar Sanchez et al. Antibacterial properties of polypyrrole-treated fabrics by ultrasound deposition. **Materials Science and Engineering: C**, v. 102, p. 164-170, 2019.

Randles, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. **Discussions of the Faraday Society** 1947, 1, 11.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**. Hanser Publishers 5th edition, Munich, 2013.

RIBEIRO, Josimar. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Uma ferramenta nas investigações eletroquímicas. **Revista Virtual de Química, Vitória**, v. 12, n. 6, p. 1-16, 2020.

RIBEIRO, A. S. **Síntese de Tiofenos Substituídos e Eletrodeposição de Filmes poliméricos para Aplicação em Dispositivos Eletrocrômicos**. São Paulo, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, 93, p. 561-584, 2007.

ROCCO, M. L. M.; ARANTES, C. DA CRUZ, A. G. B.; ROCCO, A. M. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. **Química Nova**, Vol. 31, p. 61, 2008.

SACCHELLI, Carlos Maurício. CARDOSO, Christian Allan. **Análise da Simulação de Refrigeração no Processo de Injeção de Termoplásticos**. 8 Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica. Cuzco, 2007.

SANCHEZ RAMIREZ, D. O. et al. Antibacterial properties of polypyrrole-treated fabrics by ultrasound deposition. **Materials Science and Engineering C**, v. 102, n. October 2018, p. 164–170, 2019.

SCAFFARO, R. et al. Antimicrobial additives for poly(lactic acid) materials and their applications: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 102, n. 18, p. 7739–7756, 2018.

SESHADRI, D. T. ; BHAT, N.V. Synthesis and properties of cotton fabrics modified with polypyrrole. **Sen-I Gakkaishi**, v.61,n.4, 103-108.

SHAH, N.; UL-ISLAM,M.KHATTAK,W.A.; PARJ, J.K. Overview of bacterial cellulose composites. A multipurpose advanced material. **Carbohydrate Polymers**, v.98, 2013.

SHI, Z., ZHOU, H., QING, X., DAI, T., & LU, Y. Facile fabrication and characterization of poly (tetrafluoroethylene) polypyrrole/nano-silver composite membranes with conducting and antibacterial property. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 17, p. 6359-6365, 2012.

Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 124, 578-80, 1977.

SIEDENBIEDEL,F.;TILLER,J.C. Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: Overview and functional principles. **Polymers**, v.4,n.1,p,46,2012.

SILVA JÚNIOR, Fernando Antonio Gomes da et al. Antibacterial activity of polypyrrole-based nanocomposites: a mini-review. **Polímeros**, v. 30, 2021.

Silva, I. D. D. L., Oliveira, F. S. M. D., Andrade, M. F. D., Brito, A. M. S. S., Hallwass, F., & Vinhas, G. M. Avaliação das potencialidades dos extratos vegetais de jurema preta (*Mimosa tenuiflora*) e cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) para uso em embalagens ativas antimicrobianas e antioxidantes. *Matéria* (Rio de Janeiro). **SciELO**, v. 26. 2021.

Silva, C. F., Oliveira, F. S. M., Caetano, V. F., Vinhas, G. M., & Cardoso, S. A. (2018). Orange essential oil as antimicrobial additives in poly(vinyl chloride) films. **Polímeros**, 28(4), 332- 338. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.16216>.

Silva Junior F.A.G., Queiroz J.C., Macedo E.R., Fernandes A.W.C., Freire N.B., Costa M.M. & Oliveira H.P. 2016. Antibacterial behavior of polypyrrole: the influence of morphology and additives incorporation. **Materials Sci. Eng. C** 62:317- 322.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6a ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. 3a ed.[S.I.]: CRC Press, 2007.

S. MALCOLM. **Polymer Chemistry: An Introduction**. 3^a ed. New York, 1999.

SOLEIMANI, M. GHORBANI, M. SALAHI, S. Antibacterial Activity of Polypyrrole-Chitosan Nanocomposite: Mechanism of Action. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.12, n.3, 2016.

Souza, V. G. L. et al. Chitosan Composites in Packaging Industry—Current Trends and Future Challenges. **Polymers**, 12 (2), 417, 2020.

SOUTO, Juliane Pena et al. Poluição fecal da água: microorganismos indicadores. In: **VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**. 2015.

Srinivasa, P.C., Ramesh, M. N., Tharanathan, R. N., **Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films**, Food Hydrocolloids, 21 (7), 1113-1122, 2007.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2004.

SUN, D. (Ed.). **Infrared Spectroscopy: For Food Quality Analysis and Control**. Academic Press, 2009.

SUNILKUMAR, A. et al. Polypyrrole-Tantalum disulfide composite: An efficient material for fabrication of room temperature operable humidity sensor. Sensors and Actuators A: **Physical**, v. 298, p. 111593, 2019b.

Thakur, V. K., Kessler, M. R., Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. **Polymer**, 69, 369-383, 2015.

TABACIAROVÁ, J. et al. Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 392-401, 2015.

TAYLOR, M.; MCCOLLISTER, B.; PARK, D. Highly bactericidal polyurethane Effective against Both Normal and Drug- Resistant Bacteria: Potencial Use as an Air Filter Coating. **Applied Biochemistry and Biotechnonology**, v. 178, .5, p.

TENGGU-ROZAINA, T.M.; BIRCH, E.J.; Thermal Analysis for Lipid Decomposition by DSC and TGA. **Encyclopedia of food chemistry**, v.2, 345-352, 2019.

THAKKER, M.; JOSHI, R.; SHAH, D. O.; SHUKLA, P. Validation of Low Cost Solid Liquid Contact Angle Instrument Using Drop Shape Image Processing Suitable For Surface Property Measurement. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 3, n. 3, p. 877–881, 2013.

TKACH, V. V., Kushnir, M. V., Ivanushko, Y. G., Romaniv, L. V., de Oliveira, S. C., Ahafonova, O. V., ... & Yagodynets, P. I.I. O estudo teórico do desempenho dos polímeros condutores dos corantes azoicos na detecção eletroquímica de indigo-carmim. **Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas**, v. 49, n. 3, p. 699-709, 2020.

VALLE, M. D.; SOTO, G. M.; CANALES, L. I.; DÍAZ, F. R. **First application of electrosynthesized polyterthiophene to organic solar cells**. e-Polymers, V. 60, 2008.

VARESANO, A., VINEIS, C., TONETTI, C., MAZZUCHETTI, G., & BOBBA, V. Antibacterial property on Gram- positive bacteria of polypyrrole- coated fabrics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 12, 2015.

Varesano A., Vineis C., Aluigi A., Rombaldoni F., Tonetti C. & Mazzuchetti G. 2013. Antibacterial efficacy of polypyrrole in textile applications. **Fibers and Polymers** 14(1):36-42

VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, n. 5, p.443, 1997.

WANG, J.; HUI, N. Electrochemical functionalization of polypyrrole nanowires for the development of ultrasensitive biosensors for detecting microRNA. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 281, p. 478-485, 2019.

Wang, K. H., Choi, M.H., Koo, C.M., Choi, Y. S., Chung, I. J. Synthesis and characterization Of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, 42, 9819-9826, 2001

WEI, Y.; TIAN, J.; YANG, D. A new method for polymerization of pyrrole and derivatives. **Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications**, v.12, n. 11, p.617-623, 1991.

Wong J.Y., Langer R. & Ingber D.E. 1994. Electrically conducting polymers can noninvasively control the shape and growth of mammalian cells. **Proc. Natl Acad. Sci.** 91(8):3201-3204. .

XUE, Y. VIAO, H.; ZHANG, Y. Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium slts. **International journal of molecular sciences**, v.16, 2015.

Yuqi, Y.; Asiri, A. M.; Du, D.; Lin, Y.; Acetylcholinesterase biosensor based on a gold nanoparticle–polypyrrole–reduced graphene oxide nanocomposite modified electrode for the amperometric detection of organophosphorus pesticides. **The Analyst** 2014, 139, 3055. [Crossref]

Zengwen, C. et al. Structuring poly (lactic acid) film with excellent tensile toughness through extrusion blow molding. **Polymer**, 187, 122091, 2020.

Zhang L, Ning C, Zhou T, Liu X, Yeung KWK, Zhang T, Xu Z, Wang X, Wu S, Chu PK. Polymeric Nanoarchitectures on Ti-Based Implants for Antibacterial Applications. **ACS Appl Mater Interfaces**. 2014; 6 (20): 17323–17345.

ZHOU, Q. et al. Assembling polypyrrole coated sepiolite fiber as efficient particle adsorbent for chromium (VI) removal with the feature of convenient recycling. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 307-317, 2018.